



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***«ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ
ΣΕ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ»***

Του Προπτυχιακού Φοιτητή

Δημόπουλου Νικολάου

Επιβλέπων

Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:**«Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε αναερόβιο αντιδραστήρα δύο φάσεων»****ΦΟΙΤΗΤΗΣ:****Δημόπουλος Νικόλαος****ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:****Λυμπεράτος Γεράσιμος****ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ:****2015-16****Σύνοψη**

Το χρώμιο είναι μεταλλικό στοιχείο μεγάλης βιομηχανικής σημασίας. Ανήκει στην VIb ομάδα του περιοδικού πίνακα η οποία περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης. Δεν είναι ελεύθερο στη φύση αλλά βρίσκεται ενωμένο με άλλα στοιχεία. Το χρώμιο έχει ένα εύρος αριθμών οξειδωσης από το +1 έως το +6. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σθένη +3 και +6. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί την πιο σταθερή μορφή του χρωμίου ενώ το εξασθενές συναντάται μόνο σε ιοντικές μορφές.

Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί και την πιο επικίνδυνη μορφή του χρωμίου λόγω των υψηλών επιπέδων τοξικότητας που προκαλεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Το Cr(VI) διαχέεται στην φύση ως επί το πλείστον από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία χρωμάτων, μετάλλων κ.α). Οι δραστηριότητες αυτές προκαλούν την μόλυνση υδάτων και κατ' επέκταση την βαθμιαία υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε μια μέθοδος ελάττωσης των ιόντων Cr(VI) τα οποία αποτελούν επικίνδυνο ρύπο για το υδάτινο περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή αφορά την αναγωγή των εξασθενών ιόντων του χρωμίου προς τρισθενή τα οποία είναι πιο σταθερα και λιγότερο τοξικά. Η αναγωγή των εξασθενών ιόντων του χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων στερεού υγρού μέσω αναερόβιων διεργασιών.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, λειτούργησε εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε τόσο ως αντιδραστήρας δύο φάσεων στερεού- υγρού όσο και ως αντιδραστήρας μίας φάσης.

Στο διαφασικό βιοαντιδραστήρα η στερεά φάση αποτελούνταν από Cloisite® 30B. Ο διαφασικός βιοαντιδραστήρας λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 116 ώρες και τροφοδοτήθηκε με συνθετικό απόβλητο που περιείχε είτε 850 ppm Cr(VI) είτε 1350 ppm Cr(VI).

Ο βιοαντιδραστήρας μίας υγρής φάσης λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 116 ώρες για τροφοδοσία συνθετικού αποβλήτου 1350ppm Cr(VI) και με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 83 ώρες για τροφοδοσία συνθετικού αποβλήτου 950ppm Cr(VI).

Παρακολουθούνταν καθημερινά η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) και της γλυκόζης στους αντιδραστήρες. Και στους δύο τύπους αντιδραστήρα το ποσοστό αναγωγή του Cr(VI) ήταν της τάξεως του 98.-99.9% και σε ορισμένες περιπτώσεις έφθασε το 100%.

DIPLOMATIC THESIS:

«Reduction of hexavalent chrome in two phase anaerobic bioreactor»

STUDENT:

Dimopoulos Nikolaos

SUPERVISOR:

Lyberatos Gerasimos

ACADEMIC YEAR:

2015-16

Abstract

Chromium is a metal element with many industrial uses. It is the first element of the VIb group (transition metals) of the periodic table of elements. In nature, chromium does not exist in its free form, but in most cases it is found in compounds combined with other elements. Chromium has a wide range of oxidation numbers ranging from +1 to +6. In nature only +3 and +6 are stable. Cr(III) is the most stable form of chrome while the Cr(VI) appears only in ionic forms.

Cr(VI) is the most dangerous form of chromium because it is highly toxic even in very low concentrations. Cr(VI) leaches at the environment mostly through anthropogenic activities (paint industry, metal industry etc.). These activities cause pollution of water, soil and atmosphere.

In this diploma thesis a new method of removing Cr (VI) ions was evaluated. In this method Cr(VI) removal takes place through reduction of Cr(VI) to Cr(III) using a novel two phase solid-liquid bioreactor under anaerobic conditions.

The experiments were performed in a lab scale sequential batch reactor (SBR) that operated either as a two phase solid-liquid bioreactor or as single liquid phase bioreactor.

Cloisite[®] 30B was used as the solid phase in the two phase bioreactor. The hydraulic residence time of the two phase bioreactor was 116 hours and it was fed with synthetic wastewater containing either 850 or 1350 ppm Cr(VI).

The hydraulic residence time of the single liquid phase bioreactor was 116 hours for the treatment of synthetic wastewater containing 1350 ppm Cr(VI) and 83 hours for the treatment of synthetic wastewater containing 950 ppm Cr(VI).

The removal of Cr(VI) and glucose in the bioreactors was monitored in a daily base. In every conditions the percentage of Cr(VI) removal by the abovementioned bioreactors was 98.1-99.9% and even 100% removal of Cr(VI) was achieved.

Πίνακας περιεχομένων

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1	Γενικά στοιχεία	5
1.2	Φυσικές Ιδιότητες	5
1.3	Χημικές Ιδιότητες	5
1.4	Χρήσεις Χρωμίου	6
1.5	Περιβάλλον και χρώμιο.....	7
1.5.1	Χρώμιο στο νερό	7
1.5.2	Χρώμιο στο έδαφος.....	9
1.5.3	Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα.	10
1.6	Ανθρωπογενείς πηγές Cr στο περιβάλλον	11
1.7	Χρώμιο και άνθρωπος.....	12
1.8	Μηχανισμοί τοξικότητας χρωμίου	13
2.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	14
2.1	Χρωματομετρική μέθοδος	14
2.2	Ιοντική χρωματογραφία (IC)	15
2.3	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	15
2.4	Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος	16
3.	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ	17
3.1	Τεχνολογίες μείωσης τοξικότητας του χρωμίου	17
3.1.1	Χημική αναγωγή.....	17
3.1.2	Βιολογική αναγωγή	17
3.2	Τεχνολογίες απομάκρυνσης.....	18
3.2.1	Ιοντοεναλλαγή.....	18
3.2.2	Προσρόφηση	18
3.2.3	Μεμβράνες διήθησης.....	20
3.2.4	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	20
3.3	Τεχνολογίες περιορισμού.	22
3.3.1	Τεχνολογία φραγμάτων	22
3.3.2	Υαλοποίηση	23
3.3.3	Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση	23
4.	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ	24
4.1	Εισαγωγή	24

4.2	Βιολογική επεξεργασία	24
4.2.1	Μικροβιακή αναγωγή	24
4.2.2	Βιοσυσσώρευση Cr(VI).....	27
4.2.3	Βιορόφηση Cr(VI)	28
4.3	Διφασικά συστήματα βιοτεχνολογικής απομάκρυνσης τοξικών ενώσεων.....	29
4.3.1	Διφασικοί βιοαντιδραστήρες δύο υγρών φάσεων	29
4.3.2	Διφασικοί βιοαντιδραστήρες στερεής-υγρής φάσης	31
4.3.3	Άλλες εφαρμογές των TRPBs.....	32
4.3.3.1	Απορρύπανση αέριων παροχών	32
4.3.3.2	Απορρύπανση στερεών αποβλήτων-εδαφών.....	33
4.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναγωγή του Εξασθενούς χρωμίου	33
4.4.1	Redox (Οξειδοαναγωγή).....	33
4.4.2	Πρότυπα Ηλεκτροδιακά Δυναμικά (Δυναμικό Αναγωγής)	34
4.4.3	Σχέση Redox-pH.....	35
4.4.4	Όρια του pH και δυναμικού αναγωγής (E_h) στο περιβάλλον.....	35
5	ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	36
5.1	Πόσιμο νερό	36
5.2	Βιομηχανικά απόβλητα.....	36
5.3	Περίπτωση του ποταμού Ασωπού	36
6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
6.1	Όργανα και Αντιδραστήρια	38
6.2	Συνθετικό λύμα	39
6.3	Προέλευση μικροοργανισμών	39
6.4	Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας.....	39
6.4.1	Παρασκευή διαλυμάτων Cr(VI).....	39
6.4.2	Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cr(VI)	39
6.4.3	Προσδιορισμός συγκέντρωσης αναγωγικών σακχάρων- γλυκόζης	40
6.5	Προκαταρκτικά πειράματα	41
6.5.1	Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα	41
6.5.2	Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση αναγωγικών οξέων.....	42
6.6	Πειραματική διαδικασία	43
6.6.1	Εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR) για την αναγωγή Cr(VI)	43
7.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	46

7.1	Λειτουργία του διφασικού βιοαντιδραστήρα.	46
7.1.1	Συνθετικό απόβλητο Υmed με 850ppm Cr(VI)	46
7.1.2	Συνθετικό απόβλητο Υmed με 1350ppm Cr(VI)	48
7.1.3	Υmax με 1350ppm Cr(VI)	50
7.2	Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης	55
7.2.1	Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με υδραυλικό χρόνο παραμονής 116 ώρες	55
7.2.2	Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με υδραυλικό χρόνο παραμονής 83 ώρες	57
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.	60
8.1	Συμπεράσματα	60
8.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	61
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	62

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά στοιχεία

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1979 από τον Louis-Nicholas Vaquelin στη Γαλλία. Οι αναλύσεις του ορυκτού κροκοΐτης ($PbCrO_4$) τον 18ο αιώνα έδειξαν ότι περιέχει αρκετό μόλυβδο, αλλά και ένα άλλο συστατικό, το οποίο αναγνωρίστηκε ως οξείδιο του χρωμίου. Το συστατικό αυτό ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα με αναγωγή με άνθρακα. Ο Vaquelin, αναλύοντας ένα σμαράγδι από το Περού, κατάλαβε πως το πράσινο χρώμα του σμαραγδιού οφειλόταν στην παρουσία αυτού του νέου στοιχείου. Το χρώμιο πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη “χρώμα”, λόγω των ιδιαίτερων χρωματισμών που έχουν οι ενώσεις του.(1),(2)

1.2 Φυσικές Ιδιότητες

Το χρώμιο (Cr) έχει ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στην VIb ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Το κόκκινο χρώμα του ρουμπινιού ή το πράσινο χρώμα του σμαραγδιού οφείλεται στην παρουσία μικρής ποσότητας χρωμίου. Το χρώμιο δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως για παράδειγμα το οξυγόνο. Είναι το 21^ο σε σειρά αφθονίας στοιχείο του στερεού φλοιού της γης σε ποσοστό περίπου 0,02%. Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις κυριότερες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου(1),(2):

Σύμβολο	Cr
Ατομικός Αριθμός	24
Ατομικό Βάρος	51,996
Ομάδα	VIb (6)
Περίοδος	4
Τομέας	D
Ηλεκτρονιακή δομή	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ ή (Ar) $3d^5 4s^1$
Κύρια σθένη	+2, +3, +6
Σημείο τήξης	1,907° C
Σημείο ζέσης	2,671° C
Πυκνότητα	7,19 gr/cm ³ (20° C, 1 atm)
Θερμότητα τήξης	21 KJ/ mole
Θερμότητα εξάτμισης	339,5kJ/mole
Ειδική θερμοχωρητικότητα	23,35 J/mole·K (25° C)

Πίνακας 1

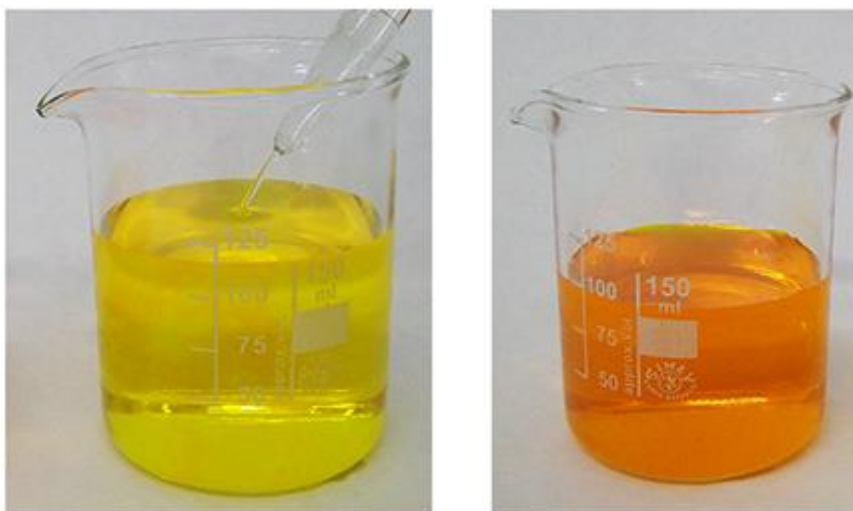
1.3 Χημικές Ιδιότητες

Το χρώμιο εμφανίζεται στις ενώσεις του κυρίως με τους αριθμούς οξείδωσης +2, +3 και +6, ενώ στις λιγότερο γνωστές και σταθερές ενώσεις εμφανίζεται με αριθμό οξείδωσης +1, +4, και +5. Στη φύση μόνο τρεις αριθμοί οξείδωσης συναντιόνται:

- ❖ Το μεταλλικό χρώμιο Cr(0), που συναντάται σπάνια
- ❖ Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), που αποτελεί τη σταθερότερη μορφή

- ❖ Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), που απαντάται κυρίως σε ιοντικές μορφές CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως CrO_3 . Αυτό είναι όξινο οξείδιο ή όξινος ανυδρίτης χρωμικού οξέος. Στο νερό σχηματίζει χρωμικό οξύ, ενώ όταν αντιδρά με βάση σχηματίζει χρωμικά και διχρωμικά άλατα. Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (πχ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (πχ. AgCrO_4). Τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, του Mg και του Ca είναι ευδιάλυτα στο νερό. Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Τα χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} με οξύνιση μετατρέπονται σε διχρωμικά ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και αντίστροφα. Η ισορροπία χρωμικών-διχρωμικών ιόντων είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr(VI) (Εικόνα 1). Τα διχρωμικά ιόντα είναι σχετικά ισχυρά οξειδωτικά σε όξινα διαλύματα και παρέχουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες και οργανικές ενώσεις (πχ. Οξείδωση ακετόνης προς ακεταλδεύδη). Επομένως το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα, κατά την οποία παράγεται έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$. Η τελευταία ένωση διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση σχηματισμού $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα.(3)



Εικόνα 1. Ισορροπία χρωμικών και διχρωμικών ιόντων. Αριστερά εμφανίζεται διάλυμα χρωμικών ιόντων και δεξιά διάλυμα διχρωμικών ιόντων έπειτα από προσθήκη H^+ .

1.4 Χρήσεις Χρωμίου

Οι κυριότερες εφαρμογές και χρήσεις του μεταλλικού στοιχείου παρατίθενται παρακάτω:

- ❖ Η πιο σημαντική εφαρμογή του είναι η εισαγωγή του στην σύνθεση διαφορετικών κραμάτων, κυρίως του σιδήρου, στα οποία προσδίδει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Τα κυριότερα κράματα που συναντάται το χρώμιο είναι οι χάλυβες.(4)

- ❖ Συνήθης χρήση του χρωμίου είναι οι επιχρωμιώσεις. Αυτές εφαρμόζονται για λειτουργικούς και διακοσμητικούς σκοπούς. Στην πρώτη περίπτωση, το χρώμιο δημιουργεί προστατευτικές επικαλύψεις που προσδίδουν στα αντικείμενα κατά πρώτον υψηλή αντοχή στη διάβρωση και στην οξειδωση από χημικά αντιδραστήρια και από τον αέρα και κατά δεύτερον αντίσταση στη φθορά και υψηλή σκληρότητα.(5)
- ❖ Ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου και συγκεκριμένα για την παραγωγή χρωμιωμένου αρσενικού χαλκού.(5)
- ❖ Άλλη μια εφαρμογή του συναντάται στη βυρσοδεψία. Η συνδυαστική χρήση του με έναν παράγοντα συγκάλυψης προσδίδει στο δέρμα ανθεκτικότητα στο νερό και ελαστικότητα.(5)
- ❖ Μια ακόμη σημαντική εφαρμογή του είναι και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το χρώμιο σε μορφή μιγμάτων χρωμίτη και μαγνησίτη χρησιμοποιείται για την κατασκευή υψικαμίνων, τσιμέντο κλιβάνων, καλουπιών για ψήσιμο τούβλων κ.α.(6)
- ❖ Τέλος ενώσεις χρωμίου βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές ως χρωστικές ύλες σε υφάσματα, ως καταλύτες στην παραγωγή χρωμικών αλάτων κ.α.. Γενικά σύμφωνα με την οδηγία 2002/95/EC υπάρχει μια τάση μείωσης της χρήσης των χημικών ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου με σκοπό τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.(6)

1.5 Περιβάλλον και χρώμιο

1.5.1 Χρώμιο στο νερό

Στα φυσικά νερά το εύρος του χρωμίου είναι μεγάλο. Η μέση τιμή σε καθαρό πόσιμο και αλμυρό νερό, χωρίς ρύπανση, είναι χαμηλότερη από 50nmole/L. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί φυσικές συγκεντρώσεις των 4 μmole/L. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου χρωμίου συνήθως συσχετίζονται με ιδιαίτερα διαλυτά είδη χρωμίου.

Τύπος υδάτινου περιβάλλοντος	Συγκέντρωση χρωμίου (μmole/L)	
	Τυπική	Εύρος
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 2 Πίνακας διαλυμένου χρωμίου σε φυσικά νερά (7)

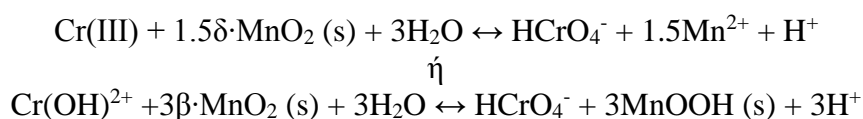
Η κατανομή των χημικών ειδών Cr(III) και Cr(VI) καθορίζεται από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Για την παρουσία αυτών των αντιδράσεων απαιτείται ένα αναγωγικό μέσο. Στα φυσικά υδατικά περιβάλλοντα τα κυριότερα ζεύγη οξειδοαναγωγής είναι: $H_2O/O_2(aq)$, $Mn(II)/Mn(IV)$, NO_2/NO_3 , $Fe(II)/Fe(III)$, S^{2-}/SO_4^{2-} και CH_4/CO_2

Το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). Ωστόσο ο ρυθμός αυτής της οξειδωτικής δράσης είναι πολύ αργός σε συνθήκη θερμοκρασία περιβάλλοντος, επιτρέποντας στο τρισθενές χρώμιο να συμμετέχει σε ταυτόχρονες και ταχύτερες αντιδράσεις (ροφήσεις ή καθιζήσεις). Συνεπώς η οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) είναι σαν να μην πραγματοποιείται. Σε υδάτινο περιβάλλον τα οξειδία του μαγγανίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI)..

Η οξειδωτική δράση προς σχηματισμό Cr(VI) γίνεται σε τρία βήματα:

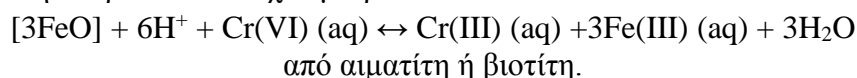
1. Απορρόφηση του Cr(III) από το Mn(IV).
2. Οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) με οξειδωτικό Mn(IV)
3. Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης, Cr(VI) και Mn(II).

Η θεωρητική στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι:



Ο ρυθμός της αντίδρασης του Cr(III) καθορίζεται από την ποσότητα και την ελεύθερη επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου. Αρχικά είναι γρήγορη, αλλά ο ρυθμός της μειώνεται σταδιακά, χωρίς ποτέ να οδηγεί σε πλήρη μετατροπή. Επιπλέον, το αντιδρών Mn(VI) πιθανόν να μην είναι πλήρως διαθέσιμο στο Cr(III).(7)

Αντίθετα η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαλυμένων σουλφιδίων που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα ή από την αποσύνθεση οργανικού υλικού. Η αναγωγή αυτή είναι ιδιαίτερα γρήγορη στην αρχή, αλλά ολοκληρώνεται μετά από μια μέρα. Η αποσάθρωση ορυκτών που περιέχουν Fe(II) (βιοτίτης, αιματίτης κ.α) και κάποια βιομηχανικά απόβλητα ευθύνονται για την διαλυτοποίηση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου στο νερό. Τα ιόντα αυτά εμπλέκονται στην αντίδραση αναγωγής του Cr(VI). Η αντίδραση αναγωγής ακολουθεί την παρακάτω στοιχειομετρία:



Η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να γίνει μέσω οργανικών μορίων, όπως αμινοξέα, χουμικά ή φουλβικά οξέα, αλλά και H₂O₂. Η παραπάνω αντίδραση αναγωγής ευνοείται υπό όξινες συνθήκες, αλλά είναι πιο αργή από την οξείδωση του Cr(III).(7)

Η διαλυτότητα και οι ιδιότητες του χρωμίου 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 Cr(III) δεν εμφανίζει έντονη κινητικότητα στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον και σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH εύκολα καταβυθίζεται με αποτέλεσμα μόνο μικρές

συγκεντρώσεις του παραμένουν υπό διάλυση. Αντίστοιχα 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 $\mu\text{mole/L}$ και η κινητικότητα του αυξάνει. Η καταβύθιση και η απορρόφηση του χρωμίου μπορεί να εμποδιστούν από τη συνύπαρξη του με άλλες διαλυτές ενώσεις, όπως οργανικό υλικό, προκαλώντας σοβαρή ρύπανση. Τέλος το Cr(III) διαλυτοποιείται με επιφανειακή οξειδωση παρουσία στερεού MnO_2 .

Δύο είναι οι μηχανισμοί που καθορίζουν την εξάπλωση του Cr(VI) στο περιβάλλον. Ο ένας αφορά την ικανότητα αναγωγής του σε Cr(III) (που γρήγορα καταβυθίζεται ή απορροφάται) και ο δεύτερος την ικανότητα απορρόφησης του σε φυσικά προσροφητικά υλικά.

Σε περιβάλλοντα πλούσια σε Fe(II) και οργανική ύλη, η αναγωγή επικρατεί, οπότε η συγκέντρωση του χρωμίου εξαρτάται από τη διαλυτότητα του τρισθενούς ιόντος. Στις περιπτώσεις αυτές, το Cr(VI) δε διαχέεται σημαντικά στο περιβάλλον και οι συνολικές συγκεντρώσεις του παραμένουν χαμηλές και κάτω από το όριο που ορίζεται για το πόσιμο νερό. Αντίθετα, σε εδάφη και ιζήματα με υψηλή συγκέντρωση οξειδίων Fe και Mn, σε αργιλικά ορυκτά και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, το Cr(VI) δεν ανάγεται σε Cr(III) και η εξάπλωση του ελέγχεται αποκλειστικά και μόνο από μηχανισμούς απορρόφησης. Στην περίπτωση ύπαρξης ανταγωνιστικών ανιόντων που δεν ευνοούν την απορρόφηση που συμβαίνει σε αλκαλικές και ελαφρώς όξινες ή υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) αναμένεται υψηλή κινητικότητα του Cr(VI) στο υδάτινο περιβάλλον και το Cr(VI) μπορεί να μετακινηθεί διαμέσου εδαφών και ιζημάτων.(7)

1.5.2 Χρώμιο στο έδαφος

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 αμμώδη ιζήματα εμφανίζουν τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χρώμιο. Αντίθετα οι σχιστόλιθοι, το αιωρούμενο υλικό και τα εδάφη των ποταμών, συνήθως, εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες. Ωστόσο υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου εμφανίζονται σε κοκκώδη εδάφη και ιζήματα.

Τύπος εδάφους	Συγκέντρωση χρωμίου ($\mu\text{mole/gr}$)	
	Τυπική	Εύρος
Λιθόσφαιρα	2,4	1,5-3,8
Γρανίτης	0,4	0,02-0,5
Σχιστόλιθος	0,7	0,2-1,9
Ανθρακικά πετρώματα	0,2	0,02-0,3
Παράκτια αιωρούμενα σωματίδια	-	0,01-0,21
Πηλός μεγάλου θαλασσίου βάρους	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 3. Συγκέντρωση χρωμίου σε φυσικά εδάφη (7)

Η κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη είναι η αποσάθρωση πετρωμάτων. Η μέση συγκέντρωση του στοιχείου καλύπτει το εύρος 0,02-58 $\mu\text{mole/gr}$. Τοπική αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου οφείλεται σε ξηρή απόθεση ή κατακρήμνιση από την ατμόσφαιρα, αλλά και στην απόρριψη αποβλήτων και ιλύος που περιέχουν χρώμιο. Στα εδάφη το Cr εμφανίζεται ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ή $\text{Cr}(\text{III})$ σε στερεά υλικά, που εμποδίζουν την έκπλυση του από τα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του 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 δυο αυτά είδη απορροφούνται εύκολα από τα 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 δραστηριότητά 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 στα εδάφη και την οξειδωσή του σε εξασθενές.

Σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά εδάφη, το $\text{Cr}(\text{VI})$ συναντάται ως διαλυτό, (π.χ Na_2CrO_4) αλλά και ως μετρίως διαλυτό (πχ. 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 $\text{FeO}(\text{OH})$ (γκαιτίτης), από αργιλικά οξείδια και από άλλα στερεά κolloειδή. Η πρωτονιωμένη μορφή HCrO_4^- απαντάται σε πιο όξινα εδάφη.

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μετατρέπουν αμφίδρομα το $\text{Cr}(\text{III})$ σε $\text{Cr}(\text{VI})$. Η αναγωγή του $\text{Cr}(\text{VI})$ στο σταθερότερο τρισθενές χρώμιο καλείται «αποχρωμικοποίηση» (dechromification). (8),(9)

1.5.3 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα.

Το ατμοσφαιρικό χρώμιο προέρχεται κατά 60-70% από ανθρωπογενείς πηγές και μόνο κατά 30-40% από φυσικές διαδικασίες. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που απελευθερώνουν χρώμιο στην ατμόσφαιρα συνοψίζονται στις εξής: μεταλλεία και μεταλλουργικές βιομηχανίες, βιομηχανίες παραγωγής πυρίμαχων τούβλων, ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, καύση ορυκτών καυσίμων και παραγωγή χημικών προϊόντων χρωμίου (κυρίως χρωμικών, διχρωμικών, πηγμάτων, τριοξειδίων και χρωμικών αλάτων). Οι τσιμεντοβιομηχανίες, η θερμική παραγωγή φωσφορικού οξέος και η αποτέφρωση αποβλήτων και ιλύος είναι ανθρωπογενείς πηγές δευτερεύουσας συνεισφοράς. Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση των εδαφών και των πετρωμάτων. Άλλες πηγές, όπως αιωρούμενα σωματίδια θαλασσινού νερού και καπνός από δασικές πυρκαγιές, δε φαίνεται να έχουν σημαντική συνεισφορά.

Οι μέσες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις χρωμίου ποικίλουν από 1 ngr/m³ στις αγροτικές έως 10 ngr/m³ στις ρυπασμένες αστικές περιοχές. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού χρωμίου έχουν παρατηρηθεί στο Νότιο Πόλο (5-13 pgr/m³). Γενικά οι συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού χρωμίου εξαρτώνται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, από την εγγύτητα στις πηγές εκπομπής, από την ποσότητα Cr που απελευθερώνεται και από μετεωρολογικές παραμέτρους.

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται με τη μορφή σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τις διάφορες πηγές διαφέρουν ως προς το μέγεθος (σωματοδιακοί διάμετροι: 0,1-50 μm). Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει την ακτίνα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα. Κατά αυτόν τον τρόπο τα μικρότερα σωματίδια που προκύπτουν από την καύση του άνθρακα και από την παραγωγή τούβλων και χρωμικών (σωματοδιακή διάμετρος < 1 μm) μεταναστεύουν σε μεγάλες αποστάσεις. Από την άλλη, το χρώμιο σε μορφή μεγάλων σωματιδίων εναποτίθεται εύκολα και μεταναστεύει και σε άλλα περιβάλλοντα (υδάτινα ή με στερεό φλοιό). Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει ακόμη την επικινδυνότητα του χρωμίου, καθώς μόνο τα σωματίδια διαμέτρου 0.2-10 μm είναι αναπνεύσιμα και μπορούν να κατακρατηθούν στους πνεύμονες, αυξάνοντας την καρκινική επικινδυνότητα.

Όπως και στα άλλα περιβάλλοντα, έτσι και στην ατμόσφαιρα το χρώμιο εμφανίζεται σε δύο σταθερές οξειδωτικές μορφές, το Cr(III) και το Cr(VI). Ωστόσο, η ατμοσφαιρική χημεία του Cr καθορίζεται και από τη μορφή των σταγονιδίων ή σωματιδίων. Η ατμοσφαιρική χημεία του χρωμίου έχει πολλά κοινά σημεία με την υδατική γεωχημεία του. Η μόνη διαφορά έγκειται στο pH που είναι πιο όξινο (pH~1) για τα τυπικά αερολύματα χρωμίου, ενώ στα σύννεφα και στα σταγονίδια το pH (~5) προσεγγίζει περισσότερο τις συνθήκες των υδάτων. Σε χαμηλά pH τα συνήθη είδη του Cr(III) είναι Cr(H₂O)₆³⁺ και Cr(OH)²⁺, ενώ του Cr(VI) είναι το HCrO₄ και Cr₂O₇²⁻. Το ποσό του Cr(VI) στα σταγονίδια μειώνεται από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών με κάποια μεταλλικά ιόντα όπως Pb²⁺, Cu²⁺ και Zn²⁺. Σε σταγονίδια με υψηλότερο pH το Cr(OH)₃ καθιζάνει. Παρουσία σιδήρου σχηματίζονται υδροξειδία (Cr, Fe)(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 του Cr(VI) σε Cr(III).(8)

1.6 Ανθρωπογενείς πηγές Cr στο περιβάλλον

Οι τοπικές αυξημένες συγκεντρώσεις Cr στους υδάτινους πόρους (κυρίως στα ποτάμια) προκαλούνται από την απόρριψη αποβλήτων των μεταλλουργικών βιομηχανιών, των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, του εξευγενισμού ορυκτού χρωμίτη, των βαφείων, των πύργων ψύξης και άλλων χημικών βιομηχανιών, καθώς και από την έκπλυση στραγγισμάτων χώρων υγειονομικής ταφής. Το Cr(VI) επικρατεί κυρίως στα υγρά απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών φινιρίσματος μετάλλων, πυρίμαχων υλικών και παραγωγής ή εφαρμογής χρωστικών ουσιών. Το Cr(III) επικρατεί κυρίως στα υγρά απόβλητα των βυρσοδευείων,

βιοτεχνιών υφαντουργίας και βαφής υφασμάτων και βιομηχανιών επιμεταλλώσεων διακοσμητικού σκοπού.

Οι βιομηχανίες παρασκευής χημικών χρωμίου και οι εγκαταστάσεις εξυγениσμού 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 κ.α.(8),(10)

1.7 Χρώμιο και άνθρωπος

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο Cr(III) (απαραίτητη μορφή) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε ορισμένα εργοστάσια. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 έως 0,1 kgr, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Το Cr(III) σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο την ανθρώπινη υγεία, καθώς βοηθάει στη ρύθμιση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα αποτελώντας συστατικό του Παράγοντα Ανοχής στη Γλυκόζη (Glucose Tolerance Factor, GTF) που είναι απαραίτητος για την έκκριση ινσουλίνης. Επίσης το Cr(III) συμμετέχει στο μηχανισμό ρύθμισης του μεταβολισμού των υδατανθράκων, του λίπους και της πρωτεΐνης.

Αντίθετα το Cr(VI) αποτελεί επικίνδυνη τοξική μορφή του μεταλλικού στοιχείου με πληθώρα επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν η έκθεση είναι μεγαλύτερη από κάποια όρια. Συγκεκριμένα το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ και στα νεφρά, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού συστήματος και καρκίνο των πνευμόνων. Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος μπορούν να προκαλέσουν έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων και δερματικά έλκη. Αυτές οι επιπτώσεις εμφανίζονται σε βιομηχανικές εκθέσεις. Όμως, ακόμα και η έκθεση στο Cr(VI), μέσω διαφόρων προϊόντων, όπως η μαγιά της μύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το τσιμέντο, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες μπορεί να προκαλέσουν αλλεργική αντίδραση του δέρματος.

Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι μια από τις σοβαρότερες επιπτώσεις εισπνοής ενώσεων Cr(VI). Η υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency, EPA) τοποθετεί το Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο ισχύ τους και το ταξινομεί στην ομάδα Α. Υπάρχουν πολλοί τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στο χρώμιο. Συγκεκριμένα:

- ❖ Μέσω τροφών
- ❖ Μέσω εισπνοής επιβαρυμένου με χρώμιο αέρα
- ❖ Μέσω του δέρματος, όταν υπάρχει άμεση επαφή με ορισμένες ενώσεις του χρωμίου.
- ❖ Μέσω του πόσιμου νερού
- ❖ Μέσω της επαφής με στερεά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο

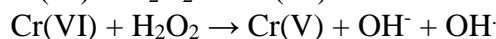
Οι ομάδες υψηλού κινδύνου εκθέσεως σε υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) είναι κυρίως εργαζόμενοι σε τυπογραφεία, σε τσιμεντοβιομηχανίες, στην παραγωγή ελαστικών, σε χαλυβουργίες, σε χυτήρια, σε βιομηχανίες χρωστικών, σε επιμεταλλωτήρια κ.α.(10)

1.8 Μηχανισμοί τοξικότητας χρωμίου

Το χρώμιο, με τη μορφή χρωμικών ιόντων, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη μέσω των φυσικών οδών μεταφοράς θεικών και φωσφορικών ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων ανάγεται σε Cr(III), αντιδρώντας με αναγωγικές ουσίες που βρίσκονται εκεί. Αντίθετα, το Cr(III) λόγω του της δυσδιαλυτότητας των περισσότερων ενώσεων του και του όγκου τους (οι περισσότερες ενώσεις έχουν οκταεδρική δομή), δεν διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη. Για το λόγο αυτό το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή χρωμίου και όχι το τρισθενές.

Εντός του κυττάρου η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος, παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα OH[·]). Οι έρευνες έδειξαν ότι τα Cr(V) και Cr(IV) που αποτελούν ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις κατά την αναγωγή του Cr(VI) και το Cr(III) που προκύπτει από την πλήρη αναγωγή του, αντιδρούν με το H₂O₂ και μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH[·] με αντιδράσεις (τύπου Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



Οι ρίζες OH[·] προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA.(3)

2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

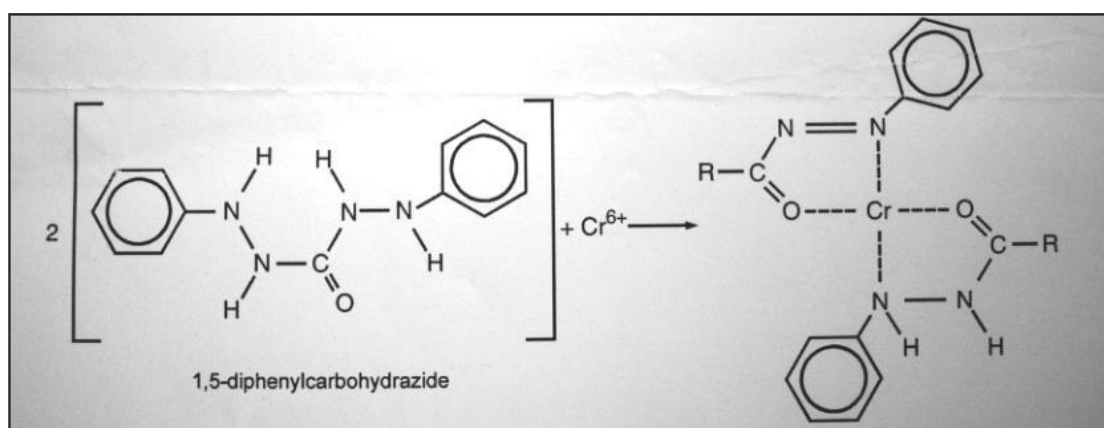
Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού του ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε νερά, υδατικά απόβλητα και άλλες υδατικές μάζες παρατίθενται παρακάτω:

2.1 Χρωματομετρική μέθοδος

Η χρωματομετρία είναι χρήσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά νερά και υγρά απόβλητα με εύρος συγκέντρωσης 100-1000 $\mu\text{g/L}$. Ορίζεται ως πρότυπη μέθοδος από το «Standard Methods», 3500-Cr B.

Το εξασθενές χρώμιο προσδιορίζεται χρωματομετρικά με αντίδραση του με 1,5-diphenylcarbazide σε όξινες συνθήκες. Παράγεται ένα βιολετί σύμπλοκο, του οποίου η απορρόφηση μετράται με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός σε μήκος κύματος 540 nm. Για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου αρχικά οξειδώνεται το Cr(III) προς Cr(VI), μέσω χώνευσης με μίγμα θειικού-νιτρικού οξέος και υπερμαγγανικού καλίου. Πριν από τη μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος απαιτείται ρύθμιση του pH σε όξινες συνθήκες με χρήση H_3PO_4 ή H_2SO_4 και προσαρμογή $\text{pH}=1\pm 0,3$, ώστε να προκύψει το βιολετί χρώμα παρουσία 1,5-diphenylcarbazide. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν πως βέλτιστο εύρος pH για την ανάπτυξη του χρώματος είναι 1,6-2,2.

Παρεμβολές στη μέθοδο μπορούν να προκύψουν παρουσία μολυβδαινίου και υδραργύρου για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 200 mg Mo ή Hg/L. Επίσης παρεμβολές προκύπτουν και για συγκεντρώσεις βαναδίου κατά 10 φορές μεγαλύτερες από αυτές του χρωμίου, ενώ και τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου προκαλούν παρεμβολές σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 mg/L και προσδίδουν κίτρινο χρώμα στο δείγμα.(11)



Εικόνα 2. Χημική ένωση εξασθενούς χρωμίου με diphenylcarbazide.

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

2.2 Ιοντική χρωματογραφία (IC)

Η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας με φωτομετρική ανίχνευση, είναι κατάλληλη για προσδιορισμό του διαλυμένου Cr(VI) 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 Cr(III). Το δείγμα εισάγεται στα υγρά έκλουσης θειούχου αμμωνίου και υδροξειδίου του αμμωνίου. Το Cr(III) του διαλύματος διαχωρίζεται από το Cr(VI) στη στήλη. Μετά τον διαχωρισμό, το Cr(VI) αντιδρά με αζίδιο που του προσδίδει χρώμα και πραγματοποιείται μέτρηση στα 530 nm. Το Cr(VI) 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.(11)

2.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Το ολικό χρώμιο μπορεί να προσδιοριστεί με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είτε με τεχνική ατομοποίησης με φλόγα (FAAS), είτε με τεχνική ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης (ETAAS).

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας το δείγμα εισάγεται στη φλόγα και ατομοποιείται. Η εκπεμπόμενη, από την πηγή, ακτινοβολία (λυχνία κοίλης καθόδου) σχάζεται από περιστρεφόμενο κατροπτικό τεμαχιστή, ώστε να διακρίνεται από τη συνεχή εκπεμπόμενη ακτινοβολία της φλόγας. Στην 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 με διθειοκαρβαμιδικής πυρρολιδίνης αμμωνίου (APDC), απομάκρυνση μετάλλου σε μέθυλο-ισοβουτυλο-κετόνη (MIBK) ακολουθούμενες από αναρρόφηση σε φλόγα αέρα-ακετυλενίου. Στη δεύτερη περίπτωση, μπορεί να γίνει προσδιορισμός χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) καθώς το MIBK απομακρύνει μόνο το Cr(VI) το οποίο συγκρατείται στην οργανική φάση που τελικά διασπείρεται μέσα στη φλόγα. Ωστόσο για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου το Cr(III) με υπερμαγγανικό κάλιο καν 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 τη κεφαλή του καυστήρα. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου μικρότερες από 50 µg/L σε νερά και υδατικά απόβλητα.(11)

Η χρήση της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) για ποσοτικό προσδιορισμό του ολικού χρωμίου, προβλέπεται και από το διεθνές πρότυπο ISO

9174:1998 με δυνατότητα προσδιορισμού 0,5-20 mg/L με την FAAS και 5-100 µg/L με την EAAS.

2.4 Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Στα πρότυπα του “Standard Methods” περιγράφεται η χρήση τόσο φασματομετρίας ατομικής εκπομπής (3120) όσο και φασματομετρίας μάζας (3125) με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος για τον προσδιορισμό ολικού χρωμίου συγκεντρώσεων της τάξης των mg/L.(11)

Οι μέθοδοι αυτοί προτείνονται και από την EPA (Environmental Protection Agency) όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

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 και 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 σε 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 ιχθών 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 4. Προτεινόμενες από την EPA αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού χρωμίου

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Οι τεχνολογίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και των φυσικών νερών για απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την οπτική γωνία από την οποία αντιμετωπίζουν το πρόβλημα. Συγκεκριμένα διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες.

3.1 Τεχνολογίες μείωσης τοξικότητας του χρωμίου.

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

3.1.1 Χημική αναγωγή

Πραγματοποιείται με χρήση δοτών ηλεκτρονίων, όπως S, Fe(II) και Fe(0). Το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III), το οποίο και καταβυθίζεται. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση της τοξικότητας του χρωμίου, δεδομένου ότι το τρισθενές χρώμιο είναι ακίνδυνη μορφή, αλλά και ταυτόχρονη απομάκρυνση του μετάλλου λόγω καταβύθισης. Η χημική αναγωγή προκύπτει και με φυσικό τρόπο στο περιβάλλον μέσω των στερεών οξειδίων και του οργανικού υλικού που υπάρχει σε αυτό.

Τεχνητά η χημική αναγωγή πραγματοποιείται με χρήση κάποιου εκ των παρακάτω: H_2S , $Na_2S_2O_4$, $NaHSO_3$, $CaHSO_3$, $FeSO_4$, CaS_5 , Fe(II), Fe(0) και $SnCl_2$. Το pH ρυθμίζεται ώστε να βελτιστοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής επιφάνειας μεταξύ των ιόντων Cr(VI) και των δοτών e^- . Αύξηση του pH συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης OH^- και τελικά αύξηση των ιζημάτων χρωμίου.

Αξίζει να σημειωθεί πως το μερικώς οξειδωμένο μεταλλικό χρώμιο επιτυγχάνεται 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 του είναι 21 φορές ταχύτερη. Τέλος η χρήση του διθειονάδου νατρίου ($Na_2S_2O_4$) απευθείας στον υδροφόρο ορίζοντα μείωσε τη συγκέντρωση CrO_4^{2-} από 900 $\mu g/L$ σε 8 $\mu g/L$.

Το κύριο μειονέκτημα της χημικής αναγωγής είναι η παραγωγή ιλύος μεγάλων συγκεντρώσεων χρωμίου, οπότε το πρόβλημα μετατίθεται στην επεξεργασία του στερεού υπολείμματος. (12)

3.1.2 Βιολογική αναγωγή

Αναπτύσσεται εκτενέστερα σε παρακάτω κεφάλαιο.

3.2 Τεχνολογίες απομάκρυνσης

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης αφορούν κυρίως την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI).

3.2.1 Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί φυσική διεργασία κατά την οποία υψηλής συγγένειας με το υλικό εναλλαγής (ρητίνη) της στήλης ιοντοεναλλαγής αντικαθιστούν ιόντα χαμηλότερης συγγένειας που είναι ήδη συνδεδεμένα με τη ρητίνη. Καθώς το νερό ρέει διαμέσου της στήλης τα διαλυμένα ιόντα χρωμίου συνδέονται με τη ρητίνη παίρνοντας τη θέση ιόντων, όπως τα Cl^- και OH^- , που ήταν προηγουμένως συνδεδεμένα στο υλικό εναλλαγής. Ως υλικά εναλλαγής χρησιμοποιούνται συνήθως τροποποιημένοι φυσικοί ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες με ισχυρά ή ασθενή ιόντα εναλλαγής. Οι ρητίνες αφού συσσωρεύσουν Cr στις περισσότερες ελεύθερες θέσεις εναλλαγής, χρειάζεται να αναγεννηθούν. Η αναγέννηση γίνεται συνήθως με χρήση NaOH και αλκαλικών διαλυμάτων.

Η ιοντοεναλλαγή είναι δυνατό να μειώσει τη συγκέντρωση Cr(VI) κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια. Τα υλικά εναλλαγής συνήθως λειτουργούν αποτελεσματικότερα σε χαμηλές τιμές pH, όπου το Cr(VI) βρίσκεται σε μορφή ιόντων HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και όχι CrO_4^{2-} . Ο λόγος ιόντων προς θέσεις εναλλαγής είναι 1:1. Όταν χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} περιέχονται στο υδατικό διάλυμα απαιτούνται δύο θέσεις εναλλαγής για κάθε ιόν χρωμίου. Η ανταγωνιστικότητα από άλλα ιόντα (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) δεν αποτελεί περιορισμό στη μέθοδο, καθώς το χρώμιο εμφανίζει την μεγαλύτερη συγγένεια με τα πολυμερικά υλικά εναλλαγής.

Η ιοντοεναλλαγή βρίσκει ευρεία εμπορική εφαρμογή για απομάκρυνση Cr από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. (12).

3.2.2 Προσρόφηση

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

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

Τα φυσικά και συνθετικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για απομάκρυνση Cr(VI) είναι: ενεργός άνθρακας, βιολογικά υλικά, ζεόλιθοι, χιτοζάνη και βιομηχανικά απόβλητα.

- Ενεργός άνθρακας: Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) μέχρι σήμερα έχει την μεγαλύτερη χρήση στην απομάκρυνση Cr από υγρά απόβλητα. Ο ενεργός άνθρακας δείχνει μια ελκυστική επιλογή, καθώς έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας, 500-1500 m²/gr, ανεπτυγμένη εσωτερική μικροσκοπική δομή και ευρύ φάσμα επιφανειακών λειτουργικών ομάδων όπως καρβοξυλομάδες. Η ενεργοποίηση του ενεργού άνθρακα συνήθως γίνεται με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία (900-1100°C). Ο ατμός διαχέεται στη μάζα του άνθρακα και δημιουργεί πορώδη δομή με πολύ μεγάλο ανάπτυγμα εσωτερικής επιφάνειας.

Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα του ο ενεργός άνθρακας κατηγοριοποιείται σε: σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC), κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), ινώδη ενεργό άνθρακα (ACF) και activated carbon clothe (ACC). Λόγω της διαφορετικής πηγής πρώτης ύλης, της διαδικασίας ενεργοποίησης και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, κάθε τύπος ενεργού άνθρακα διαθέτει διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που καθορίζουν τις εφαρμογές του. Ως μέγιστες απομακρύνσεις χρωμίου για τους διαφορετικούς τύπου ενεργού άνθρακα έχουν καταγραφεί, PAC: 390 mgCr(VI)/g σε pH=2, GAC: 53,19mgCr(VI)/g σε pH=2 και ACF: 40mgCr(VI)/g.

- Βιοπροσροφητικά υλικά: Η βιοπροσρόφηση είναι μια 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 αναγέννηση του μέσου και δυνατότητα ανάκτησης μετάλλου. Συνήθως, ως πρώτες των βιοπροσροφητικών υλικών αξιοποιούνται φλοιοί φουντουκιών και αμυγδάλων, πευκοβελόνες, ελαιοπυρήνας, πριονίδι κ.α.
- Τροποποιημένα προσροφητικά μέσα: Συχνά 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 του ενεργού άνθρακα σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια, την κατανομή μεγέθους πόρων, τον όγκο των πόρων και την παρουσία λειτουργικών ομάδων. Καθώς η ικανότητα του ενεργού άνθρακα να απομακρύνει το Cr(VI) αποδίδεται κυρίως στην συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων με τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, οι τροποποιητικές τεχνικές στοχεύουν σε αυτές τις ομάδες με όξινες, βασικές κατεργασίες και εμποτισμό 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 στη συνέχεια έχουν αρνητικές συνέπειες για την υδρόβια ζωή.

- Βιομηχανικά απόβλητα ως προσροφητικά μέσα: συχνά βιομηχανικά απόβλητα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους. Το τριοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου είναι απόβλητο των βιομηχανικών λιπασμάτων και βασικό προσροφητικό μέσο για ρυπαντές όπως φωσφορικά, αρσενικούχα και χρωμικά ιόντα στα υδάτινα συστήματα. Έχει καταγραφεί η ικανότητα του να απομακρύνει κατά μέγιστο 0,47 mg Cr(VI) σε pH=5,6. Άλλα βιομηχανικά απόβλητα με ικανότητα απορρόφησης Cr(VI) είναι η σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν χαλυβουργιών) και η ερυθρά ιλύς (παραπροϊόν βιομηχανιών αλούμινας).(12),(13),(14)

3.2.3 Μεμβράνες διήθησης

Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην επεξεργασία νερού προκειμένου να απομακρύνουν διαλυτά ιόντα από το υδάτινο μέσο, μεταξύ των οποίων και τα 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 όσμωσης (reverse osmosis, RO) (μικρότερο μέγεθος πόρων).

Με χρήση της αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνεται η μέγιστη καθαρότητα του επεξεργασμένου διαλύματος, ωστόσο η απαίτηση υψηλών πιέσεων λειτουργίας την καθιστά αντιοικονομική. Η τεχνολογία της νανοδιήθησης συγκεντρώνει ολοένα μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης είναι πολλά υποσχόμενο. Λόγω της επιφανειακής αρνητικής φόρτισης τους οι μεμβράνες αυτές απωθούν τα ιόντα χρωμίου. Η απομάκρυνση των ιόντων γίνεται αποτελεσματικότερη με αύξηση του pH. Τέλος τα ιόντα του Cr(VI) λόγω των μικρών διαστάσεων τους δεν ενδείκνυται να απομακρυνθούν με μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση, αν δεν πραγματοποιηθεί προηγουμένως επεξεργασία και συμπλοκοποίηση τους με άλλα μεγαλύτερα μόρια. (12)

3.2.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

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

- Μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης: Πρόκειται για τεχνολογία που χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση Cr(VI) από υγρά απόβλητα. Είναι χημική διεργασία με κινητήρια δύναμη ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Το υδατικό διάλυμα εκτίθεται σε ηλεκτρικό πεδίο και τα κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο, ενώ τα ανιόντα προς την άνοδο. Μεταξύ των ηλεκτροδίων υπάρχουν μεμβράνες μισές εκ των οποίων διαπερατές σε ανιόντα και οι λοιπές διαπερατές σε κατιόντα. Οι μεμβράνες αυτές δημιουργούν διαφορετικά διαμερίσματα με μεγαλύτερη και μικρότερη συγκέντρωση ιόντων. Οι κάθοδοι που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι είτε συμβατικές μεταλλικές κάθοδοι, είτε κάθοδοι μεγάλης επιφάνειας. Η

απομάκρυνση ιόντων χρωμίου αυξάνει καθώς μειώνεται το pH. Ταυτόχρονα όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει, τόσο μειώνεται ο χρόνος επεξεργασίας και οι συνολικές ενεργειακές ανάγκες.

- Ηλεκτροχημική καταβύθιση: Με χρήση ηλεκτρικού δυναμικού μπορεί να τροποποιηθεί η συμβατική μέθοδος καταβύθισης. Η διεργασία πραγματοποιείται σε ηλεκτρολυτικό κελί με δυο πλάκες σιδήρου για άνοδο και κάθοδο. Έχουν επιτευχθεί απομακρύνσεις της τάξης του 82% Cr(VI) από υγρά απόβλητα αρχικής συγκέντρωσης 2100 mg/L. (13)

Τεχνολογία	Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Προσρόφηση	Ενεργός άνθρακας	Το πιο αποδοτικό προσροφητικό με υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας, υψηλή χωρητικότητα και ρυθμό προσρόφησης, γρήγορη κινητική	Υψηλό κόστος, η απόδοση εξαρτάται από το είδος του ενεργού άνθρακα, υψηλό κόστος αναγέννησης
	Χιτοζάνη	Χαμηλό κόστος προσροφητικού, περιβαλλοντικά φιλικό, υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα, άριστες ιδιότητες διάχυσης, εύκολη αναγέννηση	Μη πορώδες υλικό, οι ροφητικές ικανότητες εξαρτώνται από την προέλευση του υλικού, απόδοση εξαρτώμενη από το pH
	Βιοπροσροφητικά	Χαμηλό κόστος, ελάχιστη παραγωγή ιλύος, εύκολη αναγέννηση, δυνατότητα για αβανάκτηση μετάλλου, μη απαίτηση για προσθήκη θρεπτικών	Απόδοση εξαρτώμενη έντονα από το pH, ευαισθησία στην παρουσία οργανικής ή ανόργανης ύλης, ανάγκη μεγάλης ποσότητας βιοπροσροφητικού
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	Υψηλό κεφάλαιο

		ιλύος, μειωμένοι χρόνοι διεργασίας, χαμηλές ενεργειακές ανάγκες	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, δυνατότητα ανάκτησης μετάλλου	Παραγωγή ιλύος

Πίνακας 5. Τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων (13)

3.3 Τεχνολογίες περιορισμού.

Οι τεχνολογίες αυτές εμποδίζουν την 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.

3.3.1 Τεχνολογία φραγμάτων

Φυσικά φράγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον περιορισμό και την «απομόνωση» ρύπων όπως το Cr(VI) κυρίως στα υπόγεια νερά. Είναι μια 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 κίνδυνος κάποιων διαρροών, χημικά τεχνητά φράγματα έχουν αναπτυχθεί ως εναλλακτικές λύσεις. Τα χημικά φράγματα είναι διαπερατά και επιτρέπουν την ροή των υπογείων νερών, περιορίζουν, όμως, την κινητικότητα του ρύπου. Κατασκευάζονται από Fe(0), Fe₂O₃, CaS, οπότε και δρουν ανάγοντας το Cr(VI) σε ακίνδυνο Cr(III). Ακόμη, συχνά για τη κατασκευή τους απαιτούνται 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.

3.3.2 Υαλοποίηση

Η υαλοποίηση είναι μέθοδος απευθείας εφαρμογής στο πεδίο ρύπανσης. Χρησιμοποιείται μια διάταξη ηλεκτροδίων στο έδαφος. Το ηλεκτρικό ρεύμα λιώνει και εγκλωβίζει τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μίγμα. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ρύπανσης που δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν διαφορετικά λόγω βάθους. Ωστόσο, το υψηλό κόστος εφαρμογής της την καθιστά μη συμφέρουσα τις περισσότερες φορές, ενώ επιπλέον μειονέκτημα αποτελεί και το εναπομείναν στερεοποιημένο υαλώδες υλικό.

3.3.3 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Κατά τη στερεοποίηση το χρώμιο εγκλωβίζεται σε στερεό μίγμα με χρήση προσθέτων, όπως το τσιμέντο. Η πάροδος του χρόνου, αλλά και η αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών, μπορούν να οδηγήσουν σε διαρροές χρωμίου στα υπόγεια ύδατα. Για το λόγο αυτό πριν τη στερεοποίηση, πραγματοποιείται αναγωγή σε Cr(III). Η τεχνολογία αυτό εφαρμόζεται σε χαμηλού βάθους ρύπανση στο έδαφος με αρκετό υψηλό κόστος. (12).

4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

4.1 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 ιλύος επιβαρυνμένης με συμπλοκοποιημένο χρώμιο από τη χημική καθίζηση.
- Υδατικά απόβλητα έκπλυσης στοιχείων ιοντοεναλλαγής επιβαρυνμένα με χρώμιο.
- Απαιτήση προ-επεξεργασίας 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 Cr(VI).

4.2 Βιολογική επεξεργασία

Η βιολογική επεξεργασία υδατικών αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) προσφέρει τα πλεονεκτήματα μιας χαμηλότερου κόστους, αποδοτικότερης και φιλικότερης περιβαλλοντικά τεχνολογίας.

Η χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας επιτρέπει την αναγωγή του Cr(VI) στο λιγότερο επικίνδυνο και θερμοδυναμικά σταθερότερο τρισθενές, μέσω κυτταρικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Οι βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται από τους μικροοργανισμούς είναι η αναγωγή, η βιοσυσώρευση στο εσωτερικό του κυττάρου και η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στην κυτταρική επιφάνεια (βιορόφηση).

4.2.1 Μικροβιακή αναγωγή

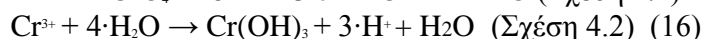
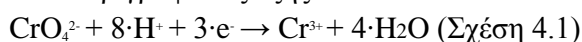
Ένας μεγάλος αριθμός αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών έχει την δυνατότητα να ανάγει το Cr(VI) μέσω συστήματος μεταφοράς ηλεκτρονίων.

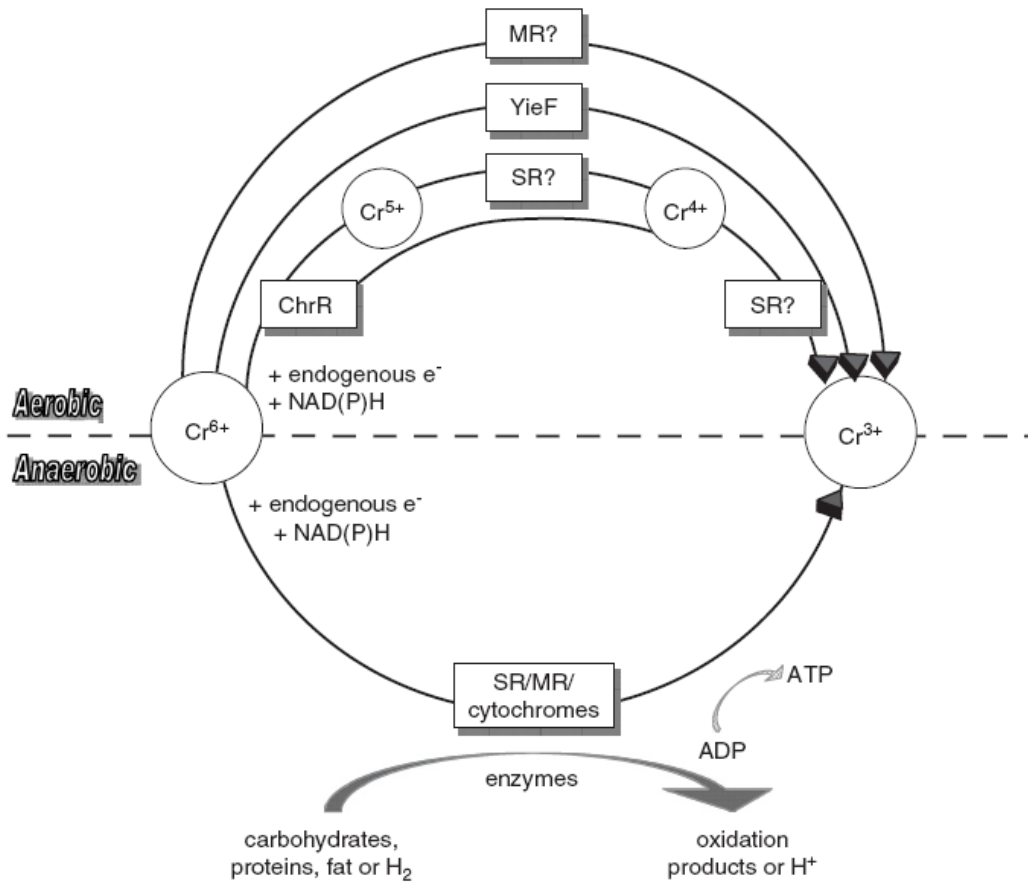
Παρουσία οξυγόνου, η μικροβιακή αναγωγή συνήθως καταλύεται από διαλυτά ένζυμα των μικροοργανισμών. Δυο διαλυτές αναγωγάσες CgrR και YieF, έχουν προσδιοριστεί σε κύτταρα των *Pseudomonas putida* MK1 και *Escherichia coli*, αντίστοιχα. Υπό αερόβιες συνθήκες, η αναγωγή πραγματοποιείται σε δυο ή τρία στάδια με ενδιάμεσα ασταθή προϊόντα τα Cr(V) και Cr(VI). Η αναγωγή του Cr(V) σε τετρασθενές και του τετρασθενούς σε τρισθενές δεν είναι γνωστό αν πραγματοποιείται μέσω συγκεκριμένου ενζύμου. Οι δότες ηλεκτρονίων κατά την αναγωγή του Cr(VI) είναι τα NADH, NADPH και ηλεκτρόνια του ενδογενή μεταβολισμού. Η αναγωγή εξασθενούς χρωμίου ανάγει το Cr(VI) σε Cr(V) με προσφορά ενός ηλεκτρονίου, μια αντίδραση που ακολουθείται από προσφορά δύο ηλεκτρονίων και αναγωγή σε Cr(III). Αν και ένα ποσοστό του παραγόμενου ενδιάμεσου Cr(V) αυθόρμητα επαναοξειδώνεται προς σχηματισμό δραστικών

μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species-ROS), το μεγαλύτερο ποσοστό ανάγεται μέσω του Cr(VI) προς τρισθενές χρώμιο, περιορίζοντας τον σχηματισμό επιβλαβών ελευθέρων ριζών. Το ένζυμο YieF είναι το μοναδικό που καταλύει απευθείας αναγωγή από Cr(VI) σε Cr(III), με μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων, τρία εκ των οποίων καταναλώνονται για την αναγωγή και ένα μεταφέρεται σε οξυγόνο. Η YieF θεωρείται η πιο αποδοτική αναγωγάση για την Αναγωγή Cr(VI). Στα είδη *Bacillus megaterium* TKW3 και *Pseudomonas maltophilia* O-2, η αναγωγάση απομονώθηκε στη κυτταρική μεμβράνη και αξιοποιεί NADH ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ η κινητική αναγωγής της δεν έχει διαλεκανθεί.

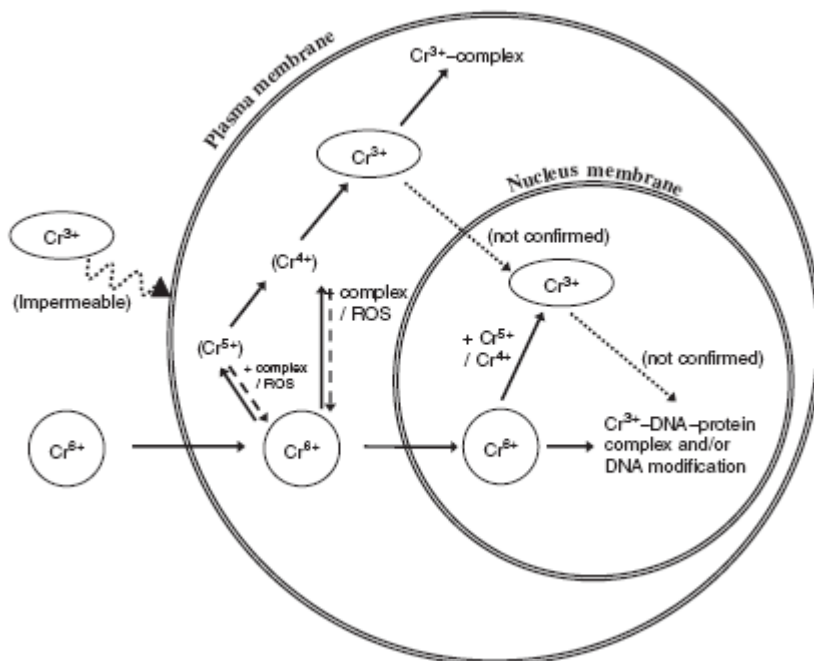
Υπό αναερόβιες συνθήκες, τόσο διαλυτά ένζυμα όσο και ένζυμα της κυτταρικής μεμβράνης μεσολαβούν στη διαδικασία αναγωγής του Cr(VI). Αντίθετα με τις αναγωγάσες του Cr(VI) στους αερόβιους μικροοργανισμούς οι δραστηριότητες αναγωγής Cr(VI) στους αναερόβιους μικροοργανισμούς σχετίζεται άμεσα με το σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των αναπνευστικών αλυσίδων. Οι ομάδες κυτοχρωμάτων (όπως κυτόχρωμα b και c) φαίνονται να εμπλέκονται στην ενζυμική αναερόβια αναγωγή του Cr(VI). Φυσικοί μεταβολίτες των αναερόβιων μικροοργανισμών, όπως το H₂S που παράγουν αναγωγικά βακτήρια θεικών ιόντων (Sulfate-Reducing Bacteria-SRB), αποτελούν αποτελεσματικά αναγωγικά χημικά μέσα εξασθενούς χρωμίου σε αξονικά περιβάλλοντα. Στο παρελθόν, η αναερόβια αναγωγή θεωρούνταν τυχαία διεργασία που δεν παρείχε ενέργεια για μικροβιακή ανάπτυξη. Ωστόσο, η απομόνωση ενός SRB επέτρεψε την εξαγωγή του συμπεράσματος πως για την ανάπτυξη του χρησιμοποιεί την ενέργεια που παράγεται από την αναερόβια αναγωγή. Απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) λειτουργεί ως ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για μια σειρά ηλεκτρονιοδοτών, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H και ενδογενείς δότες. Η αναερόβια αναγωγή χρωμίου αποτελεί σημαντικό πιθανό εργαλείο για επί τόπου βιοαποκατάσταση ρυπασμένων με Cr(VI) εδαφών και ιζημάτων, που απαιτεί μόνο την τροφοδοσία θρεπτικών και τη ρύθμιση των φυσικών παραμέτρων που θα ευνοήσουν την αντίδραση. (15)

Γενικά, η συνολική βιο-αναγωγή του Cr(VI) και η καταβύθιση του παραγόμενου Cr(III) ως Cr(OH)₃, μπορεί να περιγραφεί ως εξής:





Εικόνα 3. Μηχανισμός ενζυμικής αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες (άνω μέρος) και αναερόβιες (κάτω μέρος) συνθήκες. (15)



Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου. (15)

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

Πίνακας 6. Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες συνθήκες.(15)

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

Πίνακας 7. Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αναερόβιες συνθήκες.(15)

Τα μικροβιακά είδη που παρατίθενται στους Πίνακες 6 και 7 δεν εμφανίζουν την ίδια αντοχή στις διάφορες συγκεντρώσεις Cr(VI), αλλά ούτε και την ίδια αναγωγική ικανότητα. Πολλά ανάγουν το Cr(VI) μόνο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και με αργούς ρυθμούς, ενώ ορισμένα μπορούν να αναπτύσσονται τόσο σε αερόβια, όσο και σε αναερόβια περιβάλλοντα, αλλά ανάγουν το Cr(VI) μόνο σε μία από τις δύο συνθήκες.

4.2.2 Βιοσυσσώρευση Cr(VI)

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. (17)

Σε έρευνα τους, οι T.Srinath et al. (2001), ταυτοποίησαν δύο βακτηριακά στελέχη, τα *Bacillus circulans* και *Bacillus megaterium*, με ικανότητα βιοσυσσώρευσης 34,5 και 32 mg Cr(VI)/g ξηρού βάρους αντίστοιχα. Τα

συγκεκριμένα βακτήρια κατόρθωσαν να απομακρύνουν Cr(VI) από υδατικά απόβλητα αρχικής συγκέντρωσης 50 mg Cr(VI)/L σε 24 h. (17)

Σε έρευνα των B.Preetha, T.Viruthagiri (2006), μελετήθηκε το βακτήριο *Rhizopus arrhizus*, ως προς την ικανότητα να βιοσυσσώρευει Cr(VI). Καταγράφηκε μέγιστη ικανότητα 93,84% κατακράτησης από απόβλητο συγκέντρωσης 25 mg Cr(VI)/L. Ωστόσο, όταν η αρχική συγκέντρωση μεταβλήθηκε στα 100 mg Cr(VI)/L το ποσοστό βιοσυσσώρευσης Cr(VI) άγγιξε μόλις το 35%. Ακόμη, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, οδήγησε σε αύξηση της λανθάνουσας περιόδου, κατά την οποία ο βακτηριακός πληθυσμός προσαρμόζει τη βιοχημεία του στο νέο περιβάλλον. Συνολικά, από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε πως όσο η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνει μέσα στο κύτταρο, ο ρυθμός ανάπτυξης του μειώνεται και συνεπώς η ελεύθερη επιφάνεια που διατίθεται προς πρόσληψη-ρόφηση του χρωμίου περιορίζεται, περιορίζοντας τελικά την απομάκρυνση χρωμίου μέσω βιοσυσσώρευσης. Αντίθετα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), ο λόγος της ελεύθερης επιφάνειας προς τα συνολικά μεταλλικά ιόντα είναι υψηλός και η δυνατότητα απομάκρυνσης μέσω βιοσυσσώρευσης μεγάλη. (18)

4.2.3 Βιορόφηση Cr(VI)

Η βιορόφηση αποτελεί ένα ενεργειακά αυτόνομο σύστημα σύνδεσης μετάλλων στο κυτταρικό τοίχωμα ζωντανών, νεκρών, ακινητοποιημένων ή χημικά προεπεξεργασμένων μικροοργανισμών. Πραγματοποιείται σε τρία βήματα: 1. Πρόσδεση-ρόφηση των ιόντων Cr(VI) σε θετικά φορτισμένες ομάδες στην επιφάνεια της βιομάζας, 2. Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) μέσω γειτονικών ομάδων ηλεκτρονιοδοτών, 3. Απελευθέρωση των τρισθενών ιόντων στην υδατική φάση λόγω είτε απωθητικών δυνάμεων με θετικά φορτισμένες ομάδες, είτε συμπλοκοποίησης με γειτονικές ομάδες. Πρόκειται δηλαδή για μηχανισμό βιορόφησης συζευγμένης με αναγωγή.

Ζωντανοί και νεκροί μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοροφητικά για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η χρήση νεκρών κυττάρων προσφέρει πλεονεκτήματα, καθώς αποφεύγονται περιορισμοί τοξικότητας των μικροοργανισμών, δεν υπάρχει απαίτηση για θρεπτικά συστατικά, το ροφημένο μέταλλο μπορεί να απελευθερωθεί εύκολα και η βιομάζα να χρησιμοποιηθεί εκ νέου και τέλος η ρόφηση σε νεκρή βιομάζα μπορεί να προσομοιωθεί με συμβατικά μοντέλα προσρόφησης.

Στην ερευνητική δουλειά των R.Sanghi et al. (2009) μελετήθηκε ο νεκρός πληθυσμός του μύκητα *Coriolus versicolor* ως βιοροφητικό μέσο. Στο μύκητα αυτό προσδιορίστηκαν λειτουργικές βιοροφητικές ομάδες, όπως αμινομάδες, καρβοξυλομάδες και φωσφορικές ομάδες. Από τη μελέτη επίδρασης ποικίλων παραμέτρων στην βιορόφηση προέκυψε πως την πιο καθοριστική παράμετρο αποτελεί το pH, καθώς επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες της βιομάζας. Η βιοροφητική ικανότητα της βιομάζας μειώνεται με αύξηση του pH και φθάνει σε ελάχιστο για pH=6. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά pH τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα είναι θετικά φορτισμένα με αποτέλεσμα να αυξάνει η βιορόφηση των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ιόντων. Αύξηση του pH καθιστά ουδέτερη την επιφάνεια και περιορίζει τις βιοροφητικές της ικανότητες. (19)

Σε μεγάλο βαθμό για τις βιοροφητικές του ιδιότητες έχει μελετηθεί και ο μύκητας *Saccharomyces cerevisiae*. (20)

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

Πίνακας 8: Ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) μελετημένων βιοροφητικών ειδών (21)

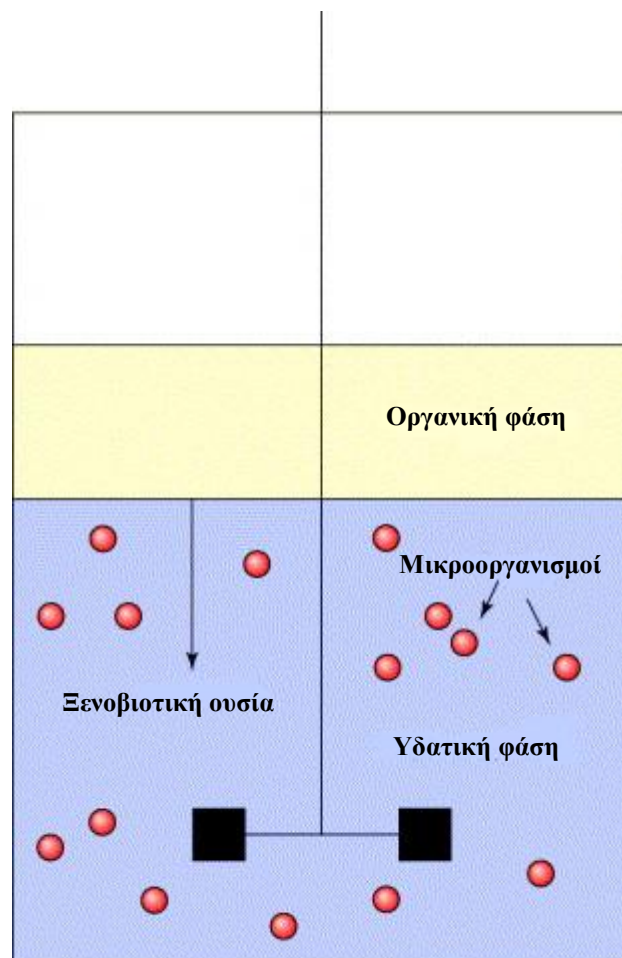
4.3 Διφασικά συστήματα βιοτεχνολογικής απομάκρυνσης τοξικών ενώσεων

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 αντικοινομική. 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.

4.3.1 Διφασικοί βιοαντιδραστήρες δύο υγρών φάσεων

Το 1996 διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τους A.J.Daugulis and L.D.Collins (22) η ιδέα για το σχεδιασμό διφασικών βιοαντιδραστήρων (two-phase partitioning bioreactors, TPPBs). Οι πρώτοι TPPB αφορούν διφασικούς βιοαντιδραστήρες δύο υγρών φάσεων και βασίστηκαν στη χρήση ενός βιοσυμβατού οργανικού διαλύτη μη αναμίξιμου με το νερό, που δημιουργεί μία διακριτή φάση πάνω από την υδατική φάση στην οποία αναπτύσσονται οι μικροβιακοί πληθυσμοί (Εικόνα 5). 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 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. (23)



TRENDS in Biotechnology

Εικόνα 5. Σύστημα βιοαντιδραστήρα δύο υγρών φάσεων. Με κίτρινο χρώμα αναπαριστάται η οργανική φάση ενώ με μπλε η υδατική φάση με τους μικροοργανισμούς. Η κατανομή της συγκέντρωσης της ξενοβιοτικής ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων ρυθμίζεται από τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών (23)

Οι ρύποι που υφίστανται επεξεργασία μέσω διφασικών βιοαντιδραστήρων είναι κυρίως οργανικοί με υδροφοβικό χαρακτήρα, που αυθόρμητα προσλαμβάνονται από τον οργανικό διαλύτη. Για τη χρήση διφασικού βιοαντιδραστήρα δύο υγρών φάσεων για την απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) είναι απαραίτητη η χρήση συμπλοκοποιητικού μέσου που καθιστά δυνατή την μεταφορά των χρωμικών ιόντων από το υδατικό διάλυμα στον οργανικό διαλύτη. Τα εμπορικά διαθέσιμα συμπλοκοποιητικά μέσα εμφανίζουν μεγάλη τοξικότητα τόσο για τους αερόβιους όσο και τους αναερόβιους μικροοργανισμούς που πραγματοποιούν βιολογική αναγωγή του Cr(VI) με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η λειτουργία ενός διφασικού βιοαντιδραστήρα δύο υγρών φάσεων για την απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) από απόβλητα (Λύτρας κ.α., 2013)

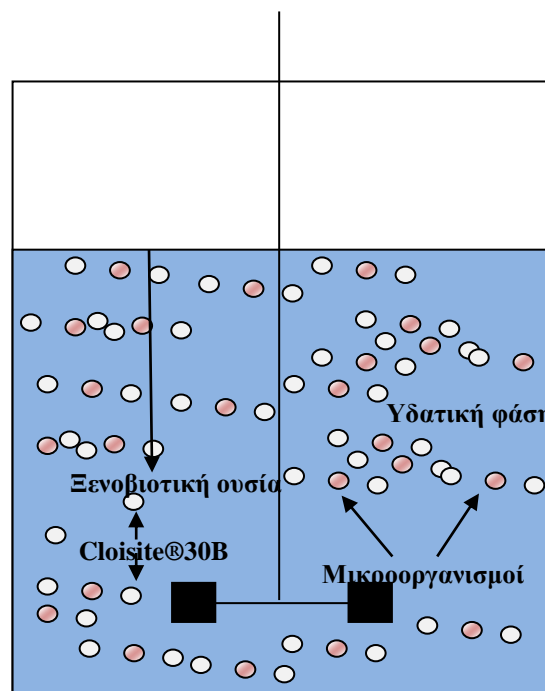
4.3.2 Διφασικοί βιοαντιδραστήρες στερεής-υγρής φάσης

Οι διφασικοί βιοαντιδραστήρες στερεής- υγρής φάσης αποτελούνται από μία υδατική φάση στην οποία αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί και από μία στερεά φάση η προσροφά αντιστρεπτά τα τοξικά υποστρώματα με βάση την διατήρηση μιας θερμοδυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Ως στερεά φάση χρησιμοποιείται κάποιο μη τοξικό και μη βιοαποικοδομήσιμο υλικό.

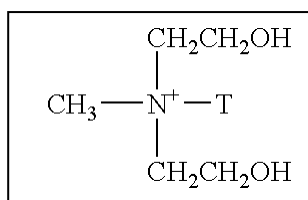
Μία αρχική εφαρμογή των βιοαντιδραστήρων στερεής- υγρής φάσης αφορά τη βιο-αποικοδόμηση του διφαινυλίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως στερεή φάση χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές Hytrel™, ένα θερμοπλαστικό ελαστομερές πολυεστέρα. Μέσω της λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του τοξικού ρύπου, ο οποίος σε αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις δρα παρεμποδιστικά για την μικροβιακή απομάκρυνσή του.

Μία επιπλέον 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 το ποσοστό απομάκρυνσης του τολουολίου από τους μικροοργανισμούς. (24),(25)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η λειτουργία ενός διφασικού βιοαντιδραστήρα στερεής- υγρής φάσης ως προς την ικανότητα βιολογικής αναγωγής του Cr(VI) σε συνθετικά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις του τοξικού ρύπου (Εικόνα 6). Ως στερεά φάση χρησιμοποιήθηκε ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου Cloisite® 30B (Εικόνα 7). Οι ιδιότητές του Cloisite® 30B παρουσιάζονται στον πίνακα 9. Το Cloisite® 30B προσροφά αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από την υδατική φάση επιτρέποντας τη λειτουργία του διφασικού συστήματος. Παράλληλα, έχει δείχθει από προηγούμενη ερευνητική εργασία (Λύτρας κ.α.,2015) ότι το Cloisite® 30B είναι μη τοξικό για εγκλιματισμένη στην απομάκρυνση του Cr(VI) αναερόβια μεικτή καλλιέργεια.



Εικόνα 6. Σύστημα βιοαντιδραστήρα υγρής-στερεής φάσης για την αναγωγή Cr(VI).



Εικόνα 7. Συντακτικός τύπος του Cloisite® 30B. Το T είναι η αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

Cloisite® 30B	
Οργανικός Τροποποιητής	MT2EtOH (Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium)
Συγκέντρωση οργανικού τροποποιητή	90 meq/100g Clay
Υγρασία	<2%
% Απώλεια βάρους στην ανάφλεξη	30%
Μέγεθος μορίων	10% μικρότερο από 2µm 50% μικρότερο από 6µm 90% μικρότερο από 13µm
Κόστος	0.016€/g

Πίνακας 9. Ιδιότητες του Cloisite® 30B.

4.3.3 Άλλες εφαρμογές των TPPBs

4.3.3.1 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 (TPPBs) προτάθηκε και σε αυτή την περίπτωση. Το κλειδί στην εφαρμογή των TPPBs 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 TPPB, όπου βάσει της μικροβιακής δραστηριότητας διατίθεται συνεχώς από την οργανική φάση στα κύτταρα και ο αναγεννημένος οργανικός διαλύτης επιστρέφει εκ νέου στη στήλη απορρόφησης. (23) Αντίστοιχα

διφασικά συστήματα προτάθηκαν και για την απομάκρυνση υδρόθειου από βιοαέριο (26), αλλά και αερίου μεθανίου. (27)

4.3.3.2 Απορρύπανση στερεών αποβλήτων-εδαφών

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

1. 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 (oleyl alcohol) 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 TPPB οι οργανικοί ρύποι όπου μεταβολίστηκαν. Η οργανική φάση χρησιμοποιήθηκε εκ νέου επιτυχώς σε άλλη κηλίδα. (23)
2. 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. (23)

4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναγωγή του Εξασθενούς χρωμίου

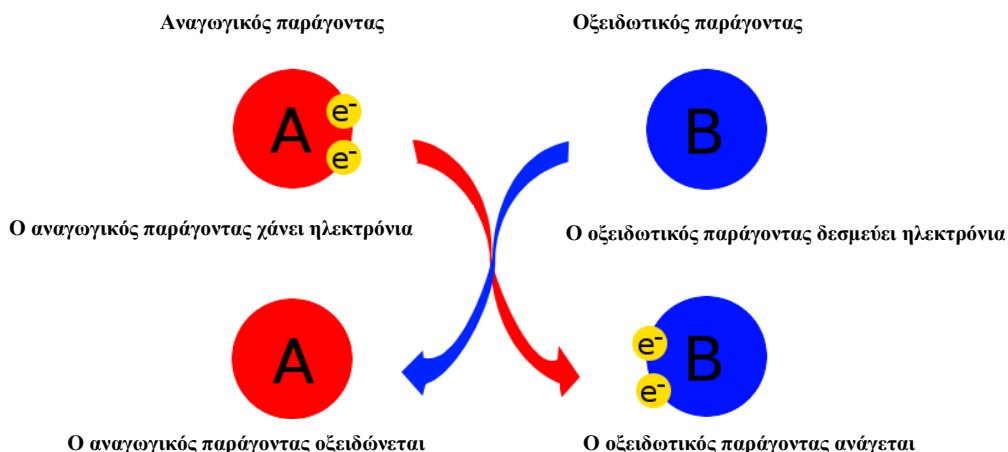
4.4.1 Redox (Οξειδοαναγωγή)

Η λέξη “Redox” προέρχεται από τον συνδυασμό των λέξεων “Reduction” (Αναγωγή) και “Oxidation” (Οξειδωση). Η λέξη “Oxidation” αρχικά αναφερόταν στην αντίδραση του οξυγόνου προς οξείδιο, αφού το οξυγόνο ήταν ο πρώτος αρχικά αναγνωρισμένος οξειδωτικός παράγοντας. Η λέξη “Reduction” αρχικά αναφερόταν στην απώλεια βάρους κατά την θέρμανση ενός μεταλλικού ορυκτού, όπως π.χ. ενός οξείδιο του μετάλλου, ώστε να εξαχθεί το μέταλλο. Με άλλα λόγια το ορυκτό αναγόταν σε μέταλλο.

Ο Antoine Lavoisier (1743-1794) έδειξε ότι η απώλεια βάρους οφειλόταν στην απώλεια του οξυγόνου το οποίο φεύγει με αέρια μορφή. Αργότερα οι επιστήμονες αντιλήφθηκαν ότι τα άτομα του μετάλλου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Έτσι η έννοια της αναγωγής άρχισε να περιλαμβάνει και διεργασίες που αφορούν την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Στην διεργασία οξειδοαναγωγής, το αναγωγικό στοιχείο προσδίδει ηλεκτρόνια στο οξειδωτικό, έτσι κατά την αντίδραση το αναγωγικό (αναγωγικός παράγοντας) δίνει ηλεκτρόνια και οξειδώνεται, ενώ το οξειδωτικό (οξειδωτικός παράγοντας) λαμβάνει ηλεκτρόνια και ανάγεται. Το ζεύγος οξειδωτικού και αναγωγικού παράγοντα, τα οποία εμπλέκονται σε μια συγκεκριμένη αντίδραση ονομάζονται “οξειδοαναγωγικό ζεύγος” (Εικόνα 7). Στην κατηγορία των οξειδωτικών ανήκουν ουσίες που έχουν την ικανότητα να ανάγουν (προκαλούν την πρόσληψη ηλεκτρονίων από αυτές) όπως είναι χημικά στοιχεία με υψηλούς αριθμούς οξειδωσης (π.χ. H₂O₂, MnO₄⁻, CrO₃, Cr₂O₇²⁻) ή στοιχεία υψηλής ηλεκτροαρνητικότητας (O₂, F₂, Cl₂, Br₂). Στα αναγωγικά ανήκουν ουσίες που έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν (προκαλούν

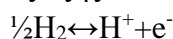
την πρόσληψη ηλεκτρονίων από αυτές). Συνήθως είναι ηλεκτροθετικά μέταλλα όπως Li, Na, Mg, Fe, Zn και Al.



Εικόνα 7. Τα στοιχεία A και B αναπαριστούν ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος

4.4.2 Πρότυπα Ηλεκτροδιακά Δυναμικά (Δυναμικό Αναγωγής)

Κάθε ημιαντίδραση έχει ένα πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό (E°_{cell}) το οποίο ισούται με τη διαφορά δυναμικού (ή τάση) ενός ηλεκτροχημικού κελιού σε ισορροπία, υπό συνήθεις συνθήκες, στο οποίο η αντίδραση καθόδου είναι η θεωρούμενη ημιαντίδραση και η άνοδος είναι ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου στο οποίο το υδρογόνο οξειδώνεται ως εξής:



Το ηλεκτροδιακό δυναμικό κάθε ημιαντιδράσεως είναι γνωστό ως “δυναμικό αναγωγής” (E°_{red}) ή δυναμικό όταν η ημιαντίδραση λαμβάνει χώρα στην κάθοδο. Το δυναμικό αναγωγής είναι ένα μέγεθος της τάσεως του οξειδωτικού παράγοντα να ανάγει. Η τιμή μηδέν δίνεται για την ημιαντίδραση $\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ ορίζοντας θετική τιμή για τους οξειδωτικούς παράγοντες ισχυρότερους του H^+ (π.χ. +2,866 V για το F_2) και αρνητική τιμή για τους οξειδωτικούς παράγοντες ασθενέστερους του H^+ (π.χ. -0,637 V για το Zn^{2+}).

Για μια οξειδοαναγωγική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα κελί, το δυναμικό αναφοράς είναι:

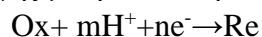
$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

Ωστόσο το δυναμικό της αντιδράσεως στην άνοδο μερικές φορές εκφράζεται ως δυναμικό οξείδωσης, μετράει την τάση που έχει ο αναγωγικός παράγοντας να οξειδωθεί, αλλά δεν εκφράζει το φυσικό δυναμικό σε ένα ηλεκτρόδιο. Με αυτή τη σημειογραφία, το δυναμικό του κελιού γράφεται ως εξής:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} + E^{\circ}_{\text{ox}}$$

4.4.3 Σχέση Redox-pH

Η αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:



Όπου:

Ox: το οξειδωτικό στοιχείο ή δέκτης e^-

Rd: αναγωγικό στοιχείο ή δότης e^-

m: αριθμός υδρογονοιδόντων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση

n: αριθμός των e^- που μετακινούνται.

Στο έδαφος η οργανική ύλη (CH_2O) είναι η κύρια πηγή ηλεκτρονίων. Η εξίσωση του Nerst εκφράζει την αναγωγή της αντίδρασης σε όρους ηλεκτροχημικής ενέργειας (millivolts) κάνοντας χρήση της εξίσωσης: $\Delta G = -nEF$

$$E_h = E^\circ - (RT/nF)\ln[(\text{Rd})/(\text{Ox})] - (mRT/nF)\ln(\text{H}^+)$$

Όπου E_h : το ηλεκτροδιακό δυναμικό

E° : πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου

F: σταθερά Faraday

n: αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται

m: αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται

Σε κανονικές συνθήκες η παραπάνω εξίσωση γίνεται ως εξής:

$$E_h(\text{mV}) = E^\circ - (59/n)\log[(\text{Rd})/(\text{Ox})] + (59m/n)\text{pH}$$

Παρατηρώντας τις παραπάνω εξισώσεις αντιλαμβανόμαστε ότι το δυναμικό αναγωγής (E_h) αυξάνεται με την αύξηση του οξειδωτικού μέσου, μειώνεται με την αύξηση του αναγωγικού μέσου και αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων (μείωση του pH).

4.4.4 Όρια του pH και δυναμικού αναγωγής (E_h) στο περιβάλλον

Η χαμηλότερη τιμή του pH ισούται με 4 και αντιστοιχεί σε εδάφη με έντονη την παρουσία του θεικού οξέος. Η ανώτερη τιμή του pH είναι 11. Τυπικά σε εδάφη με υγρασία η τιμή της E_h κυμαίνεται από 300 έως 700mV με συνολικό εύρος 1000mV.

Το χρώμιο, όπως έχει προαναφερθεί, έχει δύο σταθερές καταστάσεις, την τρισθενή (Cr^{3+}) και την εξασθενή (Cr^{6+}). Η διαλυτότητα και το δυναμικό οξύτητας του χρωμίου το οποίο υπάρχει στην υδατική φάση ή σε ιζήματα, διέπεται σε μεγάλο βαθμό από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Το Cr^{6+} ανάγεται σε Cr^{3+} περίπου στα +300mV.

5 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

5.1 Πόσιμο νερό

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση (Υγειονομική Διάταξη) αρ. Υ₂/2600/2001 (ΦΕΚ 892/11.7.2001 τ. Β') περί: «Ποιότητας του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την όμοια αρ. ΔΥΓ₂/Γ.Π.οικ 38295/2007 (ΦΕΚ 630/26.4.2007 τ. Β') και η οποία εκδόθηκε σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83 ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998, προκύπτει ότι η ανώτατη επιτρεπόμενη τιμή Cr (χρωμίου) στο πόσιμο νερό και γενικότερα στο νερό για ανθρώπινη κατανάλωση, εξαιρουμένων των φυσικών μεταλλικών νερών και των θεραπευτικών νερών, ανέρχεται σε 50 µg/l. (34), (35) Στα 50 µg/l ορίζει τη μέγιστη τιμή ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), σύμφωνα με την οδηγία WHO/SDE/WSH/03.04/4. (36) Στις ΗΠΑ, η EPA (Environmental Protection Agency) έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 100 µg/l. Τον Ιούλιο του 2014 θεσπίστηκε από την Πολιτεία της Καλιφόρνια για πρώτη φορά όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό. Το όριο αυτό ανέρχεται στα 10 µg/l. (15)

5.2 Βιομηχανικά απόβλητα

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726 (ΦΕΚ 253 Β' 01, 9 Μαρτίου 2001), περί: «Μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976», προκύπτουν οι οριακές τιμές των προτύπων αποβολής του χρωμίου από βιομηχανικές εγκαταστάσεις με πεδίο εφαρμογής εσωτερικά επιφανειακά νερά και τα εσωτερικά παράκτια νερά.

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

Πίνακας 10. Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής του χρωμίου

5.3 Περίπτωση του ποταμού Ασωπού

Η ρύπανση του ποταμού Ασωπού ξεκίνησε τη δεκαετία του '70, με την εγκατάσταση βιομηχανιών στην περιοχή των Οινοφύτων και τη ρίψη των αποβλήτων τους, που επετράπη με Διανομαρχιακή Απόφαση, στα ύδατα του ποταμού. Στις επόμενες δεκαετίες η ρύπανση προχώρησε τόσο ώστε να εμφανιστούν νεκρά ψάρια και υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό, ωστόσο δεν λήφθηκε κάποια επίσημη απόφαση μέχρι το 2010.

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), όπως έχει τροποποιηθεί με την με αριθμό 100079/2015 όμοιά της, (ΦΕΚ 135/Β/22.1.2105), για τον: «Καθορισμό 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 στον πίνακα 11 (16) :

Ουσία	Μονάδες	Μέση ετήσια συγκέντρωση	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 11. Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) για το χρώμιο.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Όργανα και Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν:

- Γλυκόζη (D-Glucose)
- Εκχύλισμα ζύμης (Yeast extract)
- Πεπτόνη (Peptone from meat, enzymatic digest)
- $K_2Cr_2O_7$
- H_2SO_4
- 1,5-diphenylcarbazide (reagent grade)
- Ακετόνη (reagent grade)
- 3,5 Δινιτρο- σαλικυλικό οξύ [3,5-Dinitrosalicylic acid (DNS)]
- NaOH
- Τρυγικό κάλλιο νάτριο (Potassium sodium tartate).
- Απιονισμένο νερό

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 στροβιλισμού (vortex)
- Συσκευή διήθησης υπό κενό
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς από πλατίνα για τη μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) (Xenon Scientific instruments)
- Ηλεκτρόδιο pH HI1230B (Hanna instruments)
- Καταγραφικό Adam για την online καταγραφή των τιμών pH και Redox
- Φούρνος
- Ξηραντήρας
- Κωνική φιάλη 1500ml
- Κωνική φιάλη 50ml
- Γυάλινο μπουκάλι με πλαστικό πώμα
- Γυάλινο σιφόνι εκροής 50ml.
- Ποτήρι ζέσεως
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1000ml
- Ογκομετρικός κύλινδρος 500ml
- Πιπέτα 5000μl
- Πιπέτα 500μl
- Φίλτρο σύριγγας 0,2 μm
- Σύριγγα

6.2 Συνθετικό λύμα

Για την λειτουργία του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά λύματα που περιείχαν γλυκόζη, εκχύλισμα ζύμης και πεπτόνη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η παρασκευή συνθετικών λυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου έγινε με την προσθήκη διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) σε στερεή μορφή. Η προσθήκη του $K_2Cr_2O_7$ έγινε έπειτα από 24ώρη ξήρανσή του στους $105^\circ C$.

Τα τρία συνθετικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Y_{min} , το Y_{med} και το Y_{max} . Η σύσταση των τριών συνθετικών λυμάτων φαίνεται στον πίνακα 12.

Συνθετικό λύμα	Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
Y_{min}	Γλυκόζη	1
	Εκχύλισμα ζύμης	0.5
	Πεπτόνη	1
Y_{med}	Γλυκόζη	5
	Εκχύλισμα ζύμης	2.5
	Πεπτόνη	5
Y_{max}	Γλυκόζη	10
	Εκχύλισμα ζύμης	5
	Πεπτόνη	2.5

Πίνακας 12 : Σύσταση θρεπτικών Y_{min} , Y_{med} και Y_{max}

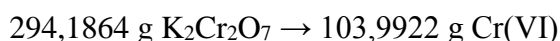
6.3 Προέλευση μικροοργανισμών

Για τον εμβολιασμό του βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων χρησιμοποιήθηκε εγκλιματισμένη μικτή καλλιέργεια. Η καλλιέργεια που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τον εγκλιματισμό βιομάζας που προήλθε από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρησης σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις $Cr(VI)$. Για τον εγκλιματισμό χρησιμοποιήθηκε το συνθετικό λύμα Y_{max} .

6.4 Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας

6.4.1 Παρασκευή διαλυμάτων $Cr(VI)$

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



6.4.2 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.

Για την μέτρηση του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1,5-diphenylcarbazide. Για την παρασκευή του διαλύματος διαλυτοποιήθηκαν 0,25 g 1,5-diphenylcarbazide σε 50 mL ακετόνης. Το διάλυμα του 1,5-diphenylcarbazide διατηρείται σε αδιαφανές μπουκάλι, υπό ψύξη για 4 ημέρες.

Τα προς μέτρηση δείγματα διηθούνται μέσω φίλτρου σύριγγας με πορώδες 0.2μm ώστε να απαλλαγθούν από στερεά που μπορεί να δημιουργήσουν παρεμπόδιση στη μέτρηση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται εφόσον είναι αναγκαίο αραιώση του δείγματος με απιονισμένο νερό, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0-1,5 mg Cr(VI)/L. Ο τελικός όγκος του δείγματος είναι 50 mL. Στο δείγμα προστίθεται 1 mL διαλύματος 1,5- diphenylcarbazide και 2-3 σταγόνες πυκνόθειικό οξύ (H₂SO₄) ώστε το pH του δείγματος να είναι κοντά στο 2. Το δείγμα καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και αναδεύεται για 4 min για την ανάπτυξη και διαμόρφωση του χρώματος. Η φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος γίνεται στα 540 nm. Το φωτόμετρο έχει προηγουμένως μηδενιστεί με δείγμα που περιέχει απιονισμένο νερό, αντί διαλύματος Cr(VI) (Τυφλό δείγμα).

Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

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

6.4.3 Προσδιορισμός συγκέντρωσης αναγωγικών σακχάρων- γλυκόζης

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

Τα προς μέτρηση δείγματα διηθούνται μέσω φίλτρου σύριγγας με πορώδες 0.2μm ώστε να απαλλαγθούν από στερεά που μπορεί να δημιουργήσουν παρεμπόδιση στη μέτρηση. Στα διηθημένα δείγματα πραγματοποιείται αραιώση, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0-1 g γλυκόζης/L. Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 0,5 mL διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) και 0,5 mL διαλύματος γλυκόζης. Το προκύπτον διάλυμα αναμιγνύεται καλά σε συσκευή στροβιλισμού.

Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε νερό που βράζει προκειμένου να σχηματιστεί σύμπλοκο μεταξύ γλυκόζης και δινιτροσαλικυλικού οξέος. Μετά από 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 από τη σχέση:

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

6.5 Προκαταρκτικά πειράματα

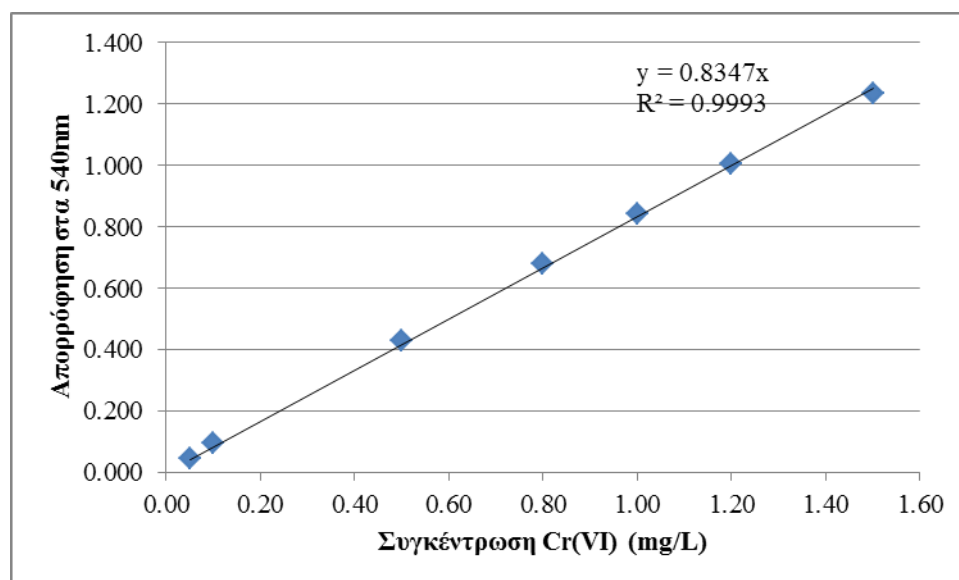
6.5.1 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα

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

- Παρασκευάστηκε διάλυμα 50 mg Cr(VI)/L, με διαλυτοποίηση ποσότητας 0,1414 g $K_2Cr_2O_7$ σε 1 L απιονισμένο νερό.
- Στη συνέχεια, με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συγκεντρώσεων που παρατίθενται στον πίνακα 13 και όγκου 50 mL. Για κάθε συγκέντρωση πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις επαναλήψεις.
- Προστέθηκε σε κάθε διάλυμα 1 mL διαλύματος diphenylcarbazine και 2-3 σταγόνες πυκνό H_2SO_4 .
- Τύλιξη των δειγμάτων με αλουμινόχαρτο και ανάδευση για 4 min σε μαγνητικό αναδευτήρα για την ανάπτυξη του χρώματος. Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο ορατού στα 540 nm. Στον πίνακα 13 εμφανίζεται η μέση απορρόφηση των τριών επαναλήψεων για κάθε δεδομένη συγκέντρωση.

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 13: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς.



Διάγραμμα 1 : Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου ορατού για μέτρηση Cr(VI).

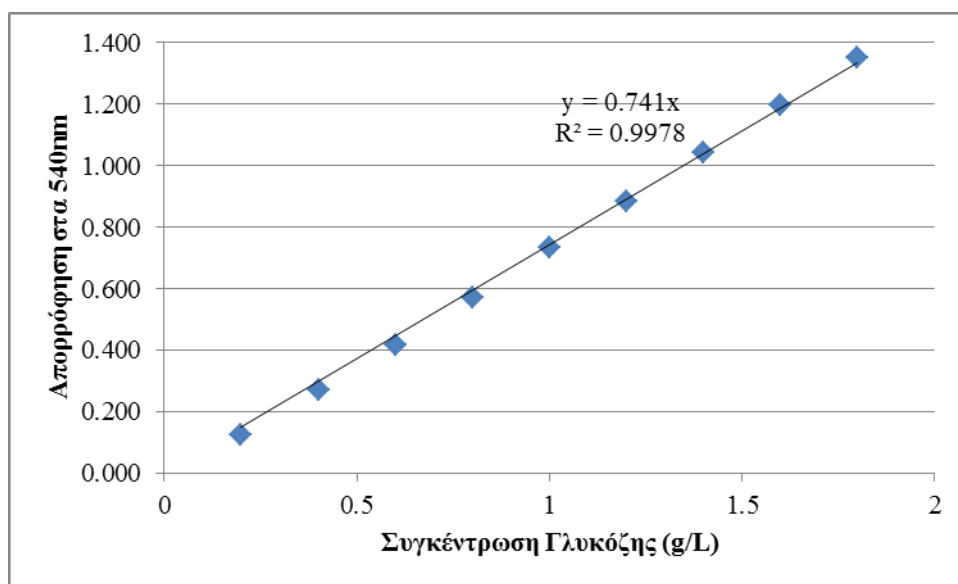
6.5.2 Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση αναγωγικών οξέων

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

- Παρασκευάστηκε διάλυμα γλυκόζης 2 g/L και με κατάλληλες αραιώσεις προέκυψαν διαλύματα με συγκέντρωση 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 και 1.2 g/L.
- Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκαν 0.5 mL διαλύματος DNS και 0.5 mL κάθε διαλύματος γλυκόζης. Δημιουργήθηκε ένας επιπλέον δοκιμαστικός σωλήνας που περιείχε 0.5ml απιονισμένου νερού και 0.5ml DNS ως τυφλό δείγμα. Ανάδευση των διαλυμάτων με τη χρήση συσκευής στροβιλισμού .
- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε υδατόλουτρο 100°C, ώστε να σχηματιστεί το σύμπλοκο μεταξύ γλυκόζης και δινιτροσαλικυλικού οξέος. Απομάκρυνση των δοκιμαστικών σωλήνων από το νερό μετά από 5 min και αφού φθάσουν σε θερμοκρασία δωματίου προσθήκη σε κάθε έναν 4 mL απιονισμένου νερού.
- Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο στα 540 nm.

Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου ορατού	
Συγκέντρωση γλυκόζης, g/L	Απορρόφηση
0.2	0.124
0.4	0.272
0.6	0.415
0.8	0.569
1	0.735
1.2	0.886
1.4	1.044
1.6	1.198
1.8	1.351

Πίνακας 14: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς για γλυκόζη.



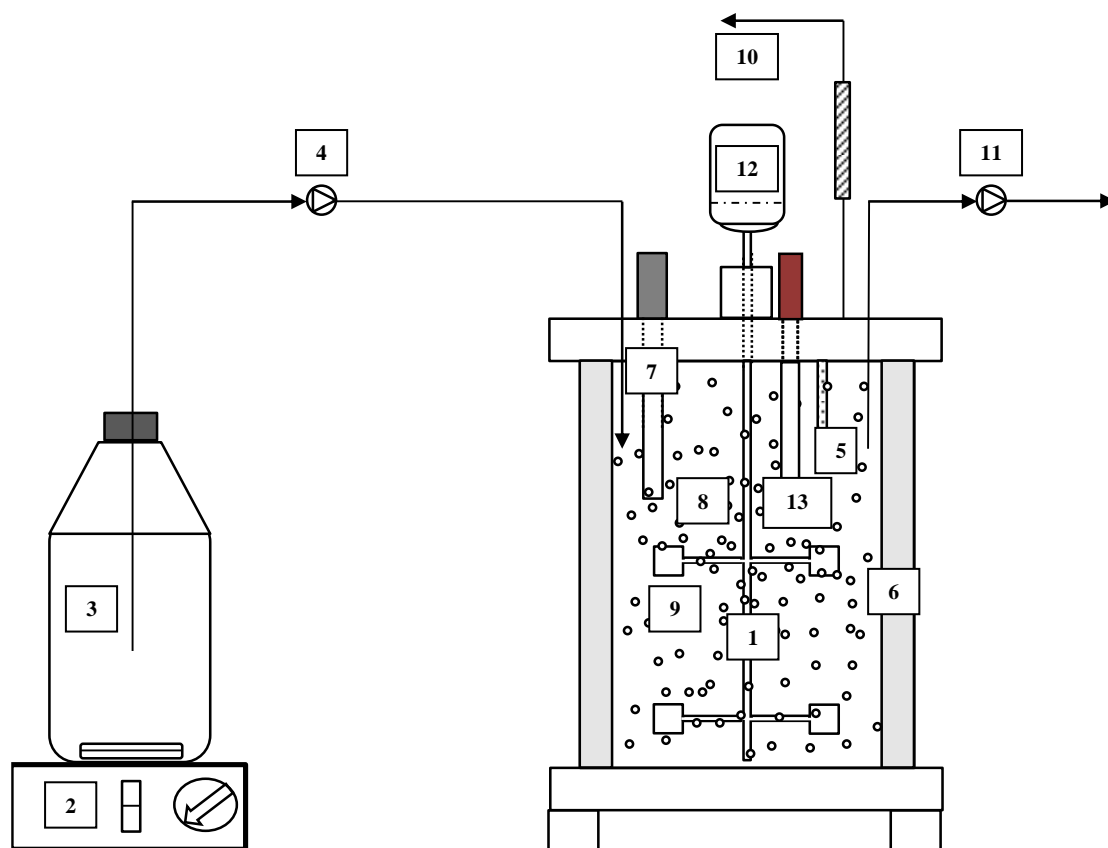
Διάγραμμα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου ορατού για μέτρηση γλυκόζης.

6.6 Πειραματική διαδικασία

6.6.1 Εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR) για την αναγωγή Cr(VI)

Ο διφασικός βιοαντιδραστήρας που μελετάται στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αποτελείται από μία υγρή και μία στερεή φάση. Η στερεά φάση αποτελείται από το τεχνητό προσροφητικό Cloisite® 30B που προσροφά αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από την υδατική φάση, ενώ η υγρή φάση περιέχει τους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την αναγωγή του Cr(VI), τα θρεπτικά συστατικά του συνθετικού αποβλήτου και τα μη προσροφημένα χρωμικά ιόντα. Το Cloisite® 30B χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση ίση με 67,7g/L.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευασμένος από Inox AISI 316 και είχε λειτουργικό όγκο 3L. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρούταν σταθερή στους 35°C μέσω εξωτερικού μανδύα συνδεδεμένου με θερμοστατούμενο υδατόλουτρο. Η τροφοδοσία και η απορροή του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν με τη χρήση περισταλτικών αντλιών. Στο σχεδιάγραμμα 1 και την εικόνα 8 φαίνεται ο εργαστηριακός διφασικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του Cr(VI).



Σχεδιάγραμμα 1. Σχέδιο διφασικού αναερόβιου αντιδραστήρα υγής- στερεής φάσης. [1]Αντιδραστήρας κατασκευασμένος από Inox 316 λειτουργικού όγκου 3L [2]Μαγνητικός αναδευτήρας [3]Τροφοδοσία [4]Αντλία τροφοδοσίας [5]Θερμόμετρο [6]εξωτερικός μανδύας θέρμανσης συνδεδεμένος με υδατόλουτρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας [7]Ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση

pH [8]Cloisite® 30B [9]Υδατική φάση [10]Εξοδος αερίου [11]Αντλία για δειγματοληψία και απομάκρυνση της υδατικής φάσης [12] Μηχανική ανάδευση του αντιδραστήρα [13] ηλεκτρόδιο πλατίνας για τη μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού.



Εικόνα 8. Πρόσψη του εργαστηριακού διαφασικού αναερόβιου αντιδραστήρα υγρής- στερεής φάσης.

Ο διφασικός βιοαντιδραστήρας λειτούργησε ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR). Κάθε κύκλος λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα αποτελούνταν από τα ακόλουθα στάδια:

- Τροφοδοσία.
- Αντίδραση.
- Καθίζηση για 6 ώρες.
- Εκροή υπερκείμενου υγρού με $[Cr(VI)] < 1ppm$.

Κατά τη διάρκεια της φάσης καθίζησης καθίζανε τόσο η βιομάζα όσο και το στερεό προσροφητικό. Το υπερκείμενο υγρό απομακρυνόταν με περισταλτική αντλία η είσοδος της οποίας δεν έφθανε στον πυθμένα του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα το ποσοστό της κατακράτησης του προσροφητικού υλικού να είναι της τάξεως του 80%. Η λειτουργία του αντιδραστήρα χωρίζεται σε δύο κύκλους, ο ένας αφορά τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ως διφασικού και ο άλλος αναφέρεται στη λειτουργία του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα μίας φάσης μετά την εξάντληση του στερεού προσροφητικού στο σύνολό του. Ο διφασικός βιοαντιδραστήρας λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 116 ώρες, ενώ ο μονοφασικός βιοαντιδραστήρας λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής τόσο τις 116 ώρες όσο και τις 83 ώρες. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των δύο κύκλων φαίνονται στον πίνακα 15.

	Τύπος βιοαντιδραστήρα		
	Βιοαντιδραστήρας δύο φάσεων στερεού- υγρού	Βιοαντιδραστήρας μίας υγρής φάσης	
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (hours)	116	116	83
Διάρκεια κύκλου λειτουργίας (hours)	48	48	48
Τροφοδοσία (L)	1.25	1.25	1.75
Αντίδραση (hours)	42	42	42
Καθίζηση (hours)	6	6	6
Εκροή (L)	1.25	1.25	1.75

Πίνακας 15 : Λειτουργικά χαρακτηριστικά του διφασικού βιοαντιδραστήρα και του βιοαντιδραστήρα μίας φάσης.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

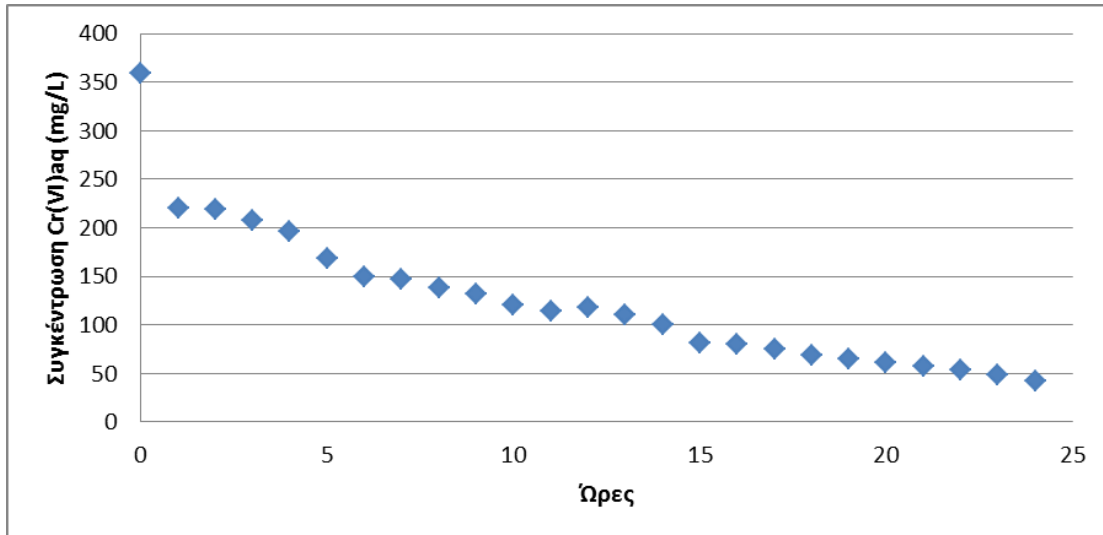
7.1 Λειτουργία του διφασικού βιοαντιδραστήρα.

7.1.1 Συνθετικό απόβλητο Ymed με 850ppm Cr(VI)

Ο βιοαντιδραστήρας δύο φάσεων είχε ήδη λειτουργήσει για συνολικά 150 ημέρες πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σε αυτό το χρονικό διάστημα για την τροφοδοσία του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε τόσο το συνθετικό απόβλητο Ymin όσο και το Ymed, τα οποία περιείχαν 850ppm Cr(VI). Το Ymed χρησιμοποιήθηκε στους τελευταίους κύκλους της αρχικής λειτουργίας του αντιδραστήρα πριν την έναρξη της παρούσας διπλωματικής. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, αρχικά μελετήθηκε η αναγωγή του Cr(VI) για τις πρώτες 24 ώρες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 16 και το διάγραμμα 3.

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

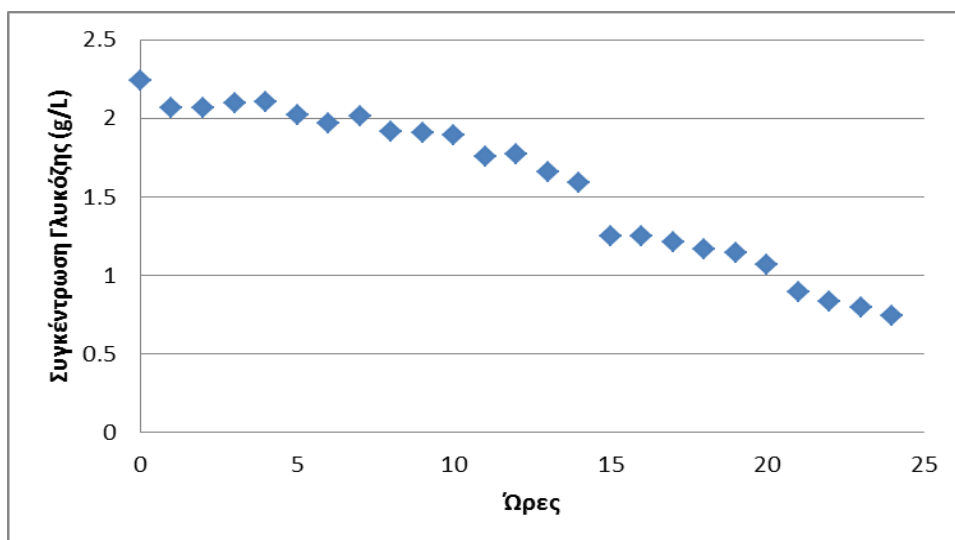
Πίνακας 16. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου τροφοδοσίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.



Διάγραμμα 3. Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) κατά τους τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου τροφοδοσίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3, στην πρώτη ώρα του κύκλου τροφοδοσίας πραγματοποιείται μία ταχύτατη απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων από το υδατικό διάλυμα η οποία οφείλεται στη διαδικασία της προσρόφησης από το Cloisite® 30B. Στη συνέχεια ακολουθεί αναγωγή του Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς η οποία συνοδεύεται με παράλληλη εκρόφιση των χρωμικών ιόντων από το προσροφητικό.

Η κατανάλωση της γλυκόζης στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα φαίνεται στο διάγραμμα 4. Η συγκέντρωση της γλυκόζης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη για τις 5 πρώτες ώρες και στη συνέχεια καταναλώνεται με σταθερό ρυθμό από τους μικροοργανισμούς.



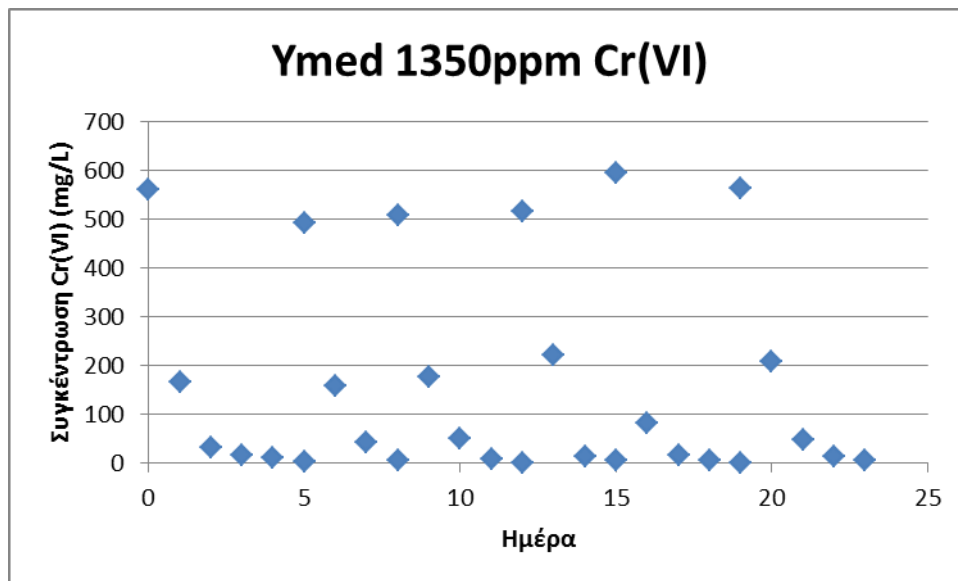
Διάγραμμα 4. Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης γλυκόζης κατά τους τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου τροφοδοσίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

7.1.2 Συνθετικό απόβλητο Ymed με 1350ppm Cr(VI)

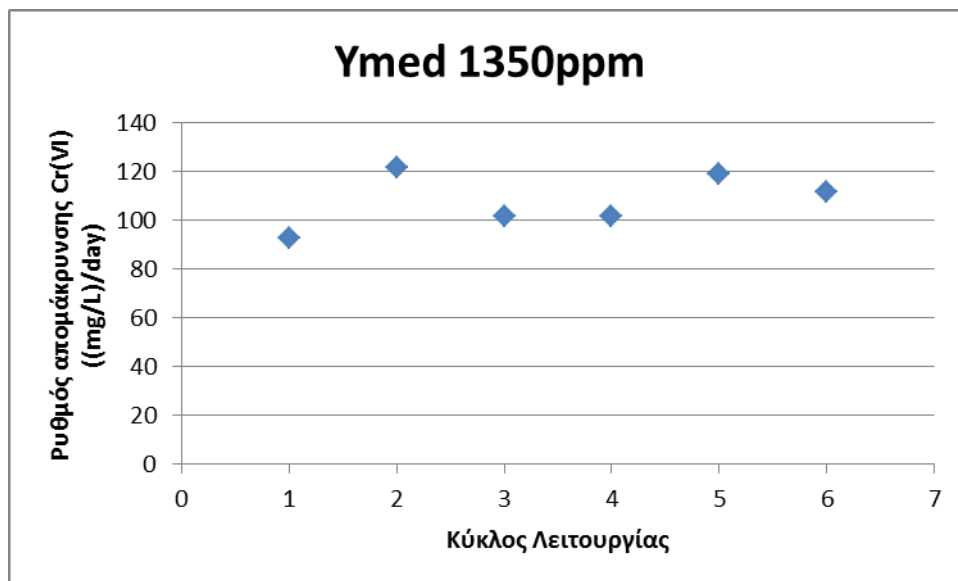
Στη συνέχεια προκειμένου να ελέγξουμε την ικανότητα του διφασικού συστήματος να επεξεργάζεται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cr(VI), τροφοδοτήσαμε τον αντιδραστήρα με συνθετικό απόβλητο Ymed που περιείχε 1350ppm Cr(VI). Έτσι στην αρχή κάθε κύκλου τροφοδοσίας η συγκέντρωση του Cr(VI) στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 550ppm.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Συγκέντρωση γλυκόζης (g/L)	Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) ((mg/L)/ημέρα)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
0	1	560	2.2	92.88	99.51
1		166.94	1.84		
2		30.64	1.05		
3		15.23	0.87		
4		9.99	0.58		
5		2.72	0.15		
5	2	492.9	2.1	121.72	98.78
6		158.8	1.87		
7		41.62	0.76		
8		6.02	0.2		
8	3	509.3	2.2	101.82	99.96
9		175.8	1.18		
10		50.45	0.75		
11		7.05	0.45		
12		0.2	0.32		
12	4	515.5	2	101.90	98.84
13		222.72	1.51		
14		14.14	0.6		
15		5.99	0.44		
15	5	596.2	2.2	119.19	99.96
16		81.55	1.6		
17		15.22	0.8		
18		6.2	0.5		
19		0.24	0.44		
19	6	563.9	2.3	111.85	99.18
20		209.18	1.2		
21		47.64	0.54		
22		12.45	0.45		
23		4.63	0.35		

Πίνακας 17 . Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed για 6 κύκλους λειτουργίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 5: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmed κατά τις 25 μέρες λειτουργίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα με το συγκεκριμένο απόβλητο



Διάγραμμα 6: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmed κατά τους 6 κύκλους λειτουργίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα με το συγκεκριμένο απόβλητο

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 17 και το διάγραμμα 5 ο αντιδραστήρας απομάκρυνε αποτελεσματικά το Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο Υmed. Εντούτοις απαιτήθηκαν τουλάχιστον 5 ημέρες για την απομάκρυνση του Cr(VI) σε ποσοστό πάνω από 99%.

7.1.3 Υmax με 1350ppm Cr(VI)

Προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε τη διαδικασία απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της λειτουργίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το συνθετικό απόβλητο Υmax που περιέχει διπλάσια ποσότητα θρεπτικών σε σχέση με το Υmed.

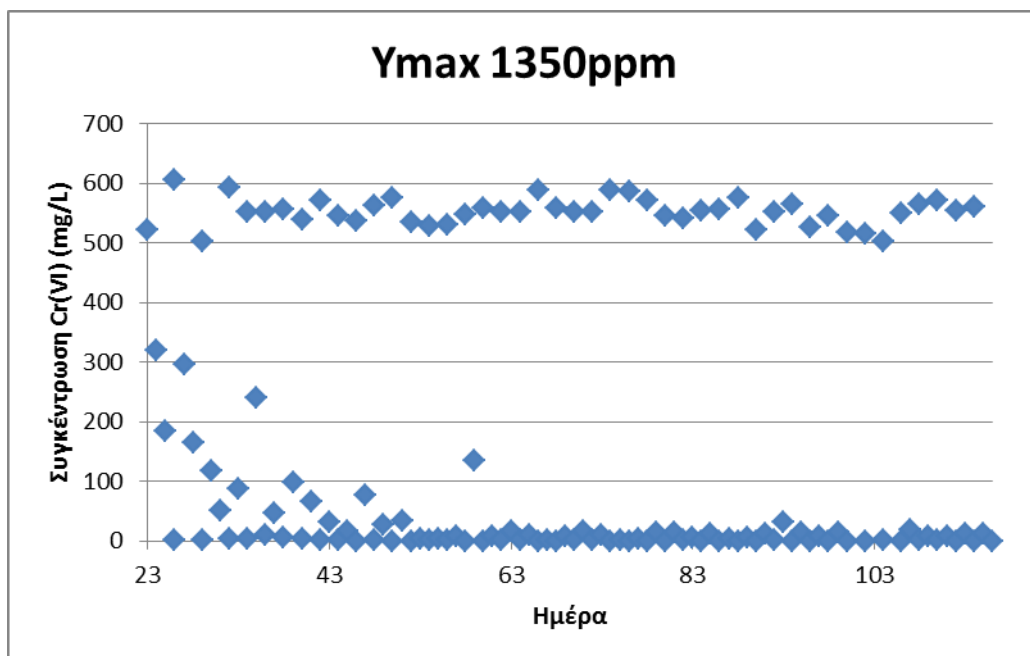
Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Συγκέντρωση γλυκόζης (g/L)	Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) ((mg/L)/ημέρα)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
23	1	521	5	130.19	99.95
24		320	4.23		
25		183.84	3.02		
26		0.25	0.19		
26	2	605.8	3.8	151.00	99.70
27		295.56	1.29		
28		165.23	0.89		
29		1.8	0.73		
29	3	502.7	4.2	124.92	99.40
30		117.11	3.48		
31		50.53	1.53		
32		3.03	0.82		
32	4	592.2	4.9	196.56	99.58
33		86.88	3.41		
34		2.51	2.6		
34	5	552.2	5.8	180.73	98.19
35		240	5.19		
36		10.01	3.56		
36	6	551.3	5.9	181.88	98.98
37		45.69	4.49		
38		5.65	2.85		
38	7	556.9	6.1	184.66	99.48
39		97.85	4.58		
40		2.91	3.3		
40	8	540	6.9	179.49	99.71
41		65.3	4.69		
42		1.54	2.87		
42	9	571.1	5.8	189.90	99.75
43		32.14	4.95		
44		1.4	3.2		
44	10	544.6	6	181.53	100.00
45		15.84	4.44		
46		0	3.74		
46	11	536.6	7	178.39	99.74
47		76.05	4.36		

48		1.42	3.51		
48	12	561.6	6.2	187.20	100.00
49		26.57	3.24		
50		0	0.54		
50	13	576	4.7	192.00	100.00
51		33.2	2.79		
52		0	0.45		
52	14	534.5	6.3	177.67	99.72
53		2.73	3.4		
54		1.5	2.32		
54	15	528.5	5.8	175.52	99.63
55		2.37	3.16		
56		1.95	1.23		
56	16	529.7	5.3	176.57	100.00
57		6.96	3.62		
58		0	1.01		
58	17	548.2	5.5	182.73	100.00
59		133.67	4.11		
60		0	2.81		
60	18	557.3	5	185.27	99.73
61		6.86	3.94		
62		1.48	1.87		
62	19	552	5.6	183.55	99.76
63		16.78	3.72		
64		1.34	2.24		
64	20	551.2	5.6	183.73	100.00
65		8.78	4.14		
66		0	1.77		
66	21	588.2	6.2	196.07	100.00
67		1.82	3.27		
68		0	1.89		
68	22	557.3	5	185.27	99.73
69		6.86	3.94		
70		1.48	1.87		
70	23	552	5.6	183.55	99.76
71		16.78	3.72		
72		1.34	2.24		
72	24	551.2	5.6	183.73	100.00
73		8.78	4.14		
74		0	1.77		
74	25	588.2	6.2	196.07	100.00
75		1.82	3.27		
76		0	1.89		
76	26	586.8	4.9	195.60	100.00
77		3.43	3.85		

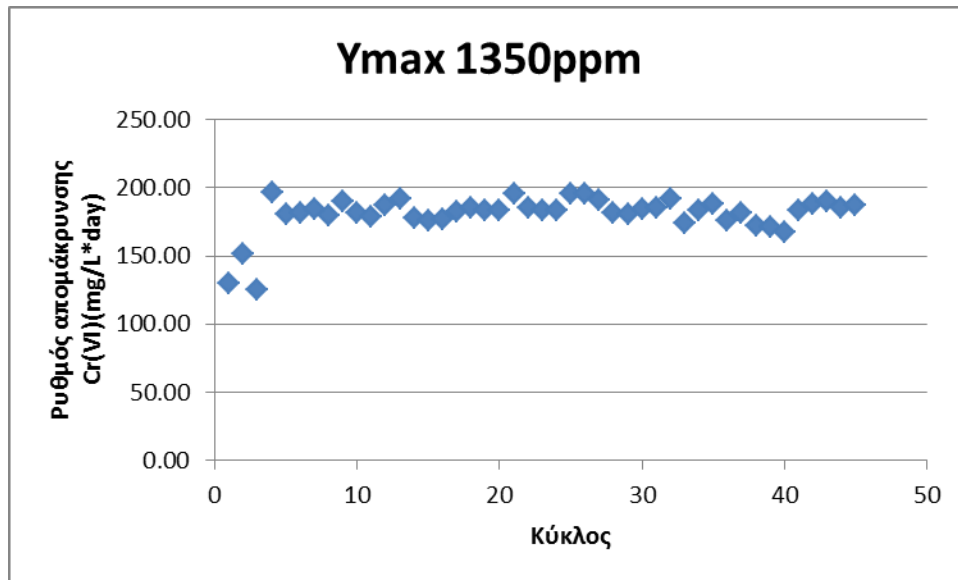
78		0	2.52		
78	27	571.8	6.4	190.60	100.00
79		13.33	4.33		
80		0	1.99		
80	28	546.1	7.5	181.52	99.72
81		13.87	4.49		
82		1.54	2.3		
82	29	542	6	180.67	100.00
83		5.57	3.96		
84		0	2.48		
84	30	553.8	6	184.60	100.00
85		12.44	3.86		
86		0	1.28		
86	31	556.1	5.7	185.37	100.00
87		3.13	2.63		
88		0	1.21		
88	32	576.4	5.3	192.13	100.00
89		4.91	2.88		
90		0	0.87		
90	33	522.4	5.7	173.74	99.77
91		11.69	2.97		
92		1.18	0.38		
92	34	551.5	5	183.83	100.00
93		31.96	1.62		
94		0	0.99		
94	35	564.3	5.3	188.10	100.00
95		14.5	3.8		
96		0	1.16		
96	36	526.3	4.3	175.43	100.00
97		7.28	3.85		
98		0	1.32		
98	37	545.2	5.5	181.73	100.00
99		13.25	3.25		
100		0	1.34		
100	38	517.3	4.7	172.43	100.00
101					
102		0	1.37		
102	39	515.6	5	171.36	99.71
103					
104		1.52	1.19		
104	40	501.6	4.6	167.20	100.00
105					
106		0	0.8		
106	41	550.5	6	183.33	99.91
107		18.6	3.56		

108		0.5	1.55		
108	42	565.4	5.5	188.39	99.96
109		6.5	3.61		
110		0.22	1.31		
110	43	570.2	5.8	190.07	100.00
111		6.5	3.29		
112		0	2.17		
112	44	554.6	4.4	184.87	100.00
113		11.75	4.02		
114		0	1.35		
114	45	560.3	4.8	186.77	100.00
115		12.57	4.02		
116		0	1.49		

Πίνακας 18 . Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmax για 45 κύκλους λειτουργίας του διαφασικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 7: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmax κατά τις 94 μέρες λειτουργίας του διαφασικού βιοαντιδραστήρα με το συγκεκριμένο απόβλητο



Διάγραμμα 8:Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymax κατά τους 45 κύκλους λειτουργίας του διφασικού βιοαντιδραστήρα με το συγκεκριμένο απόβλητο

Όπως γίνεται εμφανές από τον πίνακα 18 και τα διαγράμματα 7 και 8 η χρήση του Ymax βελτίωσε αισθητά τη λειτουργία του διφασικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο. Με τη χρήση του Ymax ο χρόνος του κάθε κύκλου τροφοδοσίας μειώθηκε στις 3 ημέρες και παράλληλα σημειώθηκε ως και 100% απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) αυξήθηκε κατά τους 3 πρώτους κύκλους λειτουργίας οπότε και παρέμεινε σταθερός.

Σε κάθε κύκλο λειτουργίας, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως υπήρχε ένα στάδιο καθίζησης ώστε να κατακρατείται η βιομάζα και το στερεό προσροφητικό, εντούτοις στο τέλος των 45 κύκλων με τη χρήση του συνθετικού αποβλήτου Ymax το στερεό προσροφητικό δεν ήταν εμφανές ούτε μακροσκοπικά ούτε μικροσκοπικά στο περιεχόμενο του αντιδραστήρα. Επομένως, ο αντιδραστήρας λειτουργούσε στους τελευταίους τουλάχιστον δύο κύκλους ως βιοαντιδραστήρας μίας υγρής φάσης.

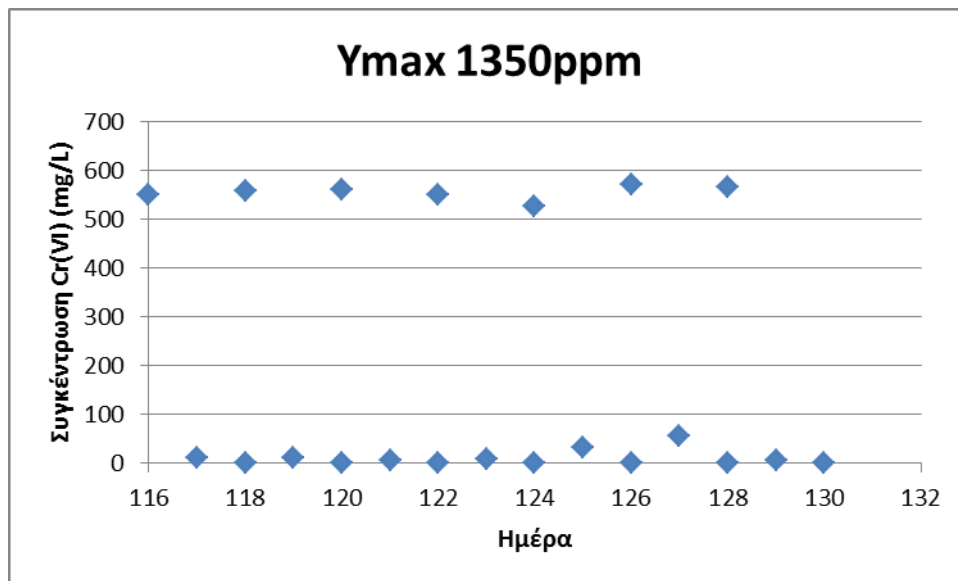
7.2 Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης

7.2.1 Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με υδραυλικό χρόνο παραμονής 116 ώρες

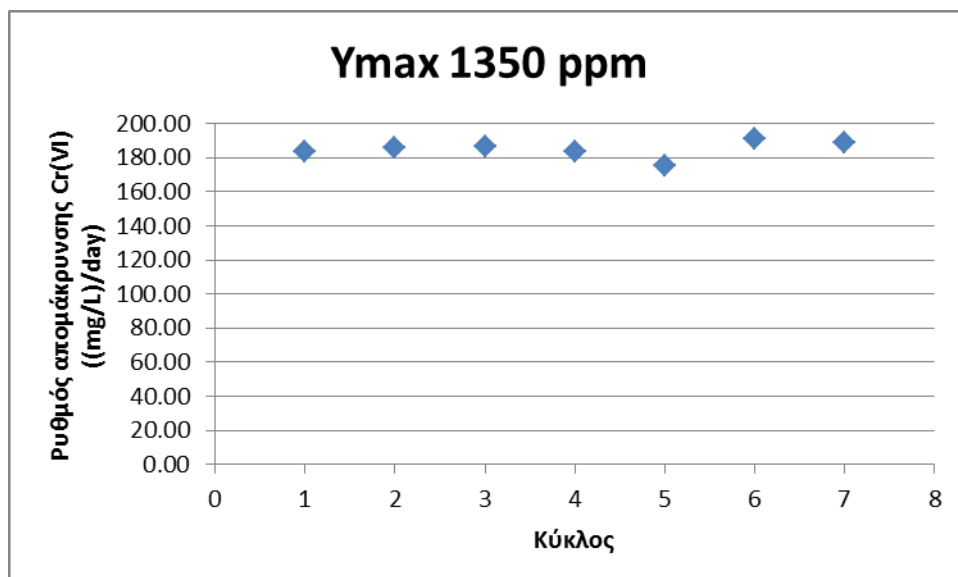
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 8 ο ρυθμός απομάκρυνσης του διφασικού συστήματος παρέμεινε σταθερός παρά το γεγονός ότι στους δύο τελευταίους κύκλους το στερεό προσροφητικό είχε εξαντληθεί στο σύνολό του. Επομένως, συνεχίσαμε να τροφοδοτούμε τον βιοαντιδραστήρα με Y_{max} που περιείχε 1350ppm Cr(VI) για να ελέγξουμε την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από τον βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και ο τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα παρέμειναν ίδιοι με αυτούς του διφασικού βιοαντιδραστήρα.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Συγκέντρωση γλυκόζης (g/L)	Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (ppm/ημέρα)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
116	1	550.8	4.8	183.25	99.81
117		11.63	4.15		
118		1.05	1.89		
118	2	557.4	5.9	185.80	100.00
119		11.97	3.5		
120		0	1.35		
120	3	560.5	4.7	186.83	100.00
121		6.72	3.49		
122		0	1.32		
122	4	550.7	4.7	183.47	99.95
123		9.54	3.81		
124		0.3	0.95		
124	5	526.3	4.1	175.43	100.00
125		32.2	3.8		
126		0	2.64		
126	6	572.4	4.5	190.80	100.00
127		56.5	4.63		
128		0	2.89		
128	7	565.7	4.4	188.57	100.00
129		4.85	3.96		
130		0	1.67		

Πίνακας 19. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Y_{max} για 7 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 9: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymax κατά τις 15 μέρες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με το συγκεκριμένο απόβλητο

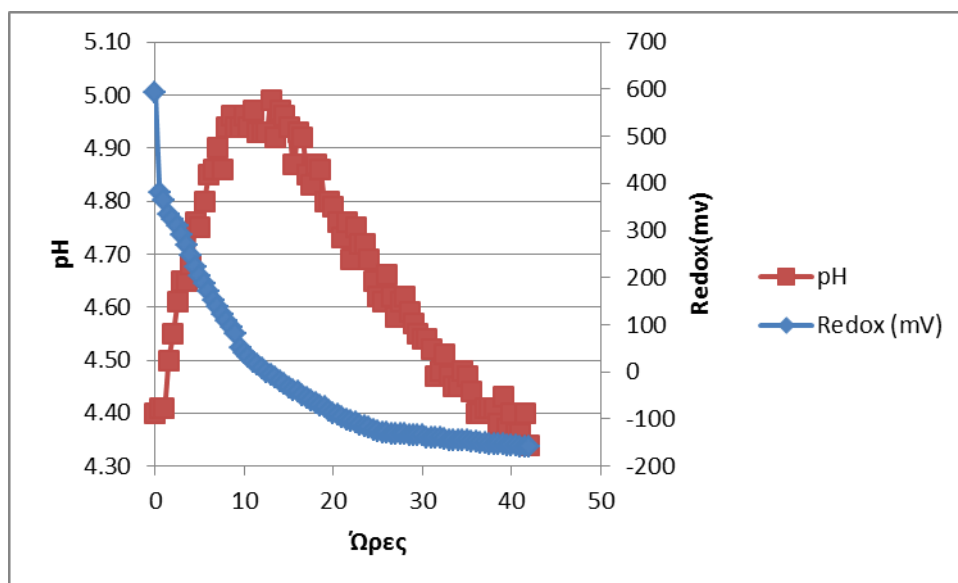


Διάγραμμα 10: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymax κατά τους 7 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μία φάσης με το συγκεκριμένο απόβλητο

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 19 και των διαγραμμάτων 9 και 10 γίνεται εμφανές ότι η αποτελεσματικότητα του αντιδραστήρα ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) παρέμεινε σταθερή. Επομένως, η χρήση του Cloisite® 30B είναι απαραίτητη για την εκκίνηση (start-up) του αντιδραστήρα, ενώ στη συνέχεια ο βιοαντιδραστήρας απομακρύνει το Cr(VI) με τον ίδιο ρυθμό τόσο παρουσία όσο και απουσία του στερεού προσροφητικού.

Προκειμένου να μελετήσουμε περαιτέρω τη διεργασία απομάκρυνσης του Cr(VI) στον βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης τοποθετήσαμε στον εργαστηριακό βιοαντιδραστήρα ηλεκτρόδιο pH και Redox για την on-line μέτρηση αυτών των

παραμέτρων. Στο διάγραμμα 11 φαίνονται οι τιμές του pH και του Redox για έναν ενδεικτικό κύκλο λειτουργίας του αντιδραστήρα μίας υγρής φάσης.



Διάγραμμα 11. Μεταβολή των τιμών του Redox και του pH για ένα κύκλο λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με Y_{max} με 1350ppm Cr(VI) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αντιστοιχεί στις 116 ώρες.

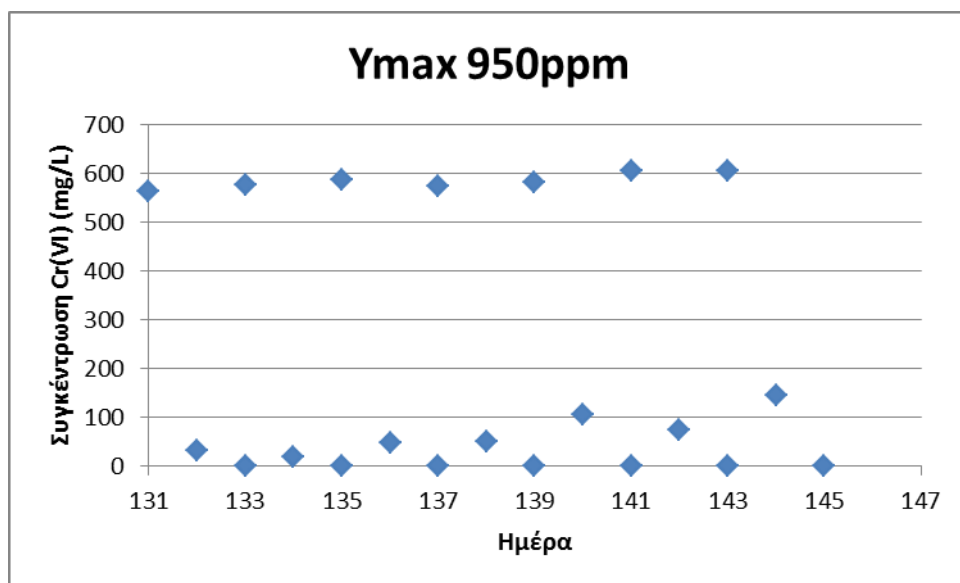
Παρατηρείται μία αρχική αύξηση του pH καθώς πραγματοποιείται η αναγωγή του Cr(VI) και παράλληλα μείωση του Redox. Επομένως λόγω της αναγωγής μέσα στον αντιδραστήρα έχουμε μεταβολή από οξειδωτικές σε αναγωγικές συνθήκες.

7.2.2 Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με υδραυλικό χρόνο παραμονής 83 ώρες

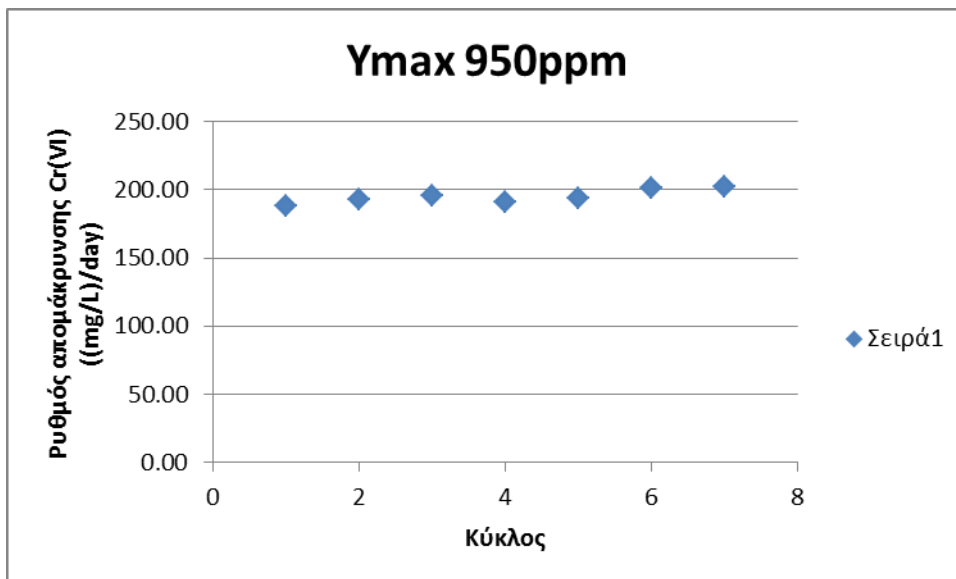
Προκειμένου να ελέγξουμε το εάν ο βιοαντιδραστήρας μίας υγρής φάσης μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά τα χρωμικά ιόντα με μικρότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής, τροποποιήσαμε τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα και κατά τη φάση της εκροής απομακρύνονταν 1.75L από το περιεχόμενό του σε αντίθεση με τα 1.25L που απομακρύνονταν. Αντίστοιχα η τροφοδοσία αυξήθηκε στα 1.75 L. Σε κάθε κύκλο τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα 1.75L Y_{max} με 950ppm Cr(VI) ώστε η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) σε κάθε κύκλο να είναι ίση με 550ppm.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Συγκέντρωση γλυκόζης (g/L)	Μέσος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (ppm/ημέρα)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
131	1	564.1	5.6	188.03	100
132		30.76	3.01		
133		0	0.79		
133	2	577.2	7.1	192.40	100
134		17.92	3.72		
135		0	2.3		
135	3	587.7	6.2	195.90	100
136		47.7	4.54		
137		0	2.65		
137	4	573.7	6.7	191.23	100
138		50.05	4.02		
139		0	2.64		
139	5	580.7	6.5	193.57	100
140		105.3	5.66		
141		0	3.45		
141	6	604.6	5.9	201.53	100
142		74.01	5.05		
143		0	2.32		
143	7	605.7	6.9	201.90	100
144		145.48	4.82		
145		0	2.33		

Πίνακας 20. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Y_{max} για 7 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



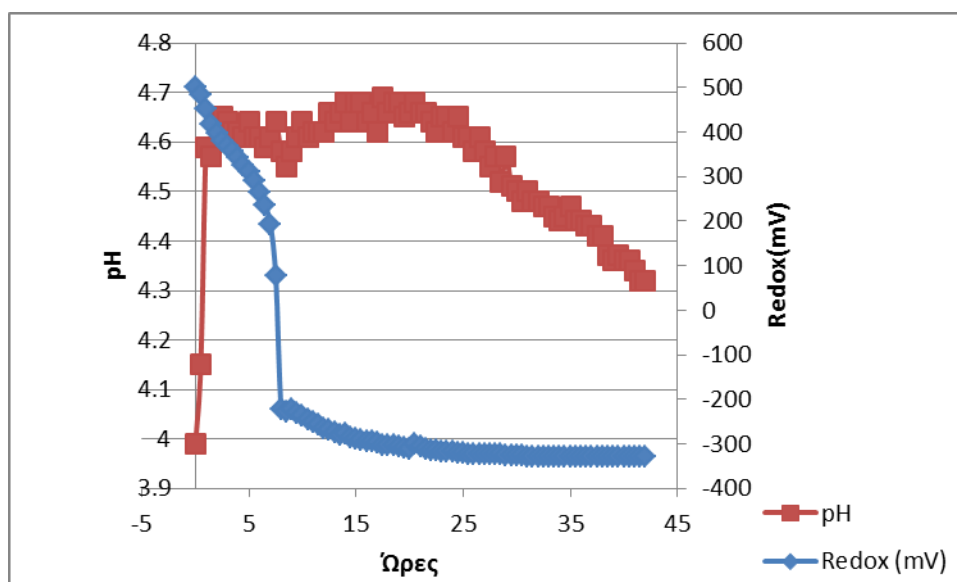
Διάγραμμα 12: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Y_{max} κατά τις 15 μέρες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης με το συγκεκριμένο απόβλητο



Διάγραμμα 13: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymax κατά τους 7 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας φάσης με το συγκεκριμένο απόβλητο

Όπως γίνεται εμφανές από τον πίνακα 20 και τα διαγράμματα 12 και 13 η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής του βιοαντιδραστήρα παρότι επηρέασε την απομάκρυνση του Cr(VI) κατά τις 24 πρώτες ώρες, δεν επηρέασε την % απομάκρυνση του Cr(VI) στις 48 ώρες και συνεπώς δεν επηρέασε το μέσο ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI).

Το pH του αντιδραστήρα όπως φαίνεται στο διάγραμμα 14 έχει μειωθεί σε σχέση με το pH του αντιδραστήρα που είχε μεγαλύτερο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Το pH και σε αυτές τις συνθήκες αυξάνεται κατά την αναγωγική διαδικασία. Το Redox, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 14 ακολουθεί καθοδική πορεία σημειώνοντας μία απότομη πτώση από τα +200mV έως τα -200mV.



Διάγραμμα 14. Μεταβολή των τιμών του Redox και του pH για ένα κύκλο λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με Ymax με 950ppm Cr(VI) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αντιστοιχεί στις 83 ώρες.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.

8.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την μελέτη της λειτουργίας ενός καινοτόμου διφασικού συστήματος για τη βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά απόβλητα. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και την επεξεργασία των μετρήσεων τα ακόλουθα συμπεράσματα, σχόλια, παρατηρήσεις:

- Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει στροφή στη μελέτη βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας καθώς παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα και είναι οικονομικότερες. Ωστόσο συγκεντρώσεις πάνω από το όριο αντοχής της χρησιμοποιούμενης βιομάζας παρεμποδίζουν τους μικροοργανισμούς να δράσουν, ώστε να επιτύχουν αναγωγή, βιοσυσσώρευση ή βιορόφηση του εξασθενούς χρωμίου.
- Τα αναερόβια συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι απλά στην κατασκευή και στη λειτουργία τους ενώ στο μεγαλύτερο βαθμό τους μπορεί να αυτοματοποιηθεί η λειτουργία τους.
- Η απόδοση του διφασικού βιοαντιδραστήρα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν άκρως ικανοποιητική καθώς εμφάνισε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
- Η απόδοση του βιοαντιδραστήρα μίας υγρής φάσης έδωσε υψηλά ποσοστά αναγωγής του Cr(VI) παρόμοια με του διφασικού βιοαντιδραστήρα δείχνοντας ότι η χρήση του στερεού προσροφητικού Cloisite® 30B είναι αναγκαία αποκλειστικά και μόνο για την εκκίνηση του αντιδραστήρα (start-up).
- Η χρήση του πλούσιου σε θρεπτικά συστατικά συνθετικού αποβλήτου Ymax βελτιστοποίησε την διαδικασία απομάκρυνσης Cr(VI). Επομένως για την βιολογική αναγωγή υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) είναι αναγκαία η ύπαρξη ενός πλούσιου υποστρώματος που να εξασφαλίζει την απαραίτητη πηγή άνθρακα και τα κατάλληλα θρεπτικά για τους μικροοργανισμούς.
- Για τον περαιτέρω έλεγχο της απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων από τον βιοαντιδραστήρα αυξήθηκε η ποσότητα εκροής από τα 1,25 L στα 1,75 L, με ίση ποσότητα τροφοδοσίας. Επομένως, ο βιοαντιδραστήρας μίας υγρής φάσης μπορεί να λειτουργήσει με μικρούς χρόνους παραμονής.
- 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.
- Επιτυγχάνεται πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω αναγωγής του σε τρισθενές.

8.2 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. Εύρεση εναλλακτικών οικονομικότερων υποστρωμάτων, και πιθανώς αγροτοβιομηχανικών παραπροϊόντων για την τροφοδοσία του βιοαντιδραστήρα.
3. Αυτοματοποίηση του τρόπου λειτουργίας του αντιδραστήρα.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. www.webelements.com. [Ηλεκτρονικό]
2. www.wikipedia.com. [Ηλεκτρονικό]
3. www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm. [Ηλεκτρονικό]
4. **Κονοφάγος, Κ.Η.** *Μεταλλογνωσία*. Αθήνα : Εκδ. Ε.Μ.Π., 1965. Τόμος Γ'.
5. **Barnhart, Joel.** "Occurrence, Uses and Properties of Chromium". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1997, Vol.26, No.1.
6. **Barnhart, Joel.** "Occurrence, Uses and Properties of Chromium". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1997, Vol.26, No.1.
7. **Francoise C. Richard, Alain C. M. Bourg.** "Aqueous Geochemistry of Chromium: A review". *Wat. Res.* 1991, Vol.25 No.7.
8. **J.Kotas, Z.Stasicka.** "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation". *Environmental Pollution*. 1999, 107.
9. "*Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity*". **Joel, Barnhart.** 6:6, s.l. : Journal of Soil Contamination, 1997.
10. <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>. [Ηλεκτρονικό]
11. **APHA-AWWA-WPCF.** *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 1999.
12. **Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian.** *CHROMIUM(VI) HANBOOK* . s.l. : Independent Environmental Technical Evaluation Group, CRC Press, 2005.
13. **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.
14. **Γ., Μαρκαντωνάτος.** *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*. Αθήνα : s.n., 1990.
15. **California Environmental Protection Agency.** State Water Resources Control Board.*Chromium-6 Drinking Water MCL.* [Ηλεκτρονικό]
http://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.shtml.
16. Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας. *Ηλεκτρονικό+
http://www.elinyae.gr/el/item_details.jsp?cat_id=927&item_id=8435.