



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ
ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ**

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΜΑΡΙΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΑΝΙΗΛ ΜΑΜΑΝΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2020

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και την καθοδήγηση και προθυμία σε επίλυση οποιασδήποτε απορίας μου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Στην παράγραφο αυτή δεν μπορώ να μην αναφέρω την μεγάλη βοήθεια και στήριξη που έδειξε, από την πρώτη μέρα έναρξης των πειραμάτων μέχρι και την τελευταία, η υποψήφια διδάκτορας Ανδριανή Γαλάνη.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τα παιδιά του εργαστηρίου για την υπέροχη παρέα τους και ειδικότερα τον Βαγγέλη, την Σταυρούλα και τον κ. Νίκο Κουρή. Επίσης τους μοναδικούς συμφοιτητές-φίλους μου, που πέραν από την φιλοξενία τους ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν σε ότι χρειαστώ. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ οφείλω να πω στην Έλπη Χατζημιτσή για την στήριξη σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ θα ήθελα να το εκφράσω στην οικογένεια μου για την διακριτική τους παρουσία στο παρασκήνιο κάθε προσπάθειας μου, η οποία αποτέλεσε καίρια συμβολή στην ολοκλήρωση κάθε βήματος της ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη βιολογικών και φυσικοχημικών μεθόδων για την επιτόπια εξυγίανση υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο. Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν μια σημαντική πηγή παροχής νερού για οικιακές, αρδευτικές και υδρευτικές ανάγκες. Ωστόσο, ο σύγχρονος τρόπος ζωής, όπως η αύξηση χρήσης χημικών, οι αστικοί και βιομηχανικοί ρύποι αποτελούν σήμερα την μεγαλύτερη απειλή για αυτά. Στο πλαίσιο λοιπόν, της προσπάθειας αντιμετώπισης της ρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων, εξετάστηκαν οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι, που δεν δημιουργούν επικίνδυνα παραπροϊόντα.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν τόσο πειράματα εδαφικών στηλών, προσομοιώνοντας τις συνθήκες ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα, όσο και πειράματα μικρόκοσμου, στα οποία προσομοιώθηκαν διαφορετικές περιπτώσεις αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Όσον αφορά τα πειράματα στήλης, σκοπός τους ήταν να εξεταστεί ο συνδυασμός χημικής και βιολογικής απομάκρυνσης του χρωμίου και ταυτόχρονα η αναγέννηση του διασθενούς σιδήρου στην στήλη. Συνολικά διήρκησαν 154 μέρες και πραγματοποιήθηκαν 14 πειραματικοί κύκλοι. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε κάθε πειραματικό κύκλο για τον έλεγχο του συστήματος, ήταν το εξασθενές χρώμιο, το νιτρώδες και νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$), τα θειούχα και θειικά ιόντα (S^{2-} , SO_4^{2-}), το ολικό και διαλυτό COD και τα πτητικά οξέα (VFAs). Επιπλέον, γίνονταν συχνές μετρήσεις για το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX), το pH και την αγωγιμότητα (EC). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με στοιχεία από τη βιβλιογραφία για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Παράλληλα με το πείραμα της στήλης, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα μικρόκοσμων. Σκοπός τους ήταν να εξεταστεί η απομάκρυνση του χρωμίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες, με την προσθήκη διαφορετικών αναγωγικών μέσων. Τα πειράματα είχαν χρονική διάρκεια 104 μέρες και σε κάθε πειραματικό κύκλο πραγματοποιούνταν δειγματοληψία για να εξεταστεί η απομάκρυνση του εξασθενούς

χρωμίου. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, γίνονταν επίσης μετρήσεις για τον έλεγχο του νιτρικού αζώτου($\text{NO}_3\text{-N}$) και του ολικού και διαλυτού COD.

ABSTRACT

The main subject of this thesis was the examination of the biological and physicochemical processes for the in-situ purification of underground aquifers contaminated with hexavalent chromium. Underground water is important for household, irrigation and water supply needs. However, the increasing use of chemicals nowadays and the pollution caused by the industries are the greatest threat to them. Therefore, in order to reduce the pollution of groundwater some eco-friendly methods have been examined.

The experiments took place at the Laboratory of Sanitary Technology of the National Technical University of Athens. Specifically, soil column and microcosm experiments were conducted, simulating the flow conditions in a groundwater aquifer and the reduction of hexavalent chromium in different anaerobic conditions, respectively.

The purpose of the soil column experiments was to examine the combination of chemical and biological removal of chromium and the regeneration of divalent iron. The experiments lasted 154 days and 14 experimental phases took place. In all experimental phases, samples were collected frequently from inlet and outlet of the columns and were analyzed for pH, ORP, DO, EC, total and hexavalent chromium, total and soluble COD, VFAs, nitrate, nitrite, sulfate and sulfide. The results were compared to those that came from bibliography to find out the parameters that affect the reduction of hexavalent chromium.

As mentioned before, microcosm experiments were carried out in order to examine the removal of chromium under different anaerobic conditions. These experiments lasted 104 days. Samples were taken in every experimental phase that took place to examine the removal of hexavalent chromium. The concentration of nitrate, total and soluble COD was controlled during the experiments.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	3
2.1 Το χρώμιο	3
2.2 Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου	4
2.2.1 Στοιχειακό χρώμιο Cr(0)	5
2.2.2 Δισθενές χρώμιο Cr(II) η Cr ⁺²	5
2.2.3 Τρισθενές χρώμιο Cr(III) ή Cr ⁺³	5
2.2.4 Εξασθενές χρώμιο	6
2.3 Χρήσεις χρωμίου	8
2.4 Το χρώμιο στο περιβάλλον	12
2.4.1 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα	13
2.4.2 Το χρώμιο στα εδάφη.....	13
2.4.3 Το χρώμιο στα υδάτινα συστήματα	14
2.5 Το χρώμιο στην ανθρώπινη υγεία	15
2.6 Νομοθετικό πλαίσιο	18
2.6.1 Νομοθετικό πλαίσιο Η.Π.Α.....	18
2.6.2 Νομοθετικό πλαίσιο Ευρωπαϊκής Ένωσης.....	19
2.6.3 Νομοθετικό πλαίσιο Ελλάδας	19
2.7 Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων	22
2.7.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης.....	22
2.7.2 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης.....	29
3. Πειραματικό πρωτόκολλο	34
3.1 Πειράματα Στήλης.....	34
3.1.1 Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών	35
3.1.2 Διαλύματα τροφοδοσίας.....	35
3.1.3 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων	38
3.1.4 Πειραματικό πρωτόκολλο	42

3.2 Πειράματα μικρόκοσμων.....	43
3.2.1 Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών	44
3.2.2 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων.....	45
3.2.3. Πειραματικό πρωτόκολλο	45
3.3 Προσδιορισμός μεθόδων ανάλυσης.....	46
3.3.1 Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου.....	47
3.3.2 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	49
3.3.3 Προσδιορισμός νιτρικού (NO ₃ -N) αζώτου και νιτρώδους (NO ₂ -N) αζώτου	50
3.3.4 Προσδιορισμός DO, ORP, Ph και EC.....	51
3.3.5 Προσδιορισμός θειούχων (S ₂ -) και θειικών ιόντων (SO ₄ ²⁻)	51
3.3.6 Προσδιορισμός Δισθενούς Σιδήρου (Fe ²⁺).....	52
3.3.7 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids; vfas)	52
4. Ανάλυση αποτελεσμάτων	54
4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης	54
4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων απο τη βιβλιογραφία	61
4.3 Αποτελέσματα μικρόκοσμων.....	66
4.3.1 Προσρόφηση εδάφους(περίπτωση 1)	67
4.3.2 Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο(περίπτωση 2)	68
4.3.3 Χημική αναγωγή (περιπτώσεις 3 και 4)	70
4.3.4 Βιολογική και χημική αναγωγή χωρίς αναγωγικό μέσο (περίπτωση 5).....	73
4.3.5 Βιολογική δράση με αναγωγικό μέσο(περιπτώσεις 6 και 7).....	75
4.3.6 Βιολογική (με αναγωγικό μέσο) και χημική αναγωγή (περιπτώσεις 8,9,10 και 11) ...	79
4.3.7 Άλλες παράμετροι πειραμάτων μικρόκοσμου.....	88
4.4 Σύγκριση-σχολιασμός αποτελεσμάτων μικρόκοσμων	90
5. Συμπεράσματα	95
5.1 Συμπεράσματα πειραμάτων στήλης.....	94
5.2 Συμπεράσματα πειραμάτων μικρόκοσμων.....	95
5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	95
6. Βιβλιογραφία.....	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2-1 Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του Ph	5
Σχήμα 2-2 Συχνότητα εμφάνισης των μορφών Cr(VI) στα υδάτινα συστήματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 10 ⁻⁶ M και σε εύρος pH 1-14 (Kotás, J. And Stasicka, Z.2000).....	7
Σχήμα 2-3 Διάγραμμα Frost για τις μορφές εμφάνισης χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής.....	7
Σχήμα 2-4 Διάγραμμα Pourbaix για τις κύριες εμφανίσεις χρωμίου(Pourbaix ,M.1969)	14
Σχήμα 2-5 Η μικροβιακή αναγωγή σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες(Dhal et al., 2013) ...	31
Σχήμα 3-1 Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσει των τιμών απορρόφησης	48
Σχήμα 4-1 Αποτελέσματα της εξέλιξης απομάκρυνσης του εξασθενές χρωμίου	56
Σχήμα 4-2 Αποτελέσματα σταθερών κινητικής πρώτης τάξης k1	59
Σχήμα 4-3 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 1.....	68
Σχήμα 4-4 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2.....	69
Σχήμα 4-5 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3.....	70
Σχήμα 4-6 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσηςCr(VI) περίπτωσης 4.....	72
Σχήμα 4-7 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5.....	75
Σχήμα 4-8 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσηςCr(VI) περίπτωσης 6.....	77
Σχήμα 4-9 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7.....	79
Σχήμα 4-10 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8.....	81
Σχήμα 4-11 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9.....	82
Σχήμα 4-12 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10.....	85
Σχήμα 4-13 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 11.....	87
Σχήμα 4-14 Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών (NO ₃ -N) συναρτήσει του χρόνου	88
Σχήμα 4-15 Αποτελέσματα συνολικών μαζών απομάκρυνσης Cr(VI)	90
Σχήμα 4-16 Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνση.....	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1 Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και οι χαρακτηριστικές ενώσεις τους(Greenwood et al.,1997)	4
Πίνακας 2-2 Λίστα παραγωγής και εξόρυξης χρωμίου από Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα(Suzette, M. Kimball, 2016).....	11
Πίνακας 2-3 Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον.....	12
Πίνακας 2-4 Λίστα φαγητών που περιέχουν συγκεντρώσεις χρωμίου. (Bielicka, A. et al.,2005)	17
Πίνακας 2-5 Συγκεντρώσεις χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα (Gheju,M. 2011).....	17
Πίνακας 2-6 Οριακές τιμές συγκέντρωσης χρωμίου στην Ελλάδα που ισχύουν από 1/1/2004	20
Πίνακας 2-7 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά για το χρώμιο	21
Πίνακας 2-8 Κατάλογος διαθέσιμων μεθόδων αποκατάστασης(R. Jobby et al., 2018).....	33
Πίνακας 3-1 Χαρακτηριστικά Στήλης	39
Πίνακας 3-2 Χαρακτηριστικά νερού Οινοφύτων	44
Πίνακας 3-3 Αρχικές συγκεντρώσεις για κάθε περίπτωση	46
Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο ανακυκλοφορίας	58
Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα των φυσικοχημικών παραμέτρων	60
Πίνακας 4-3 Σύγκριση αποτελεσμάτων οργανικής τροφής.....	61
Πίνακας 4-4 Σύγκριση αποτελεσμάτων ρυθμών απομάκρυνσης k1	62
Πίνακας 4-5 Σύγκριση συνολικών μαζών απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο	64
Πίνακας 4-6 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης περίπτωσης 1.....	67
Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2.....	69
Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3.....	71
Πίνακας 4-9 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4.....	73
Πίνακας 4-10 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5.....	74
Πίνακας 4-11 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6.....	76

Πίνακας 4-12 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7.....	78
Πίνακας 4-13 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8.....	80
Πίνακας 4-14 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9.....	82
Πίνακας 4-15 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10.....	84
Πίνακας 4-16 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 11.....	86
Πίνακας 4-17 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	89
Πίνακας 4-18 Αποτελέσματα συνολικών μαζών απομάκρυνσης Cr(VI).....	91
Πίνακας 4-19 Αποτελέσματα συνολικών πειραματικών κύκλων που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση.....	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Το χρώμιο στο περιοδικό πίνακα	3
Εικόνα 2.2 Κρύσταλλοι χρωμίου	3
Εικόνα 2.3 Διάφορες ενώσεις χρωμίου	4
Εικόνα 2.4 Φωτογραφία από κομμάτι του Ασωπού ποταμού που λόγω ρύπανσης από χρώμιο και άλλους ρύπους εμφανίζει χρώμα στα νερά του	9
Εικόνα 2.5 Ανοξειδωτος χάλυβας	9
Εικόνα 2.6 Οι Φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμίου (R. Jobby et al., 2018).....	28
Εικόνα 3.1 Πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)	35
Εικόνα 3.2 Διαλύματα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου(EVO)	37
Εικόνα 3.3 Εργαστηριακή διάταξη στήλης: (1) Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, (2) Δοχείο διαλύματος Cr(VI), (3) Περισταλτική αντλία, (4) Είσοδος στήλης, (5) Έξοδος στήλης, (6) Αέριο άζωτο	40
Εικόνα 3.4 Εργαστηριακή διάταξη στηλών	41
Εικόνα 3.5 Οι 22 αντιδραστήρες(serum bottles) στα πειράματα μικρόκοσμου.....	45
Εικόνα 3.6 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-150 mg/L O ₂ και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000 mg/L O ₂	49
Εικόνα 3.7 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου (NO ₃ -N).....	50
Εικόνα 3.8 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου (Fe(II)).....	52

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας, έχει οδηγήσει στην υπερεκμετάλλευση των διαθέσιμων πόρων, καθώς και την άναρχη διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα έχει γίνει ένα παγκόσμιο ζήτημα, με τη σοβαρότητα και τα επίπεδα της ρύπανσης να διαφέρουν από μέρος σε μέρος. Τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα είναι το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και το χρώμιο (Cr) γνωστά για την τοξικότητά τους, τη μη βιοδιασπασιμότητα, και τη τάση βιοσυσσώρευσης (Garg et al., 2007). Από αυτά, το χρώμιο (Cr) έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο σε βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα, όσο και σε διεργασίες ηλεκτρολυτικής επικάλυψης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το Cr (VI), ως ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα, να συσσωρεύεται συνεχώς στο περιβάλλον κυρίως ως συνέπεια των μεγάλων βιομηχανικών χρήσεων (Langard S., 1990).

Τα λύματα που εκχέονται στο περιβάλλον χωρίς επαρκή επεξεργασία, έχουν προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στους ανθρώπους στις μη αναπτυσσόμενες χώρες, όπου προηγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας είτε δεν είναι διαθέσιμες είτε δεν είναι οικονομικά εφικτές (Khan S., et al 2009). Ως εκ τούτου, πολλές ερευνητικές ομάδες σε όλο τον κόσμο προσπαθούν να αναπτύξουν μια αποτελεσματική τεχνολογία για την απομάκρυνση ή μετατροπή του Cr (VI) στο λιγότερο τοξικό Cr(III). Επομένως, είναι σκόπιμο η μέθοδος αποκατάστασης να είναι τέτοια ώστε να φέρει το χρώμιο εντός των επιτρεπτών ορίων. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί η επί τόπου βιολογική και παράλληλα φυσικοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές, με πειράματα εδαφικών στηλών, που προσομοιώνουν την κίνηση σε έναν φυσικό υπόγειο υδροφόρα και πειράματα μικρόκοσμων.

Παράλληλα με τα πειράματα της στήλης πραγματοποιήθηκαν και πειράματα μικρόκοσμου κατά τα οποία εξετάστηκαν διαφορετικές συνθήκες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με σκοπό την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία διαρθρώνεται ως εξής:

Κεφάλαιο 1°: Περιλαμβάνει την εισαγωγή στο θέμα για το οποίο πραγματοποιείται η παρούσα διπλωματική, καθώς και τον σκοπό της.

Κεφάλαιο 2°: Παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας και δίνονται πληροφορίες σχετικά με το χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον (έδαφος, ύδατα και ατμόσφαιρα), αναλύονται οι διάφορες μορφές εμφάνισής του, καθώς και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Γίνεται επίσης αναφορά στην τοξικότητα του χρωμίου και τις επιπτώσεις που έχει στον ανθρώπινο οργανισμό και γενικότερα στα οικοσυστήματα. Τέλος, παρατίθενται τα νομοθετικά όρια που αφορούν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου για άρδευση και ύδρευση.

Κεφάλαιο 3°: Γίνεται καταγραφή του πειραματικού πρωτόκολλου και γενικότερα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε, με σκοπό τον σχεδιασμό και τη λειτουργία των στηλών, καθώς και των μικρόκοσμων.

Κεφάλαιο 4°: Παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Κεφάλαιο 5°: Συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Κεφάλαιο 6°: Παρατίθεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

Το Χρώμιο, είναι ένα λαμπερό και αργυρόχρωμο μέταλλο. Είναι το 24ο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, με μέσο ατομικό βάρος 51,996gr. Το χημικό του σύμβολο είναι το Cr και σύμφωνα με τους Sinha et al.(2005) και Economidou-Eliorou et al.(2013) καθίσταται ως το 21^ο σε αφθονία μέταλλο στο φλοιό της Γης. Χαρακτηρίζεται ως ένα σχετικά ενεργό μέταλλο, το οποίο δεν αντιδρά με το νερό, αντιδρά όμως με τα περισσότερα μέταλλα και το οξυγόνο, σχηματίζοντας πολύχρωμες ενώσεις που καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες(άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο.

The image shows a periodic table of elements with the following labels: ΟΜΑΔΕΣ (Groups) at the top, ΠΕΡΙΟΔΟΙ (Periods) on the left, and various element categories like Αμέταλλα (Non-metals), Μεταλλοειδή (Metalloids), and Μεταλλά (Metals). Chromium (Cr) is located in Group 6, Period 4, and is highlighted with a red circle. A callout box to the right shows a sample of Chromium with the following information: 24, Cr, Chromium, 51.9961.

Εικόνα 2.1 Το χρώμιο στο περιοδικό πίνακα



Εικόνα 2.2 Κρύσταλλοι χρωμίου



Εικόνα 2.3 Διάφορες ενώσεις χρωμίου

2.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο εμφανίζεται σε αρκετές καταστάσεις οξείδωσης (-2 έως +6), αλλά το τρισθενές χρώμιο [Cr (III)] και το εξασθενές [Cr (VI)] είναι οι πιο κοινές και σταθερές στο φυσικό περιβάλλον (Ashraf et al., 2017). Στη συνέχεια, αναφέρονται οι διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, ενώ στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ενώσεις για τον κάθε αριθμό οξείδωσης.

Πίνακας 2-1 Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και οι χαρακτηριστικές ενώσεις τους (Greenwood et al., 1997)

Αριθμός οξείδωσης	Χαρακτηριστική ένωση
-2	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
1	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$
2	CrCl_2
3	CrCl_3
4	K_2CrF_6
5	K_3CrO_8
6	K_2CrO_4

2.2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0)

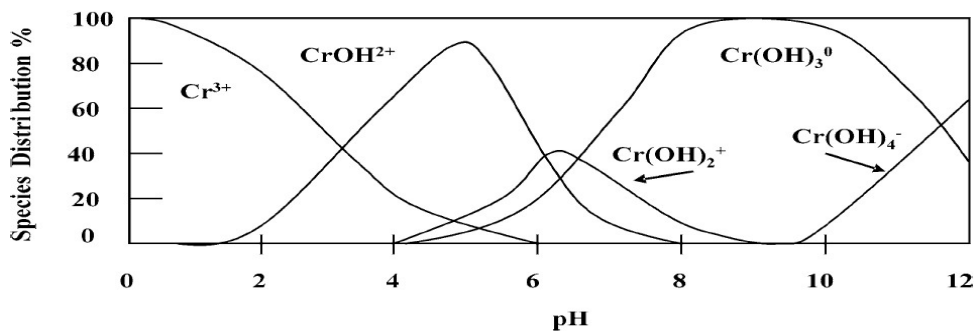
Το Cr(0) συναντάται τόσο σπάνια στην φύση που μερικοί επιστήμονες αμφισβητούν την ύπαρξη του. Παρόλα αυτά έχουν βρεθεί κατά καιρούς κοιτάσματα στη Ρωσία (Gorshkon *et al.*, 1996).

2.2.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(II) ή Cr+2

Το Cr(II) θεωρείται ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, αλλά παρουσία οξυγόνου γίνεται ασταθές (Sandhya M and Ram N., 2016). Η πλέον γνωστή του ένωση είναι το CrCl₂, αλλά και αυτό εμφανίζεται σπάνια στη φύση.

2.2.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(III) ή Cr+3

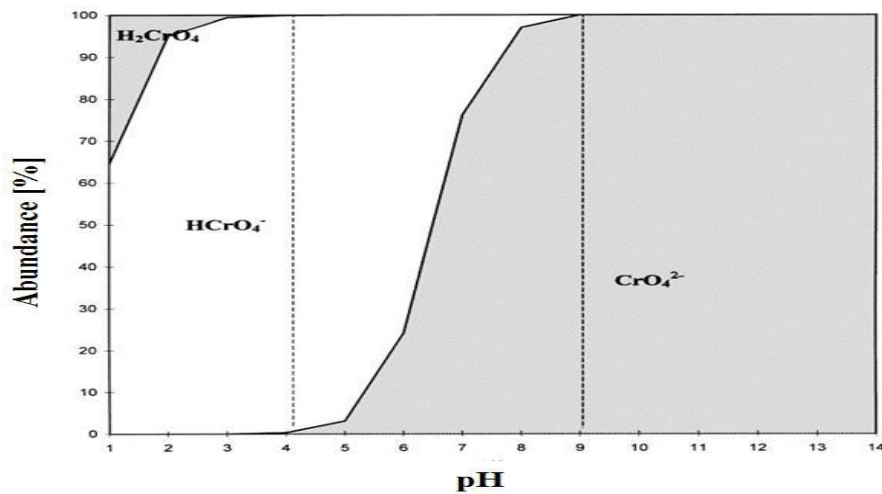
Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) είναι η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου στο περιβάλλον. Το γεγονός ότι, έχει την τάση να προσροφάτε στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα, το καθιστά σχετικά αδρανές και μειωμένης τοξικότητας ως προς υδρόβιους οργανισμούς. Ανάλογα με την τιμή του pH, εμφανίζεται στην φύση με τη μορφή χρωμιούχων οξειδίων (Cr₂O₃) και υδροξειδίων (Cr(OH)₃), καθώς και ως διαλυτά κατιόντα CrOH²⁺ και Cr(OH)²⁺ (Guertin *et al.*, 2005). Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί βασικό συστατικό της διατροφής ανθρώπων και ζώων, όπου μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζει την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα (DeFlora *et al.*, 1990). Σε αυξημένες όμως συγκεντρώσεις είναι πιθανό να περιορίσει τη λειτουργία αυτών των μεταβολικών ενζύμων και να αποβεί τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Για το λόγο αυτό, η συνιστώμενη μέση ημερήσια δόση τρισθενούς χρωμίου για τους ενήλικες είναι 50-200mg (Demir και Arisoy, 2007).



Σχήμα 2-1 Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του Ph

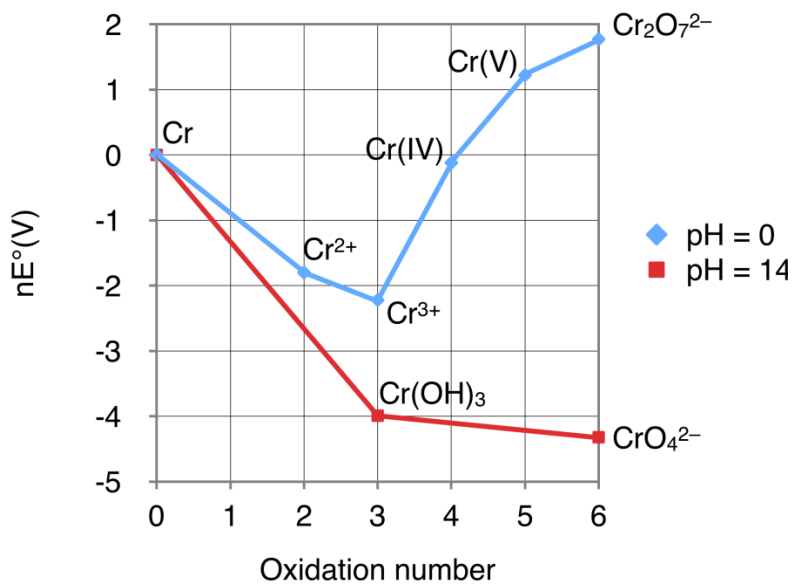
2.2.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου. Τα απόβλητα των βιομηχανιών κυρίως της μεταλλουργίας, βυρσοδεψείας και ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι η κύρια πηγή εμφάνισης του εξασθενούς χρωμίου στη φύση. Το εξασθενές χρώμιο είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Απαντάται με τη μορφή χρωμικών (CrO_4^{2-}) και διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντων ή ακόμα και ως χρωμικό βάριο (BaCrO_4) ή διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Το χρωμικό νάτριο και το διχρωμικό νάτριο χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή των περισσότερων άλλων ενώσεων χρωμίου (Anger G. et al., 2000). Επίσης, σύμφωνα με τον Jacques (2004), οι παραπάνω ενώσεις θεωρούνται σταθερές, αλλά παράλληλα και ισχυρά οξειδωτικά. Έχει αποδειχθεί ότι το εξασθενές χρώμιο είναι ένας τοξικός, καρκινογόνος (VenittandLevy, 1974) και μεταλλαξιόγόνος (Nishioka, 1975) παράγοντας και μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου (προβλήματα στο συκώτι και τα νεφρά, ερεθισμό του γαστρεντερικού συστήματος, ακόμη και θάνατο) (Sharma et al., 1995). Οι Browning και Wise (2017) ανακάλυψαν το μηχανισμό καρκινογένεσης στον πνεύμονα, ο οποίος προκαλείται από σωματίδια Cr(VI). Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί το ενδιαφέρον για το χρώμιο, εξαιτίας της αύξησής του σε τοξικά επίπεδα στο περιβάλλον. Στο Διάγραμμα 2.2, οι Kotaš J. και Stasicka Z. (2000) παρουσιάζουν τη συχνότητα εμφάνισης των διάφορων μορφών εξασθενούς χρωμίου, ανάλογα με την τιμή του pH.



Σχήμα 2-2 Συχνότητα εμφάνισης των μορφών Cr(VI) στα υδάτινα συστήματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 10⁻⁶ M και σε εύρος pH 1-14 (Κοτάς J. And Stasicka Z., 2000)

Επίσης στο διάγραμμα 2.3 που ακολουθεί φαίνονται οι μορφές χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Σχήμα 2-3 Διάγραμμα Frost για τις μορφές εμφάνισης χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής.

2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Περίπου το 90% των ολικών χρωμιτικών μεταλλευμάτων καταναλώνεται ως παράγοντας κραματοποίησης με τη μορφή σιδηροχρωμίου για την παραγωγή είτε ανοξειδωτού χάλυβα είτε σε άλλες μη σιδηρούχες μεταλλουργικές βιομηχανίες. Το υπόλοιπο 10% των μεταλλευμάτων χρωμίτη χρησιμοποιείται σε πυρίμαχα, τσιμέντα, γυαλί, κεραμικά, μηχανήματα, στην ηλεκτρολυτική επικάλυψη, συντήρηση ξύλου, και στις βιομηχανίες χρωστικών ουσιών.(Dhal B. et al., 2013).Χαρακτηριστικό παράδειγμα, μόνο στην Ινδία, περίπου 2000-3000 τόνοι χρωμίου διαφεύγουν στο περιβάλλον ετησίως από τις βιομηχανίες βυρσοδεψείων, με τα υγρά απόβλητα τους να περιέχουν χρώμιο σε συγκέντρωση 2000-5000 mg/L, τιμές που είναι πολύ υψηλότερες από το συνιστώμενο επιτρεπόμενο όριο απόρριψης των 2mg/L.(Sandhya M και Ram N.,2016).

A) Μεταλλουργία

Οι βιομηχανίες μεταλλουργίας αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης χρωμίου στο περιβάλλον λόγω της χρήσης του σε ανοξειδωτους χάλυβες, κραματοποιημένους χάλυβες και μη σιδηρούχα κράματα. Η εκτιμώμενη συνολική ετήσια κατανάλωση χρωμίου είναι 12,5 εκατομμύρια τόνοι, εκ των οποίων το 85% καταναλώνεται από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, 8% από τις χημικές βιομηχανίες και 7% από τα πυρίμαχα(Darrie G., 2001). Λόγω της μεγάλης ζήτησης προϊόντων από ανοξειδωτο χάλυβα έχει καταστεί αναγκαία η συχνή εξόρυξη χρωμιτικού μετάλλου και η παραγωγή μεταλλικών σιδηροχρωμίων(Deeley et al.,1981).

Ο ανοξειδωτο χάλυβας κάνει πιο ανθεκτικές τις μεταλλικές επιφάνειες απέναντι στη φθορά από διάβρωση, την οξείδωση και τις υψηλές θερμοκρασίες και τους προσφέρει μεγάλη σκληρότητα (Xia et al., 2000). Οι ανοξειδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται τόσο στη βιομηχανία και τον κατασκευαστικό τομέα, όσο και στα ανοξειδωτα μέρη ειδών υγιεινής. Επιπλέον παράδειγμα της χρήσης του μεταλλικού σιδήρου, είναι ο χυτοσίδηρος, ο οποίος αποτελεί επίσης κράμα σιδήρου- άνθρακα και μπορεί να περιέχει Cr σε ποσοστό από 0.5 έως 30%, γεγονός που του προσδίδει ιδιότητες όπως είναι η σκληρότητα, καθώς και η αντοχή στη φθορά

και τη διάβρωση. Το χρώμιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και σε μη σιδηρούχα κράματα, όπως είναι τα κράματα νικελίου, τιτανίου-χαλκού, κ.ά. (Bielicka A. et al., 2004)



Εικόνα 2.4 Φωτογραφία από κομμάτι του Ασωπού ποταμού που λόγω ρύπανσης από χρώμιο και άλλους ρύπους εμφανίζει χρώμα στα νερά του



Εικόνα 2.5 Ανοξειδωτος χάλυβας

B) Πυρίμαχη Βιομηχανία

Μια άλλη σημαντική βιομηχανική χρήση χρωμίου είναι στα πυρίμαχα υλικά. Τα πυρίμαχα υλικά διατηρούν τη σταθερότητά τους ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της χρήσης του οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο είναι πολύ ανθεκτικό σε υψηλή θερμοκρασία, με θερμοκρασία τήξης 2275°C (Bielicka A. et al., 2004). Ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) είναι ένα σημαντικό

πυρίμαχο υλικό όπου μεταξύ άλλων χρησιμοποιείται για την παραγωγή ειδικών πυρίμαχων τούβλων

Γ) Χημική βιομηχανία

Χρωστικές ουσίες

Χημικές ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες και ως στερεωτικά για βαφές. Οι ενώσεις αυτές προσδίδουν μια ποικιλία χρωμάτων (κίτρινο, κόκκινο, πορτοκαλί, πράσινο) και ταυτόχρονα, αντοχή στη διάβρωση. Χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιπτώσεις, όπως σε διαγραμμίσεις δρόμων για τον έλεγχο της κυκλοφορίας, σε υφάσματα για την ενίσχυση των χρωμάτων, σε κτίρια ή οχήματα με έντονα χρώματα (Jacobs και Testa, 2004), στην υαλοποιία, στα πλαστικά και στην κεραμική (Anger et al., 2000)

Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

Χημικές ενώσεις του χρωμίου μπορούν, επίσης να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μεταλλικών επιφανειών, τόσο για τη διακοσμητική επιχρωμίωση, όσο και για την επιχρωμίωση με σκοπό την αύξηση της αντοχής και της ανθεκτικότητας των επιφανειών αυτών (Jacobs και Testa, 2004). Χαρακτηριστικά παραδείγματα επιχρωμίωσης, αποτελούν οι προφυλακτήρες αυτοκινήτων, εξαρτήματα ειδών υγιεινής, καθώς και εξαρτήματα μηχανημάτων (Saha et al., 2011).

Βυρσοδεψία

Η βυρσοδεψία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του χρωμίου στο περιβάλλον. Κατά την επεξεργασία δερμάτων, άλατα χρωμίου, όπως το βασικό θειικό χρώμιο ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4$), χρησιμοποιούνται ευρέως ως παράγοντες για τη μετατροπή των δερμάτων (Ramteke P Wetal., 2010). Τα λύματα που παράγονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, είναι κατά κύριο λόγο πλούσια σε οργανικές ουσίες, φαινόλες, τανίνες και βαρέα μέταλλα, και κυρίως χρώμιο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, περίπου 32 τόνοι άλατα θειικού χρωμίου χρησιμοποιούνται ετησίως σε ινδικές βιομηχανίες βυρσοδεψείας. Ως

αποτέλεσμα της απρογραμματίστης διάθεσης των χρησιμοποιημένων αποβλήτων περίπου 2000-3200 τόνοι χρωμίου διαφεύγουν στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα την πρόκληση σοβαρής οικολογικής ανησυχίας(Prakash Chandra και Kamla Kulshreshtha, 2004).

Άλλες χρήσεις

Από τη διάβρωση των εμπορικών αποβλήτων, σημαντικές ποσότητες χρωμίου και άλλων βαρέων μετάλλων απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Παράδειγμα αποτελούν τα λιπαντικά, που χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά έναντι φθοράς στα οχήματα και περιέχουν σημαντικές ποσότητες χρωμίου,(περίπτωση ανεπαρκών κινητήρων)(Nagajyoti Pc.et al.,2010). Ακόμη, η αποτέφρωση των αστικών αποβλήτων παράγει σημαντικές ποσότητες χρωμίου.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται οι ετήσιες τιμές εξόρυξης και παραγωγής χρωμίτη κατά την περίοδο 2014-2015, σύμφωνα με Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα (Suzette M. Kimball, 2016). Το Καζακστάν έχει περίπου το 50% του παγκόσμιου χρωμιτικού μεταλλεύματος, αλλά η Νότιος Αφρική είναι κορυφαία στην εξόρυξη σιδηροχρωμίτη τα τελευταία δύο χρόνια. Η Κίνα έχει αναδειχθεί ως ο κορυφαίος παραγωγός ανοξειδωτού χάλυβα και είναι η χώρα που οδηγεί σε παραγωγή χρωμίου και σιδηροχρωμίου. Περίπου το 95% των πηγών χρωμίου είναι γεωγραφικά συγκεντρωμένη στο Καζακστάν και στη Νότια Αφρική.

Πίνακας 2-2 Λίστα παραγωγής και εξόρυξης χρωμίου από Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα(Suzette M. Kimball, 2016)

Country	Mine production for the year 2014 and 2015 ($\times 10^3$ metric ton)		Shipping grade reserves ($\times 10^3$ metric ton)
	2014	2015	
Kazakhstan	3700	3800	230,000
South Africa	12,000	15,000	200,000
India	3540	3500	54,000
Turkey	2600	3600	Not applicable
Other countries	4590	4600	Not applicable
United States	Not applicable	Not applicable	620
World total (rounded)	26,400	27,000	>480,000

2.4 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το χρώμιο το συναντάμε στο περιβάλλον κυρίως με την μορφή του τρισθενούς χρωμίου. Οι βιομηχανίες, αποτελούν τη βασική πηγή εξασθενούς χρωμίου, χωρίς ωστόσο να αποκλείονται οι περιπτώσεις αυξημένων συγκεντρώσεων λόγω φυσικής ρύπανσης, όπως για παράδειγμα η έκρηξη ηφαιστειών. Οι συγκεντρώσεις και τα χαρακτηριστικά των ενώσεων του χρωμίου στο περιβάλλον είναι πολύ ευμετάβλητα με αποτέλεσμα ο εντοπισμός ενδεχόμενης ρύπανσης να καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος.

Στο περιβάλλον, η ρύπανση με Cr(VI) μεταβάλλει τη δομή των εδαφικών και μικροβιακών κοινοτήτων και μειώνει την ανάπτυξή τους. Αν το Cr(VI) εισέλθει στην τροφική αλυσίδα, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος, ρινικό ερεθισμό, έλκος και καρκίνωμα του πνεύμονα σε ανθρώπους και ζώα, μαζί με συσσώρευση στον πλακούντα που βλάπτει την εμβρυϊκή ανάπτυξη στα θηλαστικά (Verma T. et al., 2001; Madhavi V. et al., 2013)

Στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των τυπικών συγκεντρώσεων χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 2-3 Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
ΦΥΣΙΚΑ ΕΔΑΦΗ	1–1,000 mg/kg	Bini et al. (2008); Pechova and Pavlata (2007)
ΘΑΛΑΣΣΑ	0.005–0.8 µg/L	Beni et al. (2007) ATSDR (2008)
ΑΕΡΑΣ	<0.01 µg/m ³	Caggiano et al. (2005); ATSDR (2008)
ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ	0.16–300 µg/L	Fantoni et al. (2002); Kumar and Riyazuddin (2009)
ΠΟΤΑΜΙΑ	0.2–114.4 µg/L	ATSDR (2008); Beni et al. (2007)

2.4.1 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

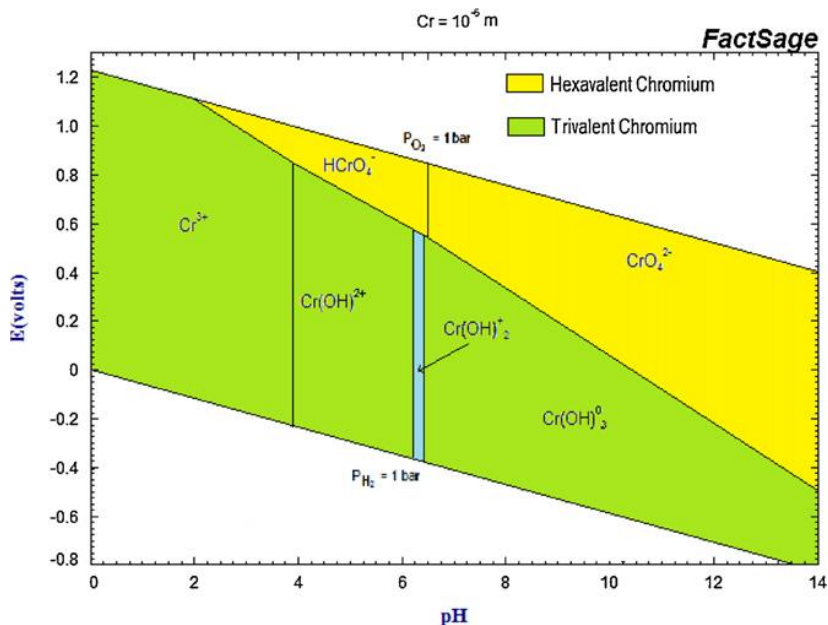
Κύρια πηγή εμφάνισης του (περίπου 60-70%) είναι και σε αυτή την περίπτωση οι ανθρώπινες δραστηριότητες(βιομηχανίες μεταλλουργίας, παραγωγή πυρίμαχων τούβλων κ.α.), ενώ το υπόλοιπο 30-40% οφείλεται σε φυσικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση των εδαφών και των πετρωμάτων και ο καπνός από δασικές πυρκαγιές (Bielicka A. et al., 2005).Ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς και διασποράς χρωμίου σε διάφορα οικοσυστήματα, ακόμη και σε περιοχές μακριά από την πηγή εμφάνισης του. Η συγκέντρωση χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται κατά μέσο όρο από $1\text{ng}/\text{m}^3$ έως $10\text{ng}/\text{m}^3$, σε ρυπασμένες πόλεις. Βέβαια οι συγκεντρώσεις αυτές επηρεάζονται ανά πάσα στιγμή από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την απόσταση της περιοχής από την πηγή έκλυσης, καθώς και από τις καιρικές συνθήκες(Barabasz W. et al.,1998; Merian E.,1991).

2.4.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

Σε αντίθεση με τα άλλα οικοσυστήματα, η κύρια πηγή εμφάνισης του χρωμίου στο έδαφος οφείλεται κυρίως στην αποσάθρωση των πετρωμάτων. Οι οφιολιθικοί βράχοι και ειδικά τα παράγωγά τους, όπως ο σερπεντινίτης (που περιέχει σερπεντίνη, χρωμιοχλωρίτη, τάλκη, κλπ.),λόγω καιρικών συνθηκών αποτελούν τη βασική γεωγενική πηγή χρωμίου στο περιβάλλον (Nriagu και Nieboer, 1988). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στο έδαφος το χρώμιο εμφανίζεται σε μικρές συγκεντρώσεις, που κυμαίνονται από 0,02 έως 58 $\mu\text{mol}/\text{g}$ (Coleman, 1988, Richard and Bourge, 1991).Τυχόν αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στο έδαφος υποδηλώνει την παρουσία ανθρώπινης παρέμβασης.

Οι μορφές εμφάνισης του χρωμίου στο έδαφος, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Όπως φαίνεται και στο θερμοδυναμικό διάγραμμα Eh-pH (Pourbaix M, 1969), η σταθερότητα του Cr(III), του Cr(VI) και του pH είναι σημαντική παράμετρος για την οξειδοαναγωγική χημεία του χρωμίου.

Στα περισσότερα εδάφη, την κυρίαρχη μορφή χρωμίου αποτελεί το τρισθενές χρώμιο (Dhal et al.,2013), το οποίο εμφανίζεται είτε ως αδιάλυτη ένωση $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είτε ως Cr(III) προσροφημένο στα εδαφικά συστατικά.



Σχήμα 2-4 Διάγραμμα Pourbaix για τις κύριες εμφανίσεις χρωμίου (Pourbaix M, 1969)

2.4.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η ρύπανση του νερού είναι ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, το οποίο προκύπτει από τον υδρολογικό κύκλο. Τα υπόγεια ύδατα είναι η κύρια πηγή πόσιμου νερού για περίπου 2 δισεκατομμύρια ανθρώπους (Gleeson et al., 2010). Εντούτοις, η παρουσία του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το γεωλογικό υπόβαθρο της εκάστοτε περιοχής (Kargara et al., 2015), καθώς και από τις επικρατούσες υδρογεωλογικές συνθήκες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωσή του (Kazakis et al., 2015). Υπάρχουν πολλά μη αποικοδομήσιμα, τοξικά χημικά που παράγονται από διάφορες βιομηχανίες. Φαινόμενα ρύπανσης υδάτων, κυρίως ποταμών, από εξασθενές χρώμιο εμφανίζονται λόγω της εκροής αποβλήτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες, ηλεκτρολυτικά επιμεταλλωτήρια, βυρσοδεψεία, διεργασίες παραγωγής. Το χρώμιο στα νερά μπορεί να εμφανίζεται είτε ως Cr(III), είτε ως Cr(VI). Η κινητικότητα του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του Cr(III), λόγω της υψηλότερης διαλυτότητάς του και της χαμηλότερης ικανότητας προσρόφησης

στα υλικά εδάφους(Calder, 1988). Αντιθέτως, τα επιφανειακά ύδατα περιέχουν γενικότερα χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI)(McClain and Maher, 2016), λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης φυσικών οργανικών ουσιών (χημικά οξέα κ.λπ.), μικροβίων και Fe (II) που μπορεί να ευνοήσει άμεσα τη μείωση του Cr (VI) στο Cr (III) (Fendorf et al., 2000).

2.5 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για τη σχέση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο. Ένας μεγάλος όγκος δεδομένων από τις επιδημιολογικές μελέτες που διεξήχθησαν στο Ηνωμένο Βασίλειο, τη Φινλανδία, την Κίνα και τη Ρωσία (Hemminki et al., 1980; Hemminki et al., 1983; Remy et al., 2017;; Yang et al., 2013), οδήγησε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν δυσμενείς συνέπειες στα αναπαραγωγικά συστήματα των γυναικών και των απογόνων τους, που είχαν εκτεθεί σε εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Έπειτα από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών και μεταλλικών επικαλύψεων, έδειξαν ότι η εισπνοή σκόνης που περιέχει εξασθενές χρώμιο, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, όπως βρογχίτιδα, πνευμονίτιδα, αιμορραγία και διάτρηση της μύτης (ATSDR, 2000, ILO, 2012).

Επίσης, αρνητικά αποτελέσματα μπορεί να εμφανιστούν από την κατάποση τροφής ή νερού, που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Αναλυτικότερα, το απορροφημένο από τον οργανισμό χρώμιο, μεταφέρεται ταχύτατα σε όλο το σώμα μέσω του αίματος. Το γεγονός αυτό, έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση βλάβης στο ήπαρ, στα νεφρά, στην καρδιά, στο αναπαραγωγικό σύστημα, ακόμη και την εμφάνιση καρκίνου (Zhitkovich A,2011; Stout MD et al., 2009; Nickens KP et al., 2010). Χαρακτηριστικά, οι Zhang και Li(1987) ανέφεραν στη μελέτη τους αυξημένο αριθμό θανάτων από καρκίνο του στομάχου, μεταξύ των κατοίκων σε περιοχή της Κίνας. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι το νερό το οποίο κατανάλωναν οι κάτοικοι της περιοχής,

περιείχε συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που προέρχονταν από τα απόβλητα παρακείμενης βιομηχανίας. Επίσης, οι Kimbrough D.E. et al (1999) απέδειξαν ότι η άμεση επαφή του δέρματος με το εξασθενές χρώμιο προκαλεί δερματική νέκρωση, καθώς και δερματική διάβρωση.

Συνεπώς, η πρόσληψη ενώσεων εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις στο αναπνευστικό, το γαστρεντερικό, το αιματολογικό, καθώς και το αναπαραγωγικό σύστημα (ATSDR, 2012). Έτσι, λόγω της γονιδοτοξικότητας και της μεταλλαξιογένεσης του χρωμίου, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών και ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο χαρακτήρισαν τις ενώσεις του Cr⁺⁶ ως καρκινογόνους παράγοντες για τον άνθρωπο (UESPA, 1999; IARC,1990).

Σε αντίθεση με το Cr(VI), το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως ακριβώς είναι ο σίδηρος και το ασβέστιο. Συγκεκριμένα, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό, καθώς συνεργάζεται με την ινσουλίνη ελέγχοντας τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα (Pechona και Pavlata, 2007). Ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη, υποστηρίζοντας έτσι τις λειτουργίες της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία (Anderson et al, 1991). Το χρώμιο υποβοηθά τη δράση των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης σε ενέργεια (Wroble et al, 1999). Οι Demir and Arisoy (2007) απέδειξαν ότι η συνιστώμενη ημερήσια λήψη χρωμίου κυμαίνεται από 50-200mg και συνήθως, το λαμβάνουμε από τροφές, όπως είναι το μπρόκολο, το θυμάρι, το σιτάρι, η μαγιά μπύρας, τα λαχανικά, τα φρούτα, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά και τα δημητριακά.

Πίνακας 2-4 Λίστα φαγητών που περιέχουν συγκεντρώσεις χρωμίου. (Bielicka A. et al.,2005)

Food	Cr content (μg per 100 g food)
Brewer's yeast	112
Liver	55
Whole-wheat bread	42
Wheat bran	38
Rye bread	30
Potato	24
Wheat germ	23
Egg	20
Green pepper	19
Apple	14
Butter	13
Cheese	13
Banana	10
Carrot	9
Navy bean, dry	8
Fresh fish	6
Orange	5
Blueberry	5
Green bean	4
Cabbage	4

Πίνακας 2-5 Συγκεντρώσεις χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα (Gheju M., 2011)

Organ/tissue/fluid	Total chromium concentration
Serum	0.01–0.38 μg/L
Blood	0.12–0.67 μg/L
Urine	0.05–1.80 μg/L
Saliva	0.55–0.70 μg/L
Breast milk	0.06–1.56 μg/L
Lung	130–1375 μg/kg
Liver	5–15 μg/kg
Spleen	7–29 μg/kg
Nail	0.52–172.92 mg/kg
Hair	0.234–3.80 mg/kg
Teeth	7.20–35.00 mg/kg
Skeleton	5–15 μg/kg
Muscle	5–10 μg/kg
Skin	50–200 μg/kg
Average amount per human body	0.4–6 mg

2.6 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το χρώμιο και πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές, αποτελεί μια ιδιαίτερα τοξική ουσία με δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Συνεπώς, έχουν θεσπιστεί νόμοι και οδηγίες για τον περιορισμό της χρήσης και της παρουσίας του.

2.6.1 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ Η.Π.Α

- ✚ **Occupational Safety and Health Administration (OSHA)** Ο OSHA θέσπισε για τις ΗΠΑ το Φεβρουάριο του 2006 το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) σε εξασθενές χρώμιο στα $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα και ανά εργασιακό 8ωρο στους εργασιακούς χώρους. Το ίδιο όριο ισχύει και για όλες τις ενώσεις του Cr(VI) που μπορούν να υπάρχουν σε μια βιομηχανία. Ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους που εκτίθενται σε χρώμιο τακτικές ιατρικές εξετάσεις.

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει τη συνεχή παρακολούθηση που απαιτείται, είναι το 50% PEL ή $2,5\mu\text{g}$. Όμως, αν το χρώμιο βρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη του ορίου $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$, κάτω από διάφορες συνθήκες που αναμένεται να επικρατούν, τότε ο κανονισμός του OSHA δεν ισχύει καθόλου.

- ✚ **U.S. Environmental Protection Agency ή U.S. E.P.A.** έχει θεσπίσει τα παρακάτω όρια:
 - Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του Cr(VI) το TLV είναι $50\mu\text{g}$ (TLV: Threshold Limit Value- Κατώτερη Τιμή Ορίου).
 - Για αδιάλυτες ενώσεις του Cr(VI) το TLV είναι $10\mu\text{g}$.
 - Για εισπνεόμενα σωματίδια δίδεται το όριο $\text{RfC}=0,1\mu\text{g}/\text{m}$ (πειράματα σε ποντίκια). (RfC: Reference Concentration- Συγκέντρωση Αναφοράς)
 - Για εισπνεόμενα σωματίδια το $\text{RfC}=0,008\mu\text{g}/\text{m}$ (πειράματα σε ανθρώπους) ☒ Σε πόσιμο νερό, $\text{RfD}=0,003 \text{ mg}/\text{kg}/\text{d}$ (πειράματα σε ποντίκια). (RfD: Reference Dose- Δόση Αναφοράς)

- ✚ **National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)** Ο οργανισμός NIOSH των ΗΠΑ συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του Cr(VI) το $1\mu\text{g}\cdot\text{m}$.

2.6.2 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ

- ✚ **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αρ. 1907/2006 (REACH)** Ο κανονισμός REACH αφορά τη δήλωση, αποτίμηση, αδειοδότηση και περιορισμό χρήσης των χημικών ουσιών. Ισχύει από την 1η Ιουνίου 2007 με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας, μέσω εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης και την ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, ενισχύοντας την ανταγωνιστικότητα και την καινοτομία. Στο Παράρτημα XVII, σημείο 47, ορίζεται ότι κονία η οποία περιέχει άνω του 0,0002% διαλυτού Cr(VI), όταν ενυδατωθεί, δεν πρέπει να χρησιμοποιείται.
- ✚ **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ (DWD)** Η οδηγία αυτή, που αφορά στην ποιότητα του πόσιμου νερού, έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα $50\mu\text{g}/\text{L}$, για την προστασία της υγείας του ανθρώπου.

2.6.3 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ

- ✚ **ΚΥΑ 4859/726** Η παρούσα Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) θεσπίζει τις εκπομπές ολικού χρωμίου από βιομηχανίες σε υδάτινους αποδέκτες, ανάλογα τον αποδέκτη, από $0,6\text{-}3\text{mg}/\text{L}$. Για το Cr(VI) έχουν καθοριστεί τα όρια από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις και κυμαίνονται από $0,3\text{-}1\text{mg}/\text{L}$ στα υγρά απόβλητα. Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι οριακές τιμές συγκέντρωσης του χρωμίου.

Πίνακας 2-6 Οριακές τιμές συγκέντρωσης χρωμίου στην Ελλάδα που ισχύουν από 1/1/2004

			ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/L)
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΛΙΜΝΕΣ	Μήνας	0,6
		Ημέρα	1,2
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΠΟΤΑΜΙΑ	Μήνας	1,0
		Ημέρα	2,0
Βιομηχανική εγκατάσταση	ΠΑΡΑΚΤΙΑ ΥΔΑΤΑ	Μήνας	1,5
		Ημέρα	3,0

✚ **ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)** Όριο εκπομπής για το χρώμιο στα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών θεσπίστηκε για τα ποτάμια στο 1mg/L ανά μήνα και τα 2,0mg/L ανά ημέρα, με ποιοτικό στόχο για το ολικό χρώμιο στο ποτάμι τα 50μg/L. Τα αντίστοιχα όρια για λίμνες ορίστηκαν στα 0,6mg/L μηνιαία και 1,2mg/L ημερησίως και για τα παράκτια ύδατα 1,5mg/L το μήνα και 3,0mg/L την ημέρα.

✚ **ΚΥΑ 20488/2010 «Καθορισμός Περιβαλλοντικών Προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού» (ΦΕΚ Β' 749/31.5.2010)** Θεσπίζονται οι οριακές τιμές εκπομπών ουσιών στα απόβλητα που καταλήγουν στη λεκάνη απορροής του Ασωπού. Για το Cr(VI) ορίζεται το όριο στα 30μg/L και για το ολικό χρώμιο στα 200μg/L. Τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που αναφέρονται στο χρώμιο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6

Πίνακας 2-7 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά για το χρώμιο

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΕΤΗΣΙΑ ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΗ ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
Ολικό Cr	μg/L	23 (<40mg CaCO ₃ /L)	110
		42 (40-50 mg CaCO ₃ /L)	
		50 (>50mg CaCO ₃ /L)	
Cr(VI)	μg/L	3	11

2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα το χρώμιο, όταν απορρίπτεται στο έδαφος και στο νερό χωρίς να υποστεί επεξεργασία, αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία και προκαλεί υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Επομένως, είναι σκόπιμο η μέθοδος αποκατάστασης να είναι τέτοια ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του χρωμίου εντός των επιτρεπτών ορίων και παράλληλα, να μην προκαλεί επιπτώσεις στο περιβάλλον(π.χ. δημιουργία επικίνδυνων παραπροϊόντων). Ανάλογα με τον τρόπο που θα αντιμετωπιστεί ο ρύπος, οι τεχνολογίες αποκατάστασης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι που η επεξεργασία πραγματοποιείται στη ρυπασμένη περιοχή και σκοπός είναι ο περιορισμός του ρύπου επί τόπου (in-situ). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τεχνικές όπως η χημική αναγωγή, τα περατά διαφράγματα, η στερεοποίηση- σταθεροποίηση, καθώς και τις βιολογικές μεθόδους αποκατάστασης. Αντίθετα, στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι όπου η απορρύπανση επιτυγχάνεται μέσω άντλησης των υπόγειων ρυπασμένων νερών με την επεξεργασία-απομάκρυνσή του ρύπου να πραγματοποιείται στην επιφάνεια του εδάφους (pump and treat). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ex-situ μέθοδοι επεξεργασίας με τις πιο γνωστές να είναι οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης και η ιοντοεναλλαγή .

Επιπροσθέτως, οι μηχανισμοί αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων με εξασθενές χρώμιο, διακρίνονται στις (α) χημικές-φυσικοχημικές μεθόδους και τις (β) βιολογικές μεθόδους, οι οποίες και αναπτύσσονται στις επόμενες σελίδες.

2.7.1ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φυσικοχημικές μέθοδοι είναι η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροχημική διεργασία, η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η χημική αναγωγή και διήθηση με μεμβράνες(Witek-Krowiak, 2013;KrishnaandPhilip, 2005; El-Sikaily et al., 2007; Mukhopdhyay et al., 2007; Nyer 2009; Owlad et al., 2009). Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες, έχουν επιτυχή αποτελέσματα ως προς την μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) ή στη μετατροπή του στο λιγότερο τοξικό Cr(III), ωστόσο παρουσιάζουν σημαντικά

μειονεκτήματα, όπως η δημιουργία ιλύος και τοξικών αποβλήτων, έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις ή γίνεται ελλιπής αφαίρεση του ρύπου (Bahí et al., 2012). Κατά συνέπεια, η αναζήτηση φθηνότερων και πιο αποτελεσματικών τεχνολογιών έχει καταστεί αναγκαία για την ανάπτυξη οικονομικότερων, ασφαλέστερων και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την απομάκρυνση των ιόντων Cr(VI) από τα βιομηχανικά λύματα.

➤ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

Είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία περιέχουν εξασθενές χρώμιο, κατά την οποία το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές και στη συνέχεια ιζηματοποιείται στη μορφή του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου $[Cr(OH)_3]$ (Eckenfelder, 1989). Τα αναγωγικά μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ενώσεις του θείου και άλατα του δισθενούς σιδήρου. Η διεργασία περιλαμβάνει δύο στάδια που πραγματοποιούνται διαδοχικά, αυτό της αναγωγής που γίνεται σε περιβάλλον με $pH < 3$ και αυτό της κατακρήμνισης, που γίνεται σε περιβάλλον με $pH > 3$ (Barrera-Diaz et al., 2012).

Σε αρκετές μελέτες (Gheju και Ioni 2006; Chen et al., 2007; Gheju et al., 2008) που έχουν διεξαχθεί, φαίνεται πως για να επιταχυνθεί ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές σε υδατικά διαλύματα, απαιτούνται τιμές pH μικρότερες του 3.

Η χρήση αλάτων σιδήρου για τη χημική αναγωγή και κατακρήμνιση είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη με τα ποσοστά αφαίρεσης να είναι $>99.9\%$ για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 418 mg/L (Chen et al., 2007). Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου είναι παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος. Η ιλύς παρουσιάζει δυσκολίες ως προς το χειρισμό της, τη μεταφορά και την τελική διάθεσή της, καθώς και του τεράστιου κόστους επεξεργασίας της (Barrera-Diaz et al., 2012).

Κατά την τελευταία δεκαετία μελετήθηκε μία παραλλαγή αυτής της μεθόδου, σε εργαστηριακή κλίμακα, η οποία είναι η αναγωγή και κατακρήμνιση του Cr(VI) από τα υγρά απόβλητα με χρήση **ηλεκτροχημικής προσθήκης του δισθενούς σιδήρου Fe(II)**, με τα ποσοστά αφαίρεσης να είναι μεγαλύτερα από 99.9% (Mukhopadhyay et al., 2007). Πρόσφατη μελέτη των Madhavi et al.(2013) έδειξε οι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) που περιλαμβάνουν Fe (II) είναι 100 φορές ταχύτεροι από τους ρυθμούς που επιτυγχάνονται βιολογικά.

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής προσθήκης του δισθενούς σιδήρου πλεονεκτεί της κλασικής μεθόδου της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης στα εξής:

- 1) η απουσία των θειικών και χλωρικών ιόντων ελαχιστοποιεί τον ανταγωνισμό των ιόντων στο διάλυμα,
- 2) μειώνονται οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των μετάλλων,
- 3) παράγεται μικρότερη ποσότητα λάσπης,
- 4) η ρύθμιση του pH γίνεται με φυσικό τρόπο από την απελευθέρωση υδροξυλίωντων στο διάλυμα,
- 5) η παρουσία των υδροξυλίωντων οδηγεί την ισορροπία της αντίδρασης, στο σχηματισμό και την κατακρήμνιση των υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου και του σιδήρου,
- 6) η αντίδραση πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά από την προσθήκη του σιδήρου και
- 7) στην περίπτωση που στο υγρό απόβλητο περιέχονται και άλλοι ρύποι απομακρύνονται από το διάλυμα με την κατακρήμνισή τους μέσω διάφορων μηχανισμών (κατακρήμνιση μεταλλικών υδροξειδίων, επιφανειακή συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του υδροξειδίου του σιδήρου) (Mukhopadhyay et al., 2007).

➤ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Είναι μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας των λυμάτων, λόγω του γεγονότος ότι πολλές βιομηχανίες παράγουν τοξικά υγρά απόβλητα, τα οποία δεν είναι εύκολα βιοδιασπώμενα και απαιτούν δαπανηρές φυσικές ή φυσικοχημικές προεργασίες. Το κύριο αντιδραστήριο των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι το ηλεκτρόνιο, το οποίο αποτελεί ένα «καθαρό αντιδραστήριο». Για το λόγο αυτό οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι χαρακτηρίζονται και ως «καθαρές τεχνολογίες» (Barrera-Díaz et al., 2003), ενώ επιτυγχάνουν την άμεση και επιλεκτική ανάκτηση των μετάλλων ως καθαρά μέταλλα ή κράματα. Η ηλεκτροχημική μέθοδος αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από το pH του υδατικού διαλύματος, την ένταση της πυκνότητας του ρεύματος και το υλικό του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται. Ένα σημαντικό μειονέκτημα, όμως, αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε αυξάνεται το κόστος επεξεργασίας, αλλά και το κόστος του εξοπλισμού που χρειάζεται (Barrera-Díaz et al., 2012). Οι Heidmann και Calmano (2008) σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας χρησιμοποιώντας την ηλεκτροχημική μέθοδο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με ηλεκτρόδιο σιδήρου, κατάφεραν να απομακρύνουν σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99% για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 10-50 mg/L. Την ηλεκτροχημική μέθοδο με ηλεκτρόδιο σιδήρου χρησιμοποίησε και ο (Martinez et al., 2000), όπου κατάφερε να απομακρύνει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1700 mg/L, από βιομηχανικά απόβλητα επιμετάλλωσης.

➤ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση είναι μια φυσικοχημική μέθοδος ευρέως γνωστή για την απομάκρυνση ενώσεων χρωμίου από τα νερά και τα βιομηχανικά απόβλητα (Owlad et al., 2009), διότι δεν απαιτεί υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, συνεπώς υπάρχει μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, ενώ μπορούν να αφαιρεθούν πολλά υλικά ταυτόχρονα. Ο πιο γνωστός προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας (Mohan και Pittman, 2006). Η αλληλεπίδραση του Cr(VI) με τον ενεργό άνθρακα περιλαμβάνει τρία στάδια: α) απορρόφηση του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια άνθρακα, β) μετασχηματισμό του Cr(VI) σε Cr(III) και γ) μείωση της πιθανότητας απελευθέρωσης του Cr (III) στην επιφάνεια του άνθρακα (Huang και Bowers 1978).

Γενικά, ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα ακριβό υλικό, που προσροφά μικρή μάζα χρωμίου ανά μάζα ενεργού άνθρακα και η διαδικασία αναγέννησής και επαναχρησιμοποίησης του δεν είναι απλή, αλλά σύνθετη και χρονοβόρα (Owlad et al., 2009). Επομένως, είναι καλύτερο να χρησιμοποιούνται φθηνότερα φυσικά υλικά ως προσροφητικά για την επεξεργασία χρωμίου. Οι Wayne M. και Elaine J.,(1995) χρησιμοποίησαν ως προσροφητικό υλικό το ζαχαροκάλαμο, οι Salim R.et al.,(1994) χρησιμοποίησαν αποσπασμένα φύλλα, ενώ οι Aksu Z. και Tulin K.,(1994) χρησιμοποίησαν φύκια για την επεξεργασία τέτοιου είδους λυμάτων.

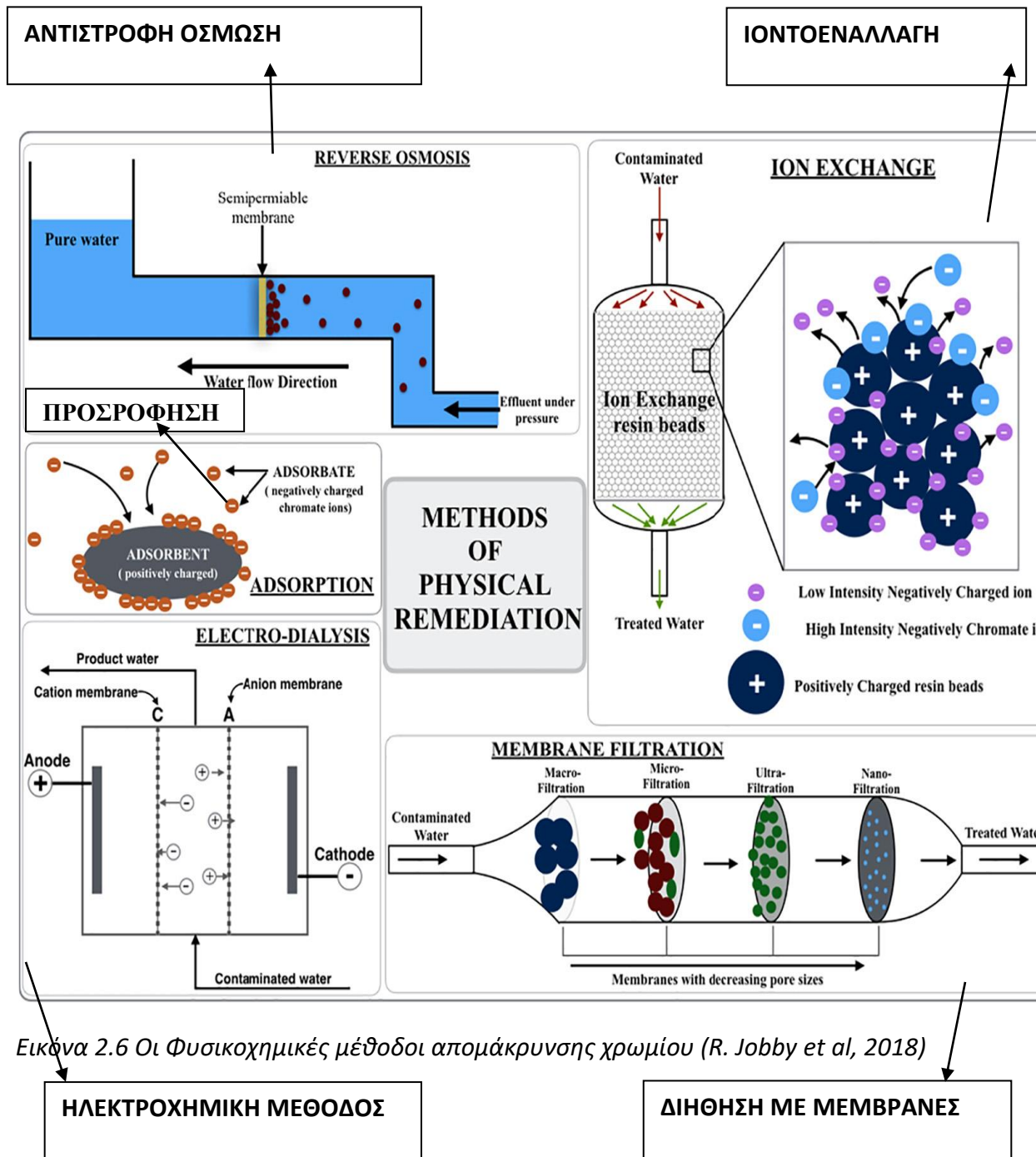
➤ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ

Αξιόλογη μέθοδος αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων με χρώμιο είναι η ανταλλαγή ιόντων. Σε συστήματα ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιούνται συνήθως πολυμερείς ρητίνες. (Ahmad Ali και Bishtawi R.,1999). Η ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιώντας συνθετικές ρητίνες, είναι μια μέθοδος που επιλέγεται σε πολλές διαδικασίες επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων σε νερό και απόβλητα (Clifford D.A.,1990). Οι Tiravanti et al. (1997) μελέτησαν την προεπεξεργασία των αποβλήτων βυρσοδεψίας με μια διαδικασία ανταλλαγής ιόντων για την αφαίρεση και ανάκτηση του Cr (III). Διαπίστωσαν σημαντική μείωση στη χρήση χημικών ενώσεων, μείωση της παραγωγής ιλύος κατά 80% σε σχέση με την παραδοσιακή επεξεργασία και μείωση του κόστους επεξεργασίας και διάθεσης της ιλύος. Οι Lin και Kiang(2003) πρότειναν μια διαδικασία ανάκτησης του χρωμικού οξέος από ένα διάλυμα απόβλητου οξέος χρησιμοποιώντας μια διεργασία ιοντοεναλλαγής πολλαπλών σταδίων, όπου δαπανήθηκαν μεγάλες ποσότητες αναγεννητικών χημικών ουσιών.

Τελικά αποδείχθηκε ότι η πρόσληψη χρωμίου από ιοντοεναλλακτικές ρητίνες επηρεάζεται μάλλον από ορισμένες μεταβλητές, όπως το pH, η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση μετάλλων και ο χρόνος επαφής(Kocaoba S και Akcin G., 2005;Lasanta C. et al.,2005).

➤ ΔΙΗΘΗΣΗ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Η τεχνολογία των μεμβρανών αποτελεί καινοτόμο και πολλά υποσχόμενη τεχνική, η οποία όμως δεν έχει εφαρμοστεί ευρέως για την ανάκτηση μετάλλων. Η τεχνολογία μεμβρανών χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο ως τεχνική διαχωρισμού στη χημική και περιβαλλοντική μηχανική, συμπεριλαμβανομένης της αφαλάτωσης, των επιλεκτικών διαχωρισμών και της επεξεργασίας των υδάτων (Al-Mutaz και Al-Anezi, 2004). Η ροή του νερού που περνάει από την μεμβράνη, εξαρτάται από την πίεση που ασκείται. Οι μεμβράνες διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος των πόρων τους και αναλυτικότερα χωρίζονται σε μικρό-διήθησης, υπέρ-διήθησης, νάνο-διήθησης και μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων. Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, όμως απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Για το λόγο αυτό, η νάνο-διήθηση κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).



Εικόνα 2.6 Οι Φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμίου (R. Jobby et al, 2018)

2.7.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον στη μελέτη βιολογικών διεργασιών για την επεξεργασία των υγρών χρωμικών αποβλήτων, δηλαδή την επίτευξη της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να είναι βακτήρια (Stasinakis et al., 2002; Zouboulis et al., 2004), μύκητες (Hamadi et al., 2001; Sađ, 2001), ζύμες (Shen και Wang, 1994; Krauter et al., 1996) ή άλγη (Muñoz και Guieysse, 2006). Οι δυνατότητες προσαρμογής και ανάπτυξης μικροοργανισμών ανθεκτικών στο Cr(βακτηρίων, μυκήτων και ζυμών) οδήγησαν στην ιδέα ότι οι μέθοδοι βιολογικής απομάκρυνσης, θα ήταν μια βιώσιμη εναλλακτική τεχνολογία με μικρότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Διάφοροι μικροοργανισμοί έχουν απομονωθεί και επεξεργαστεί έχοντας την ικανότητα να απομακρύνουν ή και να ανάγουν το Cr(VI) με διαφορετικές βιολογικές διεργασίες/μεθόδους (βιοσυσσωμάτωση, βιοσυσσώρευση, βιοανάδραση) (Sharma και Forster, 1993; Shen και Wang, 1993; Fude et al., 1994; Srinath et al., 2002). Γενικά, η βιοαποκατάσταση περιλαμβάνει όλους αυτούς τους μετασχηματισμούς. Χαμηλή ενεργειακή απαίτηση, χαμηλό λειτουργικό κόστος, όχι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι και κίνδυνοι για την υγεία, υψηλή αποδοτικότητα, δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και ανάκτησης μετάλλων είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης (Garbisu και Alkorta, 2003). Σήμερα, η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα με τη χρήση μικροοργανισμών είναι ένας από τους πιο δραστήριους ερευνητικούς τομείς (Fernández et al., 2014).

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της βιολογικής αναγωγής Cr(VI), όπως:

- α) η αρχική συγκέντρωση της βιομάζας (Shen και Wang, 1995a; Stasinakis et al., 2002; Chen and Gu, 2005).

- β) η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (Stasinakis et al., 2004; Orozco et al., 2010),

- γ) το pH,

- δ) η θερμοκρασία,

- ε) το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Wu et al., 2010; Ye et al., 2010).

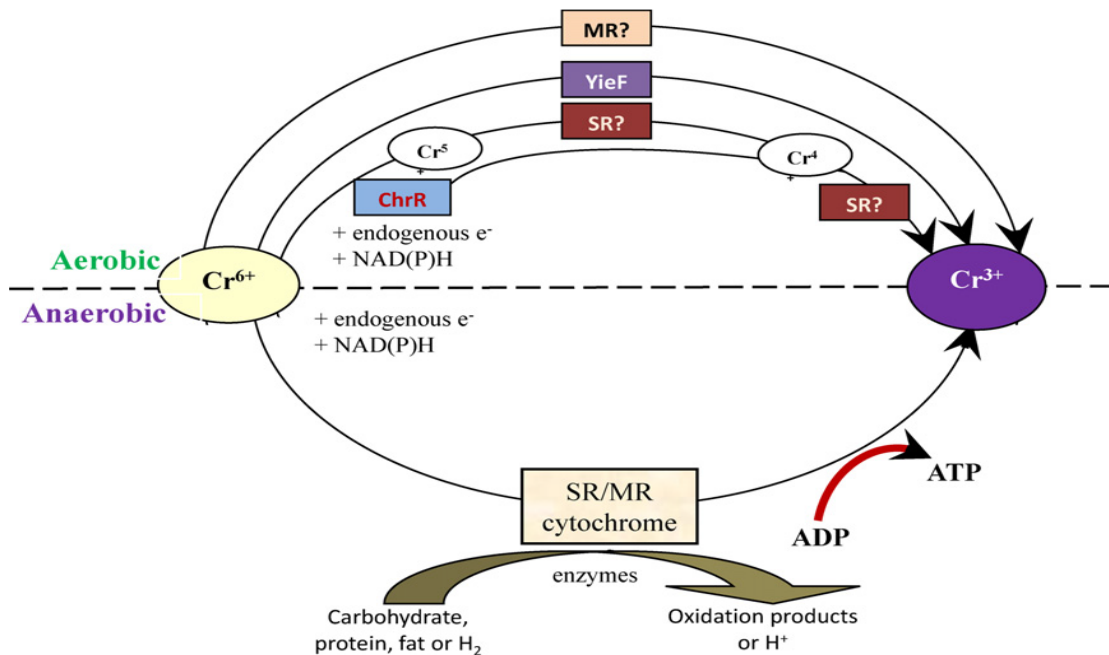
➤ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου λαμβάνει χώρα είτε άμεσα – ενζυμικά, είτε έμμεσα μέσω της παραγωγής υδροθείου, το οποίο αντιδρά με το εξασθενές χρώμιο και καθιζάνει ως σουλφίδιο του χρωμίου ($\text{Cr}_2\text{S}_3\downarrow$) (Losi et al., 1994). Η άμεση μικροβιακή αναγωγή μπορεί να είναι αερόβια (Garbisu et al., 1998; Pal et al., 2005), αναερόβια (Pattanapiripitpaisal et al., 2001) ή/και τα δύο μαζί (McLean και Beveridge, 2001).

Η **αερόβια μικροβιακή αναγωγή**, πραγματοποιείται στο κυτταρόπλασμα (μέσα ή έξω) ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου με την δράση διαλυτών ενζύμων τα οποία παίζουν τον ρόλο των αναγωγικών μέσων με συμπαράγοντες NADH ή NADPH και χρειάζονται την προσθήκη πηγής άνθρακα (Campos et al., 1995; Cervantes et al., 2001). Η **αναερόβια μικροβιακή** ενζυμική αναγωγή, χρησιμοποιεί το εξασθενές χρώμιο ως δέκτη ηλεκτρονίων, στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων και πραγματοποιείται στην κυτταρική μεμβράνη (Wang et al., 1990; McLean και Beveridge, 2001). Τέλος, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω χημικών αντιδράσεων σχετιζομένων με ενώσεις που υπάρχουν μέσα και έξω από το κυτταρικό περιβάλλον, όπως τα αμινοξέα, τα νουκλεοτίδια, τα σάκχαρα, οι βιταμίνες, τα οργανικά οξέα ή γλουταθειόνη (Dhal et al., 2013). Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι στην πραγματικότητα μία αντίδραση οξειδοαναγωγής, επομένως απαιτεί την παροχή ηλεκτρονίων (Pal et al., 2005).

Ένα παράδειγμα που υπάρχει στην διεθνή βιβλιογραφία για άμεση μικροβιακή αναγωγή, υπό αερόβιες συνθήκες, έχει αναφερθεί από τους Pal και Paul (2004) χρησιμοποιώντας το βακτήριο *Bacillus sphaericus* AND 303 το οποίο απομονώθηκε από έδαφος που περιείχε χρώμιο, στην Ινδία. Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η γλυκόζη (4g/L), με ποσοστό αναγωγή να είναι στο 88%. Οι βέλτιστες συνθήκες pH και θερμοκρασία για την αναγωγή ήταν 6.0 και 25 °C, αντίστοιχα. Επίσης οι Srinath et al. (2002) απομόνωσαν από λύματα βυρσοδεψείου 8 διαφορετικά βακτήρια (πέντε του γένους *Aerococcus* sp., δύο του γένους *Micrococcus* sp. και ένα του γένους *Aeromonas* sp.) τα οποία ανάγουν το εξασθενές χρώμιο τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα της αναγωγής ήταν καλύτερα στις αναερόβιες συνθήκες με ποσοστό μείωσης 70-90%, για συγκεντρώσεις έως 400 mg/L. Την έμμεση αναγωγή παρατήρησε και ο Viera et al. (2003) με την χρήση των

μικροοργανισμών, *Acidithiobacillusthiooxidans* και *Desulfovibriosp.*. Αρχικά, χρησιμοποιώντας την οξείδωση του θείου ως πηγή ενέργειας κάτω από αερόβιες συνθήκες παράγονται θειικά σύμπλοκα που δρουν ως αναγωγικοί παράγοντες με την βοήθεια του *Acidithiobacillusthiooxidans*. Στη συνέχεια ακολουθεί η κατακρήμνιση του Cr(III) από τον *Desulfovibriosp.* υπό αναερόβιες συνθήκες, σχηματίζοντας ιζήματα φωσφορικού και θειικού χρωμίου. Οι δύο αυτές διαδικασίες λειτουργούν διαδοχικά υπό συνθήκες συνεχούς ροής για την έμμεση αναγωγή του χρωμίου (Viera *et al.*, 2003).



Σχήμα 2-5 Η μικροβιακή αναγωγή σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Dhal *et al* 2013)

➤ **ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ**

Η μέθοδος της βιοσυσσώρευσης αποτελείται από τρεις φάσεις. Αρχικά μία γρήγορη φάση που περιλαμβάνει τη φυσική προσρόφηση ή ιοντοανταλλαγή του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια, στη συνέχεια, τη μετακίνηση του χρωμίου εντός του κυττάρου και τέλος, την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (η ενδοκυτταρική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές είναι γνωστή ως ο κύριος μηχανισμός αποτοξίνωσης) (Gadd, 1990; Donmez και Kocberber, 2005). Η βιοσυσσώρευση συνοδεύεται από μια ποικιλία μηχανισμών, ικανών να τροποποιήσουν γενετικά τα κύτταρα και να επιφέρουν αλλαγές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά (Langley and Beveridge, 1999; Mejáre and Bülow, 2001).

Διάφοροι μελετητές έχουν ενασχοληθεί μελετώντας τη βιοσυσσώρευση (Badar et al., 2000; Saxena et al., 2000; Srinath et al., 2002; Zouboulis et al., 2004) με τα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου να είναι >90%.

➤ **ΒΙΟΡΡΟΦΗΣΗ/ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ**

Η βιορρόφηση/βιοπροσρόφηση είναι μια διαδικασία απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, η οποία βασίζεται στην ικανότητα δέσμευσης του μετάλλου από διάφορα βιολογικά υλικά. Είναι ανεξάρτητη από τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών και έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε ζωντανά κύτταρα μέσω μεταβολικών ή φυσικοχημικών διαδικασιών πρόσληψης, όσο και από ορισμένες μορφές ανενεργής-νεκρής, μικροβιακής βιομάζας (Vanekar and Bajrai, 2007). Η βιοπροσρόφηση βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η σύζευξη, η ανταλλαγή ιόντων και η μικροκαθίζηση, λειτουργώντας σε συνεργασία ή ανεξάρτητα (Hu et al., 1996).

Τα πλεονεκτήματα της διαδικασία βιορρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από λύματα ανεξάρτητα από την τοξικότητά τους, καθώς επίσης και ότι δεν παράγονται δευτερογενείς ενώσεις, οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές (Hu et al., 1996; Srinath et al., 2002).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται όλες οι φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων.

Πίνακας 2-8 Κατάλογος διαθέσιμων μεθόδων αποκατάστασης(R. Jobby et al, 2018)

Physical Methods	Chemical Reduction	Bioremediation
<ul style="list-style-type: none"> ● Adsorption ● Ion exchange ● Membrane filtration ● Reverse osmosis ● Granular activated carbon ● Electrokinetics ● <i>In situ</i> soil flushing ● Soil washing and separation ● Electrodialysis 	<p><i>In-situ</i> addition of electron donors like-</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Hydrogen sulfide (H₂S) ● Sodium dithionite (Na₂S₂O₄) ● Sodium metabisulfite (NaHSO₃) ● Calcium metabisulfite (CaHSO₃) ● Calcium polysulfide (CaS₅) ● Ferrous sulfate (FeSO₄) ● Photocatalysis 	<p>By using either bacteria, fungi, algae, plants or their biomass respectively</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Biosorption ● Biotransformation ● Bioaccumulation ● Biomineralization ● Extracellular precipitation

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο, οι μέθοδοι ανάλυσης, καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε τόσο για τα πειράματα των στήλων, όσο και αυτά των μικρόκοσμων, με σκοπό την προσομοίωση της βιολογικής και φυσικοχημικής επί τόπου απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

Τα πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν σε μία στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, η οποία τροφοδοτούνταν συνεχώς με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης από 1-2 mg/L. Αναλυτικότερα, στη στήλη προστέθηκε τόσο οργανικό φορτίο, ένα μείγμα μελάσας και γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο-EVO, καθώς επίσης και δισθενής σίδηρο. Γενικά, για την ενίσχυση της βιολογικής αναγωγής του χρωμίου, συνήθως προστίθεται οργανική τροφή, καθώς και κάποια θρεπτικά συστατικά στο νερό ή στο έδαφος, έτσι ώστε να ενισχυθεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Συνεπώς, με την παρουσία πηγής οργανικού άνθρακα(μελάσα και EVO),και παράλληλα ενός δότη ηλεκτρονίων (Fe), το Cr(VI) ανάγεται άμεσα σε Cr(III) και καθιζάνει με τη μορφή υδροξειδίων (Singh et al., 2010).

Παράλληλα, ο δισθενής σίδηρος μόλις έρθει σε επαφή με το έδαφος οξειδώνεται και μετατρέπεται σε τρισθενή σίδηρο. Ωστόσο με την προσθήκη των τροφών, επιτυγχάνεται η ανάπτυξη αναερόβιων συνθηκών λόγω της μικροβιακής ανάπτυξης, που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή Fe^{+2} . Η μελέτη του κύκλου της αναγέννησης του δισθενούς σιδήρου, ήταν ένας ακόμα από τους στόχους των πειραμάτων της στήλης, πέραν της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

Το σύστημα της στήλης παρακολουθούνταν συχνά μέσω δειγματοληψίας από την είσοδο και την έξοδό του και το βασικό στοιχείο παρακολούθησης του συστήματος ήταν το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Παράλληλα, έγιναν μετρήσεις και για μια σειρά άλλων στοιχείων και ενώσεων, όπως είναι τα NO_2-N , NO_3-N , S^{-2} , SO_4^{-2} , Fe^{+2} , Cl^- , VFAs, καθώς και το ολικό και διαλυτό COD. Επιπλέον, για τον έλεγχο των συνθηκών τόσο των βιολογικών, όσο και των αβιοτικών

διεργασιών του συστήματος γίνονταν συχνές μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου (DO), του δυναμικού οξειδοαναγωγής (REDOX), του pH και της αγωγιμότητας (EC).

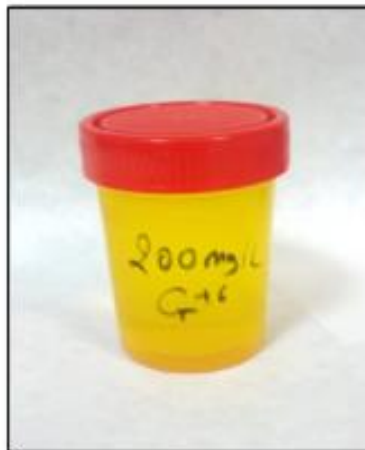
3.1.1 ΥΛΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων της στήλης προέρχεται από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (28-28.5 μέτρα) της περιοχής των Οиноφύτων και έχει κοκκομετρικό μέγεθος <2mm. Η στήλη πληρώθηκε με 588g εδάφους, ενώ το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων τροφοδοσίας του συστήματος των στηλών προέρχεται από γεώτρηση του Πολυτεχνείου.

3.1.2 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

➤ Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία των στηλών, παρασκευάστηκε από νερό γεώτρησης του Πολυτεχνείου και πρότυπα διαλύματα $K_2Cr_2O_7$ συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 100 mg/L και 200 mg/L, που φυλάσσονταν στο ψυγείο.



Εικόνα 3.1 Πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

➤ Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου

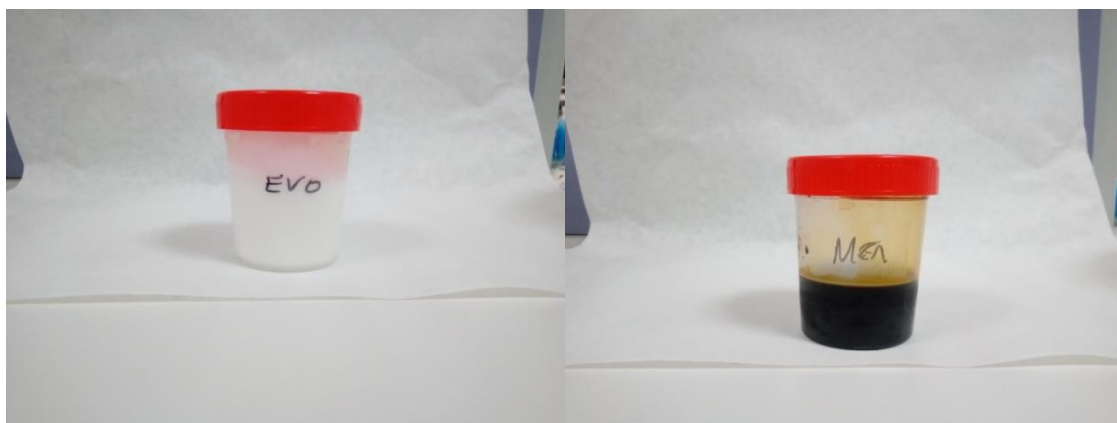
Κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και με τη βοήθεια των μικροοργανισμών, η οργανική τροφή χρησιμεύει ως δότης ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο λιγότερο τοξικό, τρισθενές. Στο συγκεκριμένο πείραμα, ως πηγή οργανικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα **μελάσας** και **γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO)**. Ο λόγος που επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες τροφές είναι οι διαφορετικές τους ιδιότητες και κυρίως η διαφορετική τους διαθεσιμότητα στους μικροοργανισμούς. Αναλυτικότερα, η μελάσα χαρακτηρίζεται ως ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία, που παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο σύστημα λόγω της διαλυτότητας της, σε αντίθεση με το EVO, που είναι μια δύσκολα βιοδιασπάσιμη τροφή, λόγω των λιπών που περιέχει. Το διάλυμα οργανικού φορτίου προετοιμάστηκε διαλύοντας 200 mg συμπυκνωμένης μελάσας και 800 mg γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO) σε 1L διηθημένου νερού γεώτρησης.

Η μελάσα, είναι ένα παραπροϊόν της ζάχαρης και παράλληλα ένα είδος πηγής μικροβιακού άνθρακα. Είναι μια σκουρόχρωμη ουσία με υψηλό ιξώδες, που αποτελείται κυρίως από νερό, σάκχαρα (σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη, κλπ), οργανικά οξέα, λιπίδια και ανόργανα συστατικά, όπως ιχνοστοιχεία (σίδηρος, μαγγάνιο, μαγνήσιο, ασβέστιο), βιταμίνες και αυξητικές ουσίες (Olbrich, 1963). Τα θρεπτικά συστατικά που περιέχει, είναι απαραίτητα στη διαδικασία της αναερόβιας ζύμωσης (Makkar και Cameotra, 1997). Ως κοινή πηγή άνθρακα και ενέργειας, η μελάσα έχει εφαρμοστεί ευρέως για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στην επιτόπια αποκατάσταση, επειδή είναι φιλική προς το περιβάλλον, οικονομική και εύκολα βιοαποικοδομήσιμη. Για τους παραπάνω λόγους, χρησιμοποιείται συχνά στην επί τόπου αποκατάσταση ρυπανμένων χώρων από βαρέα μέταλλα και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες.

Μελέτη της EPA (2003), έδειξε ότι κατά την έγχυση διαλύματος αραιωμένης μελάσας στον σε υπόγειο υδροφόρα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια ύδατα μειώθηκε κάτω από τα επίπεδα ανίχνευσης κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Επίσης το 1998, το πιλοτικό πρόγραμμα ARCADIS εξέτασε μέσω μιας in situ δοκιμής την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε ζώνη που είχε ρυπανθεί με αυτό, προσθέτοντας αραιωμένη μελάσα. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι το Cr(VI) μειώθηκε κάτω από το όριο αναφοράς του εργαστηρίου των 0,5 mg / L στα δείγματα που συλλέχτηκαν από τα υπόγεια ύδατα(EPA, 2000).

Το γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) παρασκευάζεται κυρίως από σογιέλαιο και λειτουργεί ως ένας χαμηλού κόστους δότης ηλεκτρονίων (Watson et al, 2013). Πρόκειται για ένα βραδέως ζυμώσιμο υπόστρωμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή οργανικού άνθρακα σε πολλές περιπτώσεις αναερόβιας βιολογικής αναγωγής διαφόρων βαρέων μετάλλων (Tang et al, 2013).



Εικόνα 3.2 Διαλύματα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου(EVO)

➤ Διάλυμα δισθενούς σιδήρου

Το διάλυμα δισθενούς σιδήρου παρασκευάστηκε διαλύοντας 312 mg άλατος επταένυδρου θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) σε 1L απιονισμένο νερό. Για την αποφυγή οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, προτού προστεθεί το άλας σιδήρου, απομακρύνθηκε όλο το οξυγόνο από το απιονισμένο νερό, προσθέτοντας αέριο άζωτο.

3.1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

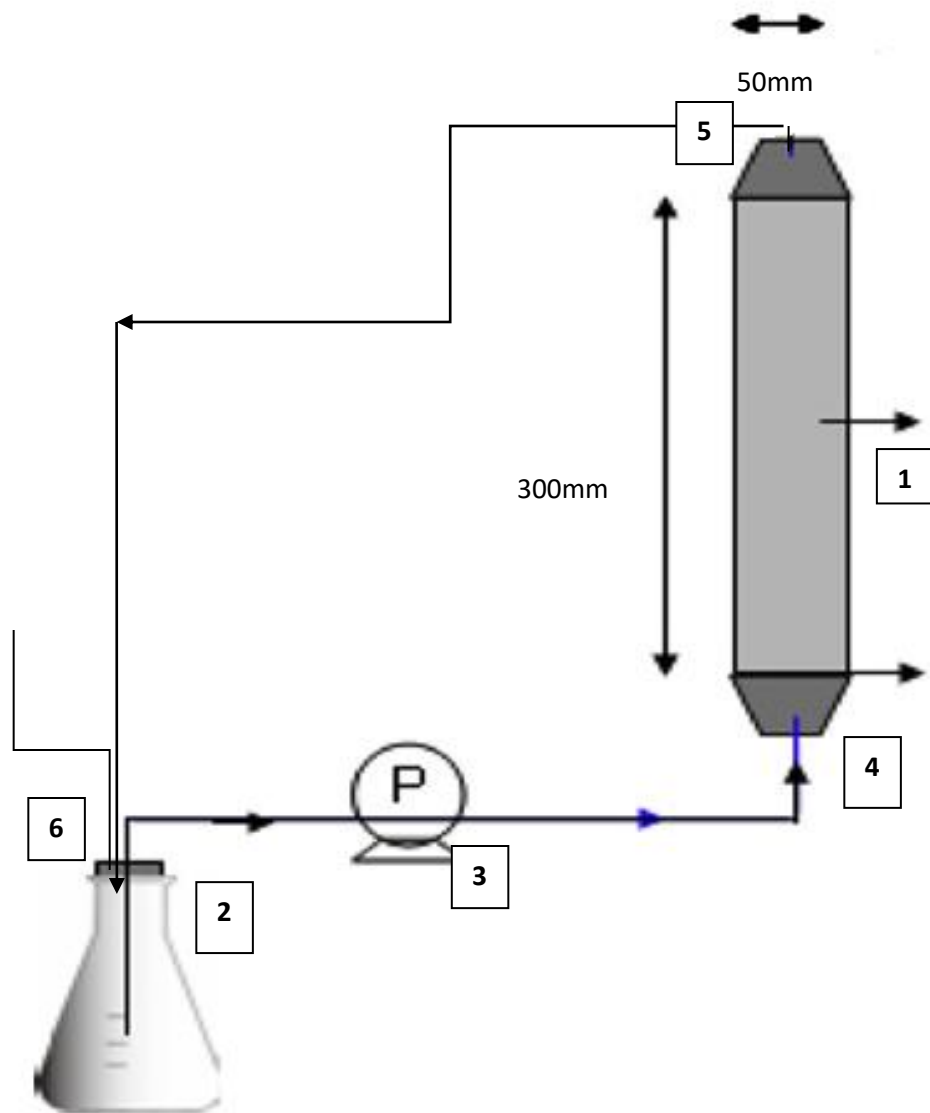
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μια στήλη κατασκευασμένη από plexiglass, η οποία πληρώθηκε με εδαφικό υλικό 588g από την περιοχή των Οινοφύτων. Η εσωτερική διάμετρος της ήταν ίση με 50 mm και το ύψος της ίσο με 300 mm (Πίνακας 3.1). Το διάλυμα τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο διατηρούνταν σε δοχεία, όγκου 5L και για να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες γινόταν χρήση αερίου αζώτου. Επίσης, τα δοχεία ήταν συνδεδεμένα μέσω μιας περιστατικής αντλίας (τύπου ShenchenLabM6) με την στήλη. Με τη βοήθεια της αντλίας και με ανοδική ροή, η στήλη τροφοδοτούταν με διάλυμα Cr(VI) και από την εκροή της στήλης, το διάλυμα επανακυκλοφορούσαν στο δοχείο, με σκοπό την προσομοίωση της ροής στον υδροφόρο ορίζοντα. Η παροχή ορίστηκε στο 1L/ημέρα και αυτό συνεπάγεται η μέση ταχύτητα ροής να προκύπτει περίπου 0,85 m/d. Επιπλέον, η στήλη ήταν κορεσμένη με νερό καθ'όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, με αποτέλεσμα να μην παρεμβάλλεται αέρας μεταξύ των πόρων του εδάφους. Στο σύστημα στήλης-δοχείου τροφοδοσίας, υπήρχαν δύο σημεία δειγματοληψίας για τον έλεγχο των συνθηκών του συστήματος. Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας, βρισκόταν στην είσοδο της στήλης και το δεύτερο, στην έξοδό της. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των στηλών, ενώ στις Εικόνες 3.2 και 3.3 η εργαστηριακή διάταξη.

Πίνακας 3-1 Χαρακτηριστικά Στήλης

Χαρακτηριστικά	Στήλη 2
Βάρος εδάφους, M (g)	588
Εσωτερική διάμετρος στήλης, d (mm)	50
Ύψος στήλης, L (mm)	300
BedVolume, BV (cm ³)	589
Πυκνότητα σωματιδίων, ρρ (g/cm ³)	2,55
Φαινόμενη ξηρή πυκνότητα, ρb (g/cm ³)	0,998
Πορώδες, θ	0,609
Όγκος πόρων, Vρν (cm ³)	358,46
Παροχή, Q (mL/min)	0,85

(Η φαινόμενη ξηρή πυκνότητα υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση $\rho_b = M/BV$)

(Το πορώδες υπολογίστηκε από την εξίσωση $\theta = 1 - \rho_b/\rho_r$)



Εικόνα 3.3 Εργαστηριακή διάταξη στήλης: (1) Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, (2) Δοχείο διαλύματος Cr(VI), (3) Περισταλτική αντλία, (4) Είσοδος στήλης, (5) Έξοδος στήλης, (6) Αέριο άζωτο



Εικόνα 3.4 Εργαστηριακή διάταξη στήλης

3.1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ταυτόχρονη βιοτική και αβιοτική αναγωγή του Cr(VI) στο Cr(III) με την προσθήκη πηγής άνθρακα και δισθενούς σιδήρου, καθώς και η πιθανή αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή.

Η εδαφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε, είχε εμπλουτιστεί με μικροοργανισμούς (βύθιση σε νερό γεώτρησης για επτά (7) ημέρες κάτω από αερόβιες συνθήκες) και είχε δεχτεί σε διαφορετικούς χρόνους οργανικό φορτίο και δισθενή σίδηρο, για τη μελέτη της βιολογικής και φυσικοχημικής αναγωγής του Cr(VI) (Κιόρραϊ Ρενίσα, 2019). Πριν την έναρξη των παρόντων πειραμάτων, τροφοδοτήθηκε για 1 ημέρα με διάλυμα δισθενούς σιδήρου, το οποίο παρασκευάστηκε διαλύοντας άλας του επταένυδρου θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) σε 1L απιονισμένο νερό ($\text{pH}=5.9$), αφού πρώτα απομακρύνθηκε όλο το οξυγόνο με τη βοήθεια αέριου αζώτου. Στη συνέχεια, ξεκίνησε η ανακυκλοφορία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1 mg/L και αρχικού όγκου 4 L, έως ότου δεν ήταν δυνατή η αναγωγή του. Η στήλη παρέμεινε βυθισμένη σε νερό για 30 ημέρες και με την έναρξη των πειραμάτων της παρούσας εργασίας τροφοδοτήθηκε με διάλυμα μείγματος μελάσας και EVO, για 2 ημέρες. Τέλος, διάλυμα εξασθενούς χρωμίου ανακυκλοφορήθηκε στη στήλη, έως ότου μειώθηκε η ικανότητά της να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΩΝ

Τα πειράματα των μικρόκοσμων διεξήχθησαν σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου και είχαν ως στόχο την πληρέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων, όσον αφορά την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες (serumbottles) συνολικού όγκου 160 mL, οι οποίοι περιείχαν έδαφος και νερό γεώτρησης. Οι αντιδραστήρες σφραγίστηκαν αεροστεγώς και η απομάκρυνση (purging) του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου αζώτου (N_2). Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν οι εξής:

- 1) **Προσρόφηση του εδάφους** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος (περίπτωση 1).
- 2) **Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με νερό και έδαφος γεώτρησης (περίπτωση 2).
- 3) **Χημική αναγωγή** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, που είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος και σκόνη δισθενούς σιδήρου(Fe^{+2}), καθώς και δύο (2) αντιδραστήρες με αποστειρωμένο νερό και έδαφος, στο οποίο προστέθηκε θειούχος σιδήρος (FeS) (περιπτώσεις 3 και 4).
- 4) Ταυτόχρονη **βιολογική (χωρίς αναγωγικό μέσο) και χημική αναγωγή** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με νερό γεώτρησης πλούσιο σε μικροοργανισμούς και έγινε προσθήκη δισθενούς σιδήρου (σκόνη επταένυδρου θειικού σιδήρου) (περίπτωση 5).
- 5) **Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου**: χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, στους οποίους προστέθηκε μελάσα (περίπτωση 6), καθώς και δύο (2) αντιδραστήρες, στους οποίους έγινε προσθήκη γαλακτοποιημένου φυτικού ελαίου (περίπτωση 7).
- 6) Ταυτόχρονη **βιολογική και χημική αναγωγή με προσθήκη αναγωγικού μέσου**: χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες με διάλυμα δισθενούς σιδήρου και μελάσα (περίπτωση 8), δύο (2) αντιδραστήρες με διάλυμα δισθενούς σιδήρου και γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (περίπτωση 9), δύο (2) αντιδραστήρες με θειούχο σίδηρο

και μελάσα (περίπτωση 10) και δύο (2) αντιδραστήρες με θειούχο σίδηρο και γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (περίπτωση 11).

Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 22 αντιδραστήρες, καθώς κάθε περίπτωση μελετήθηκε εις διπλούν.

3.2.1 ΥΛΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο με αυτό που υπήρχε στη στήλη, δηλαδή, έδαφος που προέρχεται από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (28-28.5 μέτρα) της περιοχής των Οиноφύτων και έχει κοκκομετρικό μέγεθος <2mm. Επίσης, το νερό προερχόταν από γεώτρηση της περιοχής των Οиноφύτων, τα χαρακτηριστικά του οποίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2

Πίνακας 3-2 Χαρακτηριστικά νερού Οиноφύτων

Παράμετρος	Τιμή
pH	7,98
ORP (mV)	76,5
EC (μS/cm)	1865
NO ₃ -N (mg/L)	11,2
NO ₂ -N (mg/L)	0,136
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	51
Cl ⁻ (mg/L)	342
Cr ⁺⁶ (mg/L)	<0,025
Ca (mg/L)	68
Mg (mg/L)	155
K (mg/L)	1,4
Σκληρότητα (mgCaCO ₃ /L)	805,5
Αλκαλικότητα (mgCaCO ₃ /L)	382

3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες (serum bottles) συνολικού όγκου 160 mL, με στόμιο 13 mm × 20 mm (εσωτερική διάμετρος × εξωτερική διάμετρος), οι οποίοι περιείχαν 20 g ξηρού εδάφους και 80mL νερού γεώτρησης (1:4 αναλογία όγκου). Οι φιάλες σφραγίστηκαν με τη χρήση πωμάτων βουτυλίου επενδεδυμένων με Teflon (Wheaton) και αλουμινένιων αποσπώμενων σφραγισμάτων (Wheaton), ώστε να εξασφαλίζονται αεροστεγείς συνθήκες. Επιπλέον, οι αντιδραστήρες καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο για την προστασία τους από την επίδραση του φωτός. Η απομάκρυνση (purging) του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου αζώτου (N₂).



Εικόνα 3.5 Οι 22 αντιδραστήρες (serum bottles) στα πειράματα μικρόκοσμου

3.2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Αρχικά, κάθε γυάλινος αντιδραστήρας πληρώθηκε με 20 g ξηρού εδάφους και 80mL νερού γεώτρησης (1:4 αναλογία όγκου). Στις περιπτώσεις 1, 3 και 4, το έδαφος και το νερό είχαν αποστειρωθεί εις διπλούν μέσα σε διάστημα 24 h, με αυτόκαυστο (DIXONS Vario 3028) στους 121 °C για 20 min. Στη συνέχεια στήθηκαν οι πειραματικές διατάξεις και προστέθηκε χρώμιο

συγκέντρωσης 1mg/L και τα αναγωγικά μέσα κατά περίπτωση σε χρόνο t=0. Οι συγκεντρώσεις της μελάσας, του EVO, Fe⁺² και του FeS περιγράφονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3-3 Αρχικές συγκεντρώσεις για κάθε περίπτωση

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΜΕΛΑΣΑ (mg/l)	EVO (mg/l)	Fe+2 (mg/l)	FeS (mg)
1	-	-	-	
2	-	-	-	
3	-	-	6,1	
4	-	-		10
5	-	-	5,5	
6	218	-	-	
7	-	218	-	
8	218	-	6,2	
9	-	218	5,9	
10	218	-	-	10
11	-	218	-	10

Τέλος, οι φιάλες σφραγίστηκαν με τη χρήση πωμάτων βουτυλίου επενδεδυμένων με Teflon (Wheaton) και αλουμινένιων αποσπώμενων σφραγισμάτων (Wheaton), ώστε να εξασφαλίζονται αεροστεγείς συνθήκες και η απομάκρυνση (purging) του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου αζώτου (N₂). Επιπλέον, οι αντιδραστήρες καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο για την προστασία τους από την επίδραση του φωτός.

Η δειγματοληψία γινόταν 3-4 φορές την εβδομάδα με αποστειρωμένες σύριγγες και το δείγμα διηθούνταν άμεσα και γινόταν ανάλυση για Cr(VI).

3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

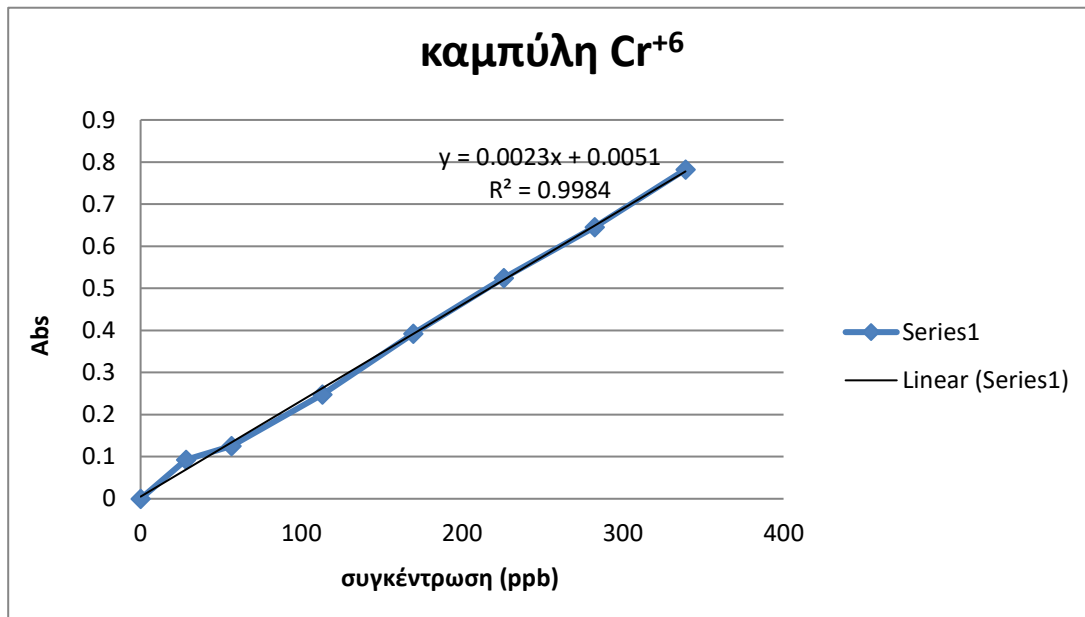
Για την παρακολούθηση των πειραμάτων τόσο των στηλών όσο και των μικρόκοσμων κατά την διάρκεια λειτουργίας τους, μια σειρά από αναλύσεις πραγματοποιούνταν σε κάθε πειραματικό κύκλο. Ο τρόπος προσδιορισμού των διαφόρων παραμέτρων παρουσιάζεται πιο κάτω.

3.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το εξασθενές χρώμιο μετρήθηκε, με βάση τη μέθοδο της USEPA 7196a στο φασματοφωτόμετρο HACHDR2800. Με βάση την συγκεκριμένη μέθοδο, τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με το 1,5-diphenylcabazide σχηματίζοντας 1,5-diphenylcarbazone, η οποία στη συνέχεια σχηματίζει μια κοκκινωπή ένωση με το Cr(VI). Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό όξινες συνθήκες, μέσω της προσθήκης θειικού οξέος (H_2SO_4) 1M και η θολότητα του δείγματος απομακρύνεται μέσω της προσθήκης δις-όξινου-φωσφορικού νατρίου (NaH_2PO_4) 4M. Για τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου επιλέγεται μήκος κύματος στο φασματοφωτόμετρο ίσο με $\lambda=543$ nm.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης Cr(VI) του δείγματος, κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης με χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου. Σε κάθε πρότυπο διάλυμα αντιστοιχήθηκε μια τιμή απορρόφησης με χρήση του φασματοφωτόμετρου. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και της απορρόφησης. Το εύρος συγκεντρώσεων για το οποίο παρουσιάζει γραμμικότητα η συγκεκριμένη καμπύλη ήταν 25-250 ppbCr(VI).

Η καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσκει των τιμών απορρόφησης(Abs)



Σχήμα 3-1 Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσει των τιμών απορρόφησης

Επομένως, η συσχέτιση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου-απορρόφησης προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση.

$$\text{Cr(VI)} = \frac{1}{0,0023} * \text{Abs}$$

3.3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

Το ολικό και διαλυτό απαιτούμενο οξυγόνο, προσδιορίστηκε με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο ISO 6060-1989, κατά την οποία οι οξειδώσιμες ουσίες (οργανικές και ανόργανες) αντιδρούν με διάλυμα θειικού οξέος- διχρωμικού καλίου υπό την παρουσία θειικού αργύρου (Ag_2SO_4) ως καταλύτη. Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό του COD, χρησιμοποιήθηκαν δυο είδη αντιδραστηρίων της HACH για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις COD. Το αντιδραστήριο με κωδικό LCK 314, χρησιμοποιήθηκε για εύρος συγκεντρώσεων 15-50 mgO_2/L και το δεύτερο με κωδικό LCK 114, για εύρος 150-1000 mgO_2/L .



Εικόνα 3.6 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-150 $\text{mg}/\text{L O}_2$ και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000 $\text{mg}/\text{L O}_2$

3.3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ (NO₃-N) ΑΖΩΤΟΥΚΑΙ ΝΙΤΡΩΔΟΥΣ (NO₂-N) ΑΖΩΤΟΥ

Το νιτρικό άζωτο προσδιορίστηκε μέσω της φασματοφωτομετρικής μεθόδου EN ISO 26777, DIN 38405 D10, με βάση την οποία τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με τη 2,6-διμεθυλφαινόλη σχηματίζοντας 4-νιτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της HACH με κωδικό LCK 339, στα οποία προστέθηκαν 1 mL δείγματος και 0,2 mL αντιδραστηρίου LCK 339A. Το εύρος συγκεντρώσεων, για τις οποίες εμφανίζει γραμμικότητα η μέθοδος είναι 0,23-13,50 mg/L NO₃-N.

Το νιτρώδες άζωτο μετράται με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH 8507 (εγκεκριμένη μέθοδος από την USEPA για την ανάλυση υγρών αποβλήτων, Federal Register 44(85), 25505 01/05/1979), κατά την οποία τα νιτρώδη που περιέχονται στο δείγμα αντιδρούν με το σουλφανιλικό οξύ του αντιδραστηρίου, σχηματίζοντας ενδιάμεσο διαζονικό άλας. Οι συγκεντρώσεις για τις οποίες εμφανίζει γραμμικότητα η μέθοδος είναι 0,010-0,3 mg/L NO₂-N. Η συγκέντρωση των νιτρωδών είναι ανάλογη της θολότητας που προκαλείται λόγω της συνύπαρξης του δισ-όξινου φωσφορικού καλίου, του θειικού καλίου και του σουλφανιλικού νατρίου.



Εικόνα 3.7 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου (NO₃-N)

3.3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ DO, ORP, PH ΚΑΙ EC

Οι τιμές των παραμέτρων DO, ORP και EC προσδιορίστηκαν μέσω του Φορητού Ψηφιακού Πολύμετρου WTW™ MultiLine™ 3410, ενώ για τη μέτρηση του pH, χρησιμοποιήθηκε το WTW™ pH 296. Ηλεκτρόδια για κάθε παράμετρο βυθίζονταν στο προς ανάλυση δείγμα και η μέτρηση λαμβάνονταν υπό ανάδευση.

3.3.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΥΧΩΝ (S₂-) ΚΑΙ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (SO₄²⁻)

Οι θειούχες ενώσεις προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο MethyleneBlue (HACH method 8131) (εγκεκριμένη μέθοδο από την USEPA, για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων, η οποία ακολουθεί ίδια πειραματική διαδικασία με την Standard Method 4500-S₂- D). Το υδρόθειο καθώς και τα όξινα διαλυτά θειούχα μέταλλα αντιδρούν με το θειικό N,N-dimethyl-p-phenylenediamine σχηματίζοντας μεθυλένιο (methylene blue), ένωση με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Η ένταση του μπλε χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των θειούχων. Το εύρος συγκεντρώσεων που εμφανίζει γραμμικότητα η παρούσα μέθοδος είναι 5-800 μg/L S₂-. Τα θειικά ιόντα, μετρήθηκαν με βάση τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH 8051 (εγκεκριμένη μέθοδος από την USEPA για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων και ακολουθεί ίδια πειραματική διαδικασία με την μέθοδο 375.4 της USEPA για υγρά απόβλητα). Τα θειικά ιόντα του δείγματος αντιδρούν με το βάριο που περιέχεται στο αντιδραστήριο SulfaVer 4 της HACH και σχηματίζουν ένα ίζημα θειικού βαρίου (BaSO₄). Η ένταση της θολότητας του δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των θειικών. Το μήκος κύματος που επιλέγεται για αυτή τη μέθοδο είναι 665nm και εμφανίζεται γραμμικότητα για εύρος συγκεντρώσεων 2-70 mg/L SO₄²⁻.

3.3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ (Fe²⁺)

Ο δισθενής σίδηρος μετρήθηκε με τη μέθοδο 1.10-phenanthroline. Πρόκειται για μια φασματοφωτομετρική μέθοδο, με βάση την standard DIN 38405-D17, κατά την οποία τα ιόντα Fe(II) αντιδρούν με την 1.10-phenanthroline και σχηματίζουν μια πορτοκαλί κοκκινωπή ένωση. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια της HACH LCK 320 και το εύρος των ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων κυμαίνεται από 0,2-6,0 mg/L Fe(II).



Εικόνα 3.8 Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου (Fe(II))

3.3.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ (VOLATILE FATTY ACIDS; VFAS)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids; VFAs) που παρήχθησαν λόγω των αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα των στηλών, δηλαδή το οξικό (Acetic acid; Ac) και προπιονικό οξύ (Propionic acid; Pr), αναλύθηκαν με τη χρήση αέριου χρωματογράφου εξοπλισμένου με

ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Στον αέριο χρωματογράφο, η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα (αυτόματα ή χειροκίνητα) στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο (He) κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό και εξάγονται με τη μορφή διαγραμμάτων σε υπολογιστή.

Πριν από την ανάλυση, μερικά mL δείγματος από την είσοδο και την έξοδο κάθε συστήματος διηθούνται μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Το διηθημένο δείγμα θεωρείται πλήρως διαλυτό και αποθηκεύεται στους -20 °C, έως ότου πραγματοποιούνται η μέτρηση. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονται και οξινίζονται με την προσθήκη 2% v/v HCl (2N). Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία για να γίνει η έγχυση 0,5 mL στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν 220 °C, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0,53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν στους 90 °C. Οι χρόνοι έκλουσης για το οξικό και το προπιονικό οξύ είναι 2,2 και 3,4 min αντίστοιχα

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα στήλης και τα πειράματα μικρόκοσμου.

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, στα πειράματα στήλης εξετάστηκε η ταυτόχρονη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Σκοπός ήταν πέρα από τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, να μελετηθεί και η αναγέννηση του σιδήρου, δηλαδή αν μπορεί ο τρισθενής σίδηρος που υπήρχε στη στήλη να αναγεννηθεί σε δισθενή με την προσθήκη οργανικής τροφής. Πιο αναλυτικά, η στήλη τροφοδοτήθηκε αρχικά για 1 ημέρα, με διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου συγκέντρωσης 54,75 mg/L Fe(II). Το διάλυμα προετοιμάστηκε, διαλύοντας $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό με pH= 5,9, έτσι ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Η στήλη παρέμεινε βυθισμένη σε νερό για 30 ημέρες και τέλος, έγινε προσθήκη οργανικής τροφή για 2 ημέρες, με συγκέντρωση 200 mg/L μελάσα και 800 mg/L EVO. Μετά το πέρας της τροφοδοσίας της τροφής, διάλυμα εξασθενούς χρωμίου ανακυκλοφορήθηκε στη στήλη για 154 ημέρες.

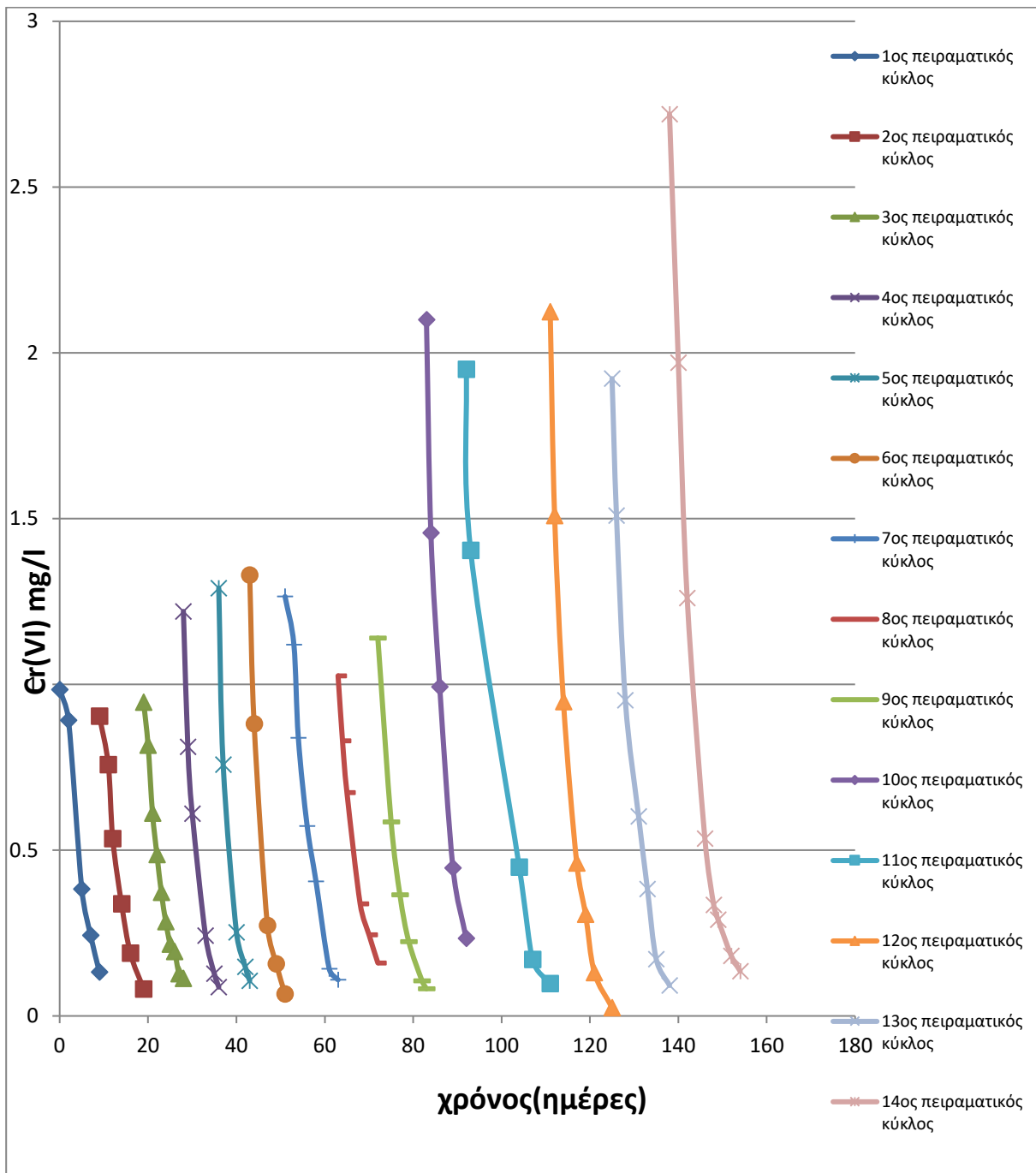
Ο δισθενής σίδηρος με το που έρχεται σε επαφή με το έδαφος της στήλης οξειδώνεται σε τρισθενή. Λόγω της παρουσίας των οργανικών τροφών, αυξάνεται η μικροβιακή δράση, καταναλώνεται το οξυγόνο και ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται ξανά σε δισθενή και αντιδρά με το Cr(VI). Επιπλέον, η οξείδωση του Fe(II), οδηγεί στην κατακρήμνιση των οξειδίων-υδροξειδίων του σιδήρου (π.χ. FeOOH , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), τα οποία στη συνέχεια έχουν την ικανότητα προσρόφησης του Cr(VI) και δημιουργίας ενός κατάλληλου εύρους pH για την καθίζηση του Cr(III) (Lai και Lo, 2008; Mitra et al., 2011).

Πολλοί μελετητές στο πρόσφατο παρελθόν έχουν ενασχοληθεί με την επίδραση του σιδήρου όσον αφορά την αναγωγή και απομάκρυνση του Cr(VI).

Σύμφωνα με τους (Barrera-Diaz et al., 2012), τα συστήματα σιδήρου παρουσιάζουν υψηλή απόδοση (> 90%) ως προς την απομάκρυνση χρωμίου. Σε χαμηλές τιμές pH, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr (III) με ιόντα Fe^{2+} ευνοείται, αλλά υπό αυτές τις συνθήκες pH, δεν υπάρχει καθίζηση των υδροξειδίων Fe (III) / Cr (III). Η καθίζηση των Fe^{3+} / Cr^{3+} υδροξειδίων λαμβάνει χώρα σε pH υψηλότερο από 3. Ο Sengupta (1995) σχολίασε ότι η μέθοδος χημικής αναγωγής-καταβύθισης με Fe(II) για την απομάκρυνση του Cr(VI) από τα απόβλητα είναι αναποτελεσματική τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά, ειδικά όταν το Cr(VI) εμφανίζεται στο νερό σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης π.χ.<10mg/L. Σε αντίθεση με τον Sengupta (1995), οι (Mukhopadhyay et al., 2007) υποστήριξαν ότι η ηλεκτροχημική προσθήκη Fe (II) στην επαγωγή της αναγωγής του Cr(VI) σε ένα υδατικό διάλυμα είναι μια θερμοδυναμικώς αποτελεσματική διαδικασία. Επίσης, σημείωσαν ότι ο λόγος $Fe(OH)_3$ προς $Cr(OH)_3$ που απαιτείται για την αποτελεσματική συν-καθίζηση υδροξειδίων τρισθενούς Cr και Fe κυμαίνεται από 1,13 έως 1,16. Γενικότερα, η αναγωγή του Cr (VI) με Fe (II) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή Fe (II) π.χ. αν είναι υδατικό κατιόν ($Fe (II) aq$), και από τις γεωχημικές συνθήκες της υπόγειας επιφάνειας (π.χ. pH, συγκεντρώσεις του δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, καθώς και από την συγκέντρωση του οξυγόνου).

Όσον αφορά την αναγέννηση του σιδήρου, παλαιότερη μελέτη των Nevin και Lovley(2000) έδειξε ότι, η αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου και η επιπλέον χημική απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να οφείλεται σε προστιθέμενους οργανικούς δότες ηλεκτρονίων, που αυξάνουν την μικροβιακή δραστηριότητα και συνεισφέρουν έμμεσα στην αναγωγή του Cr(VI) μέσω της αναγωγής των ιόντων τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή.

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η εξέλιξη της απομάκρυνση του εξασθενές χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος στήλης.



Σχήμα 4-1 Αποτελέσματα της εξέλιξης απομάκρυνσης του εξασθενές χρωμίου

Το πείραμα είχε συνολικά 14 κύκλους τροφοδοσίας (154 μέρες), όπου για τους πρώτους 9 κύκλους, η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ήταν 1mg/L, για τον 10^ο, 11^ο, 12^ο και 13^ο κύκλο ήταν 2mg/L, ενώ στον τελευταίο κύκλο η συγκέντρωση έφτασε τα 3mg/L, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1. Ο συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού που επεξεργάστηκε το σύστημα ήταν 44L και η συνολική ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν 61,1mg.

Όπως είχε αναφερθεί και πιο πάνω, η αρχική δόση δισθενούς σιδήρου Fe(II) που προστέθηκε στην αρχή του πειράματος ήταν 54,75 mg Fe⁺² και με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης Cr(VI)- Fe(II), όπου για κάθε 3 mole Fe(II) που οξειδώνονται, 1 mole Cr(VI) ανάγεται, αναμένουμε την αναγωγή 18,25 mgCr(VI). Συνεπώς η συνολική απομάκρυνση Cr(VI) θα είναι το άθροισμα που θα προκύψει από την δράση της αβιοτικής και βιολογικής απομάκρυνσης.

Θεωρώντας ότι η απομάκρυνση Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη μεταβολή με τον χρόνο, δηλαδή $C_t = C_0 e^{-k_1 t}$ (4.2), η τελική συγκέντρωση Cr(VI) που ανακυκλοφορείται στο δοχείο τροφοδοσίας προκύπτει με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

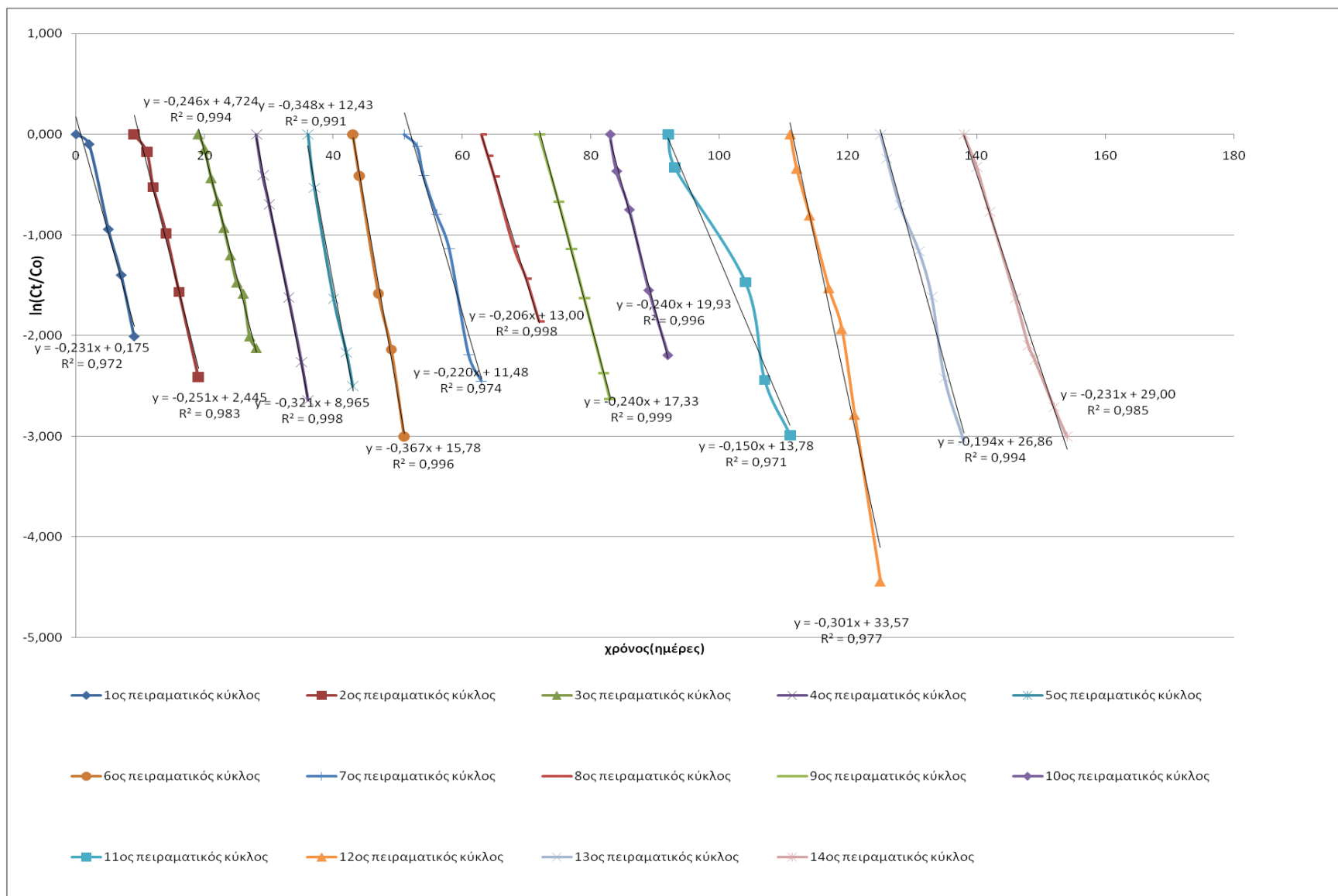
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_{initial}}\right) = -k_1 \times \left(\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}\right) \quad (4.3)$$

όπου, $C_{initial}$ η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στον εκάστοτε πειραματικό κύκλο, C_t η συγκέντρωση Cr(VI) στο ανακυκλοφορούμενο διάλυμα σε χρόνο t , t η διάρκεια κάθε επιμέρους πειραματικού κύκλου σε ημέρες, k_1 η σταθερά κινητικής 1ης τάξης σε ημέρες⁻¹ (ή αλλιώς ο ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI)) και V_{soil}/V_{liquid} , ο λόγος του όγκου εδάφους προς όγκο νερού που επεξεργάστηκε το σύστημα. Αναλυτικότερα, ο λόγος $\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$ χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το γεγονός ότι το προς επεξεργασία διάλυμα Cr(VI) που βρίσκεται μέσα στο δοχείο τροφοδοσίας δεν έρχεται όλο σε επαφή με το έδαφος, στο οποίο έχουν αναπτυχθεί οι μικροοργανισμοί.

Στο σχήμα 4.2, φαίνεται αναλυτικά ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) για κάθε πειραματικό κύκλο. Στον άξονα Χ τοποθετήθηκε η διάρκεια του πειράματος σε ημέρες και στον άξονα Υ ο λόγος $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$. Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε με ακρίβεια τόσο ο ρυθμός απομάκρυνσης k_1 , καθώς και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 . Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται για κάθε πειραματικό κύκλο ο ρυθμός απομάκρυνσης, και ο λόγος $\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$

Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο ανακυκλοφορίας

Κύκλοι ανακυκλοφορίας	$\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$	k_1
1ος	230/3839	3,86
2ος	230/3580	3,97
3ος	230/3292	3,52
4ος	230/3037	4,24
5ος	230/2835	4,29
6ος	230/2671	4,27
7ος	230/3861	3,71
8ος	230/3640	3,27
9ος	230/3377	3,53
10ος	230/3181	3,33
11ος	230/3087	1,98
12ος	230/2827	3,70
13ος	230/2559	2,58
14ος	230/2282	1,93



Σχήμα 4-2 Αποτελέσματα σταθερών κινητικής πρώτης τάξης k_1

Επίσης, στο σύστημα πέρα από την παρακολούθηση της απομάκρυνσης του χρωμίου εξετάστηκαν και διάφορες άλλες παράμετροι. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών παραμέτρων που παρακολουθούνταν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρατηρήθηκε ότι, κατά τη διήμερη τροφοδοσία τροφής, το COD από 1675mg/L μειώθηκε στα 267mg/L, επομένως η ποσότητα που συγκρατήθηκε ή/και οξειδώθηκε μέσα στη στήλη ήταν 1408mg/L. Αν ληφθεί υπόψη ότι η στήλη περιείχε 588g εδάφους, τότε προκύπτει ότι η συνολική ποσότητα τροφής που συγκρατήθηκε ήταν (σε όρους COD) 2395μgCOD/g εδάφους.

Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα των φυσικοχημικών παραμέτρων

Πειραματικός κύκλος Στήλη 2	Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
Διήμερη τροφοδοσία Οργανικής τροφής	COD (mg/L)	1675	267
Ανακυκλοφορία διαλύματος	COD (mg/L)	15,49±1,13	19,19±9,85
	NO ₃ -N (mg/L)	2,95±2,30	1,50±0,89
	NO ₂ -N(mg/L)	0,05±0,09	0,02±0,05
	S ²⁻ (mg/L)	8,46±2,67	10,92±6,38
	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	17,4±8,23	17,14±9,29
	Ph	8,18±0,13	8,29±0,12
	ORP (mV)	130,1±65,67	79,2±68,87
	DO(mg/L)	1,43±0,8	-
	EC (mS/cm)	717,18±114,82	750,67±209,41

4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αντίστοιχα πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν από την Κιόρραϊ Ρενίσα(2019), όπου εξετάστηκε η ταυτόχρονη δράση βιοτικής και αβιοτικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Στους πίνακες που ακολουθούν(4.3,4.4), παρατίθενται τα αποτελέσματα συγκριτικά με την παρούσα διπλωματική.

Πίνακας 4-3 Σύγκριση αποτελεσμάτων οργανικής τροφής

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος
Διήμερη τροφοδοσία		
Οργανικής τροφής COD(mg/L)	1675	267
Διήμερη τροφοδοσία		
Οργανικής τροφής COD(mg/L)	1580	158
(Κιόρραϊ Ρ., 2019)		

Πίνακας 4-4 Σύγκριση αποτελεσμάτων ρυθμών απομάκρυνσης k_1

Κύκλοι ανακυκλοφορίας	Ρυθμός απομάκρυνσης $k_1(d^{-1})$ (Κιόρραϊ Ρ., 2019)	Ρυθμός απομάκρυνσης $k_1(d^{-1})$
1ος	4,43	3,86
2ος	3,14	3,97
3ος	3,95	3,52
4ος	3,18	4,24
5ος	3,48	4,29
6ος	3,69	4,27
7ος	3,36	3,71
8ος	2,93	3,27
9ος	2,19	3,53
10ος	1,77	3,33
11ος	1,95	1,98
12ος	1,13	3,70
13ος	-	2,58
14ος	-	1,98

Σύμφωνα με τον πίνακα 4.3, κατά τη διήμερη τροφοδοσία τροφής, το COD που συγκρατήθηκε ήταν ίσο με 1422mg συνεπώς 2418μg COD/g εδάφους, τιμή που είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή που συγκρατήθηκε από τη δική μας στήλη (2395μg COD/g εδάφους).

Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η τιμή του pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό οξείδωσης του Fe(II)(Barrera-Diaz et al., 2012) και παράλληλα την απομάκρυνση του χρωμίου. Το γεγονός ότι το pH του διαλύματος παραμένει στην αλκαλική περιοχή και στα 2 πειράματα(πίνακας 4.4), διευκολύνει σημαντικά τον ταυτόχρονο σχηματισμό και καθίζηση υδροξειδίων τρισθενούς Cr και Fe (Mukhopadhyay et al., 2007) και συνεπώς οι τιμές απομάκρυνσης χρωμίου μπορούν να είναι συγκρίσιμες.

Επίσης, στην εργασία της Κιόρραϊ Ρενίσα (2019) πραγματοποιήθηκαν τρεις (3) επιπλέον πειραματικοί κύκλοι που είχαν ως εξής:

- Α πειραματικός κύκλος –Control
- Β πειραματικός κύκλος-Βιολογική απομάκρυνση
- Γ πειραματικός κύκλος-Χημική αναγωγή

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνολικές μάζες απομάκρυνσης Cr(VI) που πραγματοποιήθηκαν σε όλους τους πειραματικούς κύκλους.

Πίνακας 4-5 Σύγκριση συνολικών μαζών απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικός Κύκλος	Μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε(mg)	Διάρκεια(ημέρες)
Control	(Κιόρραϊ P., 2019) - 0,26	14
Βιολογική απομάκρυνση	(Κιόρραϊ P., 2019)- 20,03	69
Χημική αναγωγή	(Κιόρραϊ P., 2019) -7,70	49
Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση	(Κιόρραϊ P., 2019)- 38,5 Παρούσα εργασία- 61,1	118 154

Όσον αφορά τις σταθερές απομάκρυνσης στη βιβλιογραφία, από τον 6^ο πειραματικό κύκλο και έπειτα παρουσιάζουν μειωτική τάση, γεγονός που φανερώνει ότι με την πάροδο του χρόνου η ικανότητα της στήλης να απομακρύνει Cr(VI) εξασθενεί. Όσον αφορά τους ρυθμούς της παρούσα διπλωματικής, παρατηρούνται ελαφρώς υψηλότερες τιμές συγκριτικά με κάθε πειραματικό κύκλο της βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, στον 12^ο πειραματικό κύκλο ο ρυθμός απομάκρυνσης στα πειράματα της βιβλιογραφίας ήταν $1,13d^{-1}$, ενώ ο αντίστοιχος της παρούσας εργασίας ήταν $3,7d^{-1}$. Αξιοσημείωτο επίσης είναι το γεγονός ότι, η διάρκεια του πειράματος διήρκησε για 14 πειραματικούς κύκλους μέχρι και τη διακοπή του, ενώ η ικανότητα της στήλης να απομακρύνει χρώμιο δεν είχε εξαντληθεί.

Επιπλέον, συγκρίνοντας την ποσότητα της μάζας που απομακρύνθηκε στα παρόντα πειράματα με τα στοιχεία της βιβλιογραφίας (Πίνακας 4.6), φαίνεται ότι επετεύχθη η αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου.

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός αβιοτικής και βιολογικής απομάκρυνσης, κατάφερε να απομακρύνει συνολικά μεγαλύτερη ποσότητα από το άθροισμα της βιολογικής και της χημικής απομάκρυνσης Cr(VI). Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με τον πίνακα 4.6, η βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) ήταν ίση με 20,03 mg και η αβιοτική αναγωγή Cr(VI) προκύπτει (στοιχειομετρικά) ίση με 18,25 mg. Συνεπώς, το αναμενόμενο άθροισμα βιολογικής και αβιοτικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, είναι ίσο με 38,25 mg Cr(VI, τιμή αρκετά μικρότερη από αυτή που εξήχθη από τα πειράματα (61,1mg).

Τα πιο πάνω αποτελέσματα, επιβεβαιώνουν τη μελέτη των Zhong, et al. (2017), όπου σε αντίστοιχα πειράματα στήλης, έδειξαν ότι η συζευγμένη αβιοτική και βιοτική διεργασία, επιταχύνει την οξείδωση του σιδήρου και παράλληλα παράγει ενεργά ορυκτά (π.χ., πράσινη σκουριά, μαγνητίτη και λεπιδοκοκκίτη), τα οποία βελτιώνουν σημαντικά την απομάκρυνση Cr(VI) από το υπόγειο νερό. Επίσης, ενώ οι διαλυμένες οργανικές ύλες (DOM) προκαλούν τη μείωση Cr(VI), με την συνύπαρξη του Fe (III) ενισχύονται οι διεργασίες οξειδοαναγωγής. Τέτοιες διεργασίες μπορεί να περιλαμβάνουν δύο μηχανισμούς: (1) η οργανική ύλη οξειδώνει το Fe(III) σε Fe(II), που στη συνέχεια μειώνει το Cr (VI) στο Cr (III)(Wittbrodt P.R., C.D. Palmer,1996) και (2) ο Fe(III) χρησιμεύει ως γέφυρα για τη διευκόλυνση της μεταφοράς του ηλεκτρονίου μεταξύ Cr (VI) και οργανικών ενώσεων (Deng Y., W. Stumm, 1993).

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο, θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από τα πειράματα των μικρόκοσμων. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 22 αντιδραστήρες, με τους οποίους εξετάστηκαν 6 διαφορετικές αναερόβιες συνθήκες αναγωγής εξασθενούς χρωμίου.

- 1) **Προσρόφηση του εδάφους** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος (περίπτωση 1).
- 2) **Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με νερό και έδαφος γεώτρησης (περίπτωση 2).
- 3) **Χημική αναγωγή** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες που είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος και σκόνη δισθενούς σιδήρου(Fe^{+2}), καθώς και δύο (2) αντιδραστήρες με αποστειρωμένο νερό και έδαφος, στο οποίο προστέθηκε θειούχος σίδηρος(FeS) (περιπτώσεις 3 και 4).
- 4) Ταυτόχρονη **βιολογική (χωρίς αναγωγικό μέσο) και χημική αναγωγή** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με νερό γεώτρησης πλούσιο σε μικροοργανισμούς και έγινε προσθήκη δισθενούς σιδήρου (σκόνη επταένυδρου θειικού σιδήρου) (περίπτωση 5).
- 5) **Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου**: χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες, στους οποίους προστέθηκε μελάσα (περίπτωση 6), καθώς και δύο (2) αντιδραστήρες, στους οποίους έγινε προσθήκη γαλακτοποιημένου φυτικού ελαίου (περίπτωση 7).
- 6) **Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με προσθήκη αναγωγικού μέσου**: χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) αντιδραστήρες με διάλυμα δισθενούς σιδήρου και μελάσα (περίπτωση 8), δύο (2) αντιδραστήρες με διάλυμα δισθενούς σιδήρου και γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (περίπτωση 9), δύο (2) αντιδραστήρες με θειούχο σίδηρο και μελάσα (περίπτωση 10) και δύο (2) αντιδραστήρες με θειούχο σίδηρο και γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (περίπτωση 11).

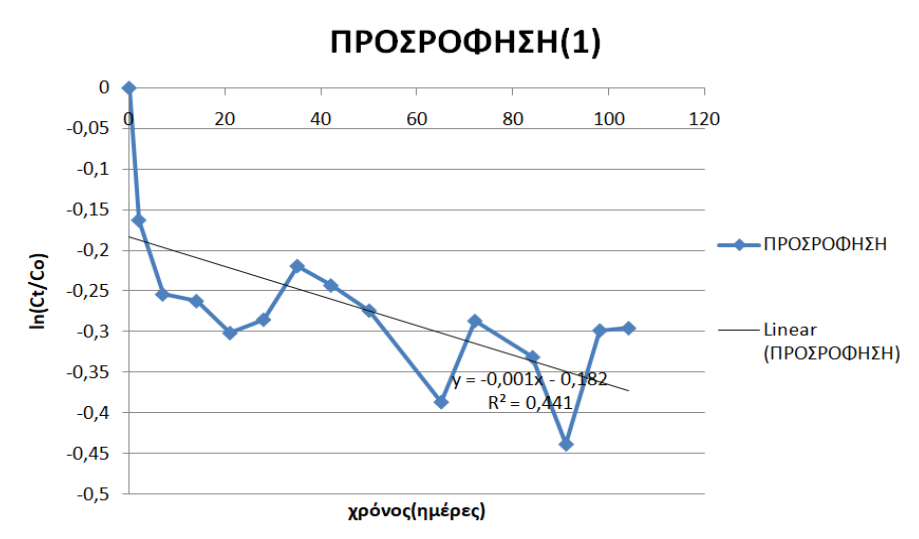
Τα πειράματα μικρόκοσμου διήρκησαν 104 ημέρες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από κάθε μία περίπτωση περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

4.3.1 Προσρόφηση εδάφους(περίπτωση 1)

Σκοπός του πειράματος ήταν να υπολογιστεί η ποσότητα της μάζας εξασθενούς χρωμίου που μπορεί να προσροφηθεί από τους κόκκους του εδάφους. Το έδαφος και το νερό που χρησιμοποιήθηκαν είχαν αποστειρωθεί για να διακοπεί η μικροβιακή δραστηριότητα, ενώ η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 1,3mg/L. Πραγματοποιήθηκε μόνο ένας (1) πειραματικός κύκλος και η συνολική προσρόφηση Cr(VI) από το έδαφος ήταν 0,027mg, που αναλογούν σε 1,35 mgCr(VI)/kgεδάφους. Όσον αφορά τον ρυθμό απομάκρυνσης, ήταν πολύ αργός με τιμή 0,001d⁻¹.

Πίνακας 4-6 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης περίπτωσης 1

	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
CONTROL-ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΕΔΑΦΟΣ-ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ)	1ος	0,001±0,0



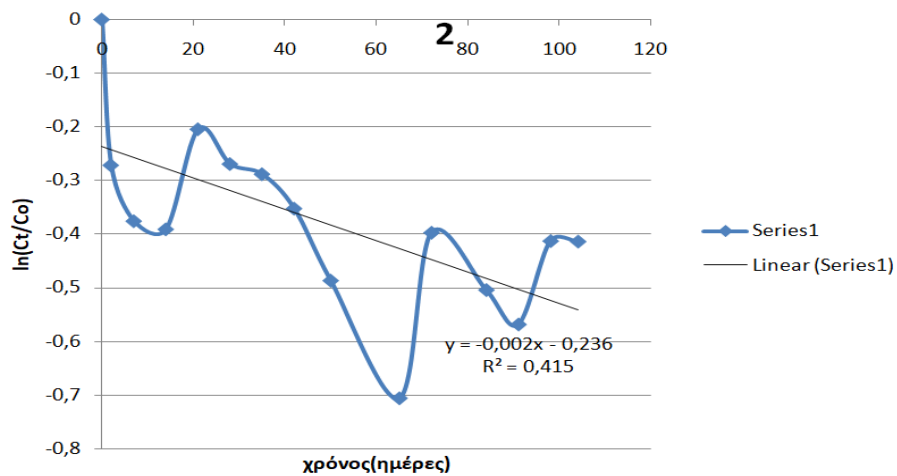
Σχήμα 4-3 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 1

4.3.2 Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο(περίπτωση 2)

Σκοπός του πειράματος ήταν να εξεταστεί η ικανότητα των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου. Στο πείραμα πραγματοποιήθηκε ένας (1) πειραματικός κύκλος με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 1,4mg/L. Η συνολική απομάκρυνση Cr(VI) ήταν 0,04mg και αφαιρώντας την προσρόφηση του εδάφους, η απομάκρυνση λόγω μικροοργανισμών προέκυψε ίση με 0,013mg, που αναλογούν σε 0,65 mgCr(VI)/kgεδάφους. Στο πείραμα αυτό επετεύχθη ρυθμός απομάκρυνσης $0,002d^{-1}$.

Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2

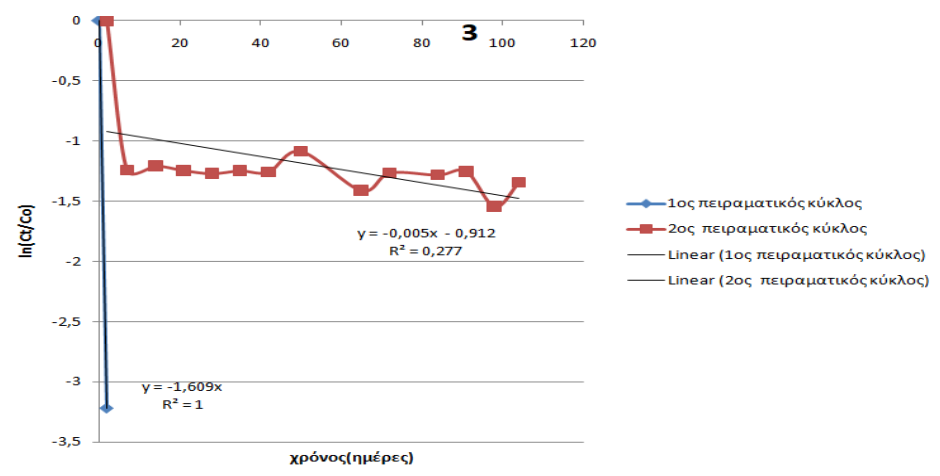
	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
<p style="text-align: center;">CONTROL- ΒΙΟΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΧΩΡΙΣ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ</p>	1ος	0,002±0,001



Σχήμα 4-4 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2

4.3.3 Χημική αναγωγή (περίπτωσης 3 και 4)

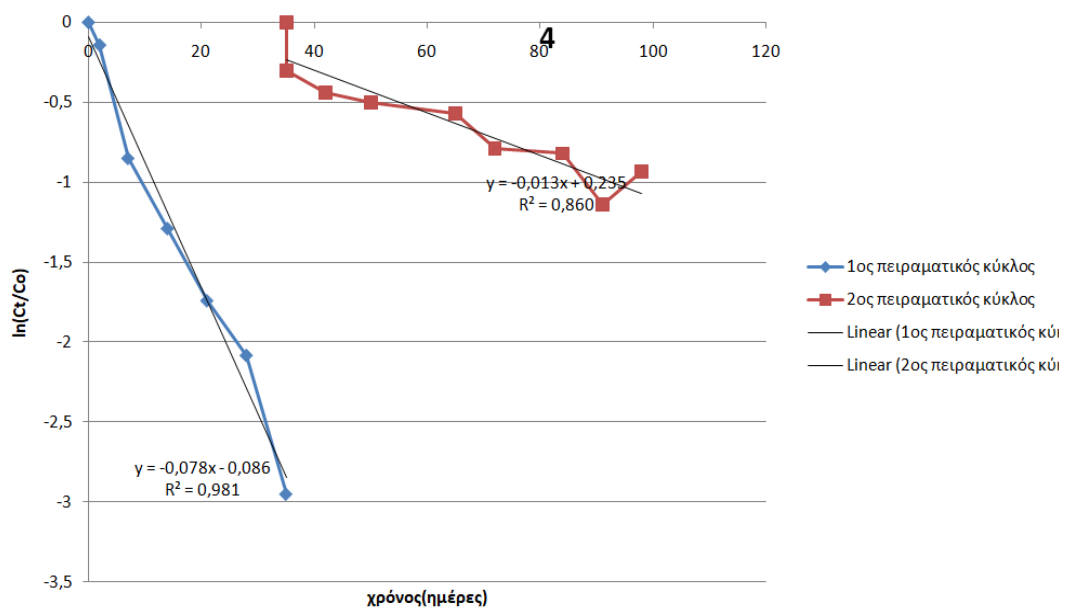
Σκοπός του πειράματος ήταν να εξεταστεί η χημική αναγωγή του Cr(VI) με τη χρήση σιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και FeS , ενώ το έδαφος και το νερό είχαν αποστειρωθεί, για να αποκλειστεί οποιαδήποτε βιολογική δράση. Στην περίπτωση 3 (προσθήκη $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) πραγματοποιήθηκαν δύο (2) πειραματικοί κύκλοι, στους οποίους η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν 1,25mg/L και 1,07mg/L αντίστοιχα. Η συνολική απομάκρυνση ήταν 0,163mgCr(VI) και αφαιρώντας την προσρόφηση εδάφους, η χημική απομάκρυνση προκύπτει ίση με 0,133mg, που αναλογούν σε 6,65 mgCr(VI)/kg εδάφους. Παράλληλα, στο πείραμα με την προσθήκη FeS (περίπτωση 4) πραγματοποιήθηκαν δύο (2) πειραματικοί κύκλοι με αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 1,25mg/L και 1,0mg/L αντίστοιχα. Συνολικά απομακρύνθηκαν 0,143mgCr(VI) και αφαιρώντας την προσρόφηση του εδάφους, η καθαρή χημική αναγωγή ήταν 5,65mgCr(VI)/kg εδάφους. Από τους ρυθμούς απομάκρυνσης (Πίνακας 4-8), παρατηρείται η άμεση αντίδραση του δισθενούς σιδήρου με το εξασθενές χρώμιο. Αναλυτικότερα, στον 1^ο πειραματικό κύκλο επετεύχθη τιμή 1,609 d⁻¹, ενώ στον 2^ο κύκλο, υπήρχε αισθητή μείωση του ρυθμού σε 0,005 d⁻¹ λόγω της κατανάλωσης του σιδήρου. Αντιθέτως, οι ρυθμοί αναγωγής στους αντιδραστήρες που περιείχαν FeS , δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στους δύο κύκλους (Πίνακας 4-9) και ήταν αισθητά μικρότεροι σε σχέση με τους αντίστοιχους της περίπτωσης 3.



Σχήμα 4-5 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3

Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3

Fe+2 (ΣΚΟΝΗ) (ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΕΔΑΦΟΣ- ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ)	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
		1ος
	2ος	0,005±0,0



Σχήμα 4-6 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσηςCr(VI) περίπτωσης 4

Πίνακας 4-9 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4

FeS (ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΕΔΑΦΟΣ- ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ)	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης $k(d^{-1})$
	1ος	0,08±0,01
2ος	0,013±0,06	

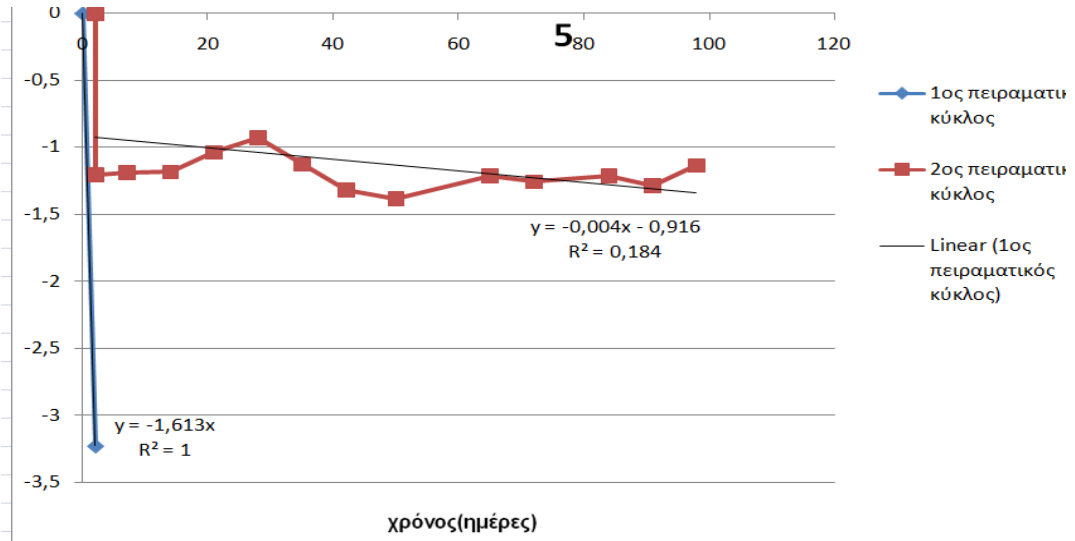
4.3.4 Βιολογική και χημική αναγωγή χωρίς αναγωγικό μέσο (περίπτωση 5)

Σκοπός του πειράματος ήταν να εξεταστεί η ταυτόχρονη βιολογική και χημική δράση χωρίς την προσθήκη τροφής. Ως χημικό αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε σκόνη επταένυδρου θεικού σιδήρου. Στο πείραμα πραγματοποιήθηκαν δύο (2) πειραματικοί κύκλοι με αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) 1,26 mg/L και 1,24 mg/L αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος

απομακρύνθηκαν συνολικά 0,170mgCr(VI) και αφαιρώντας την προσρόφηση εδάφους, η απομάκρυνση λόγω μικροοργανισμών και δισθενούς σιδήρου ήταν 0,14mg, που αναλογούν σε 7mgCr(VI)/kg εδάφους. Στον Πίνακα 4-10, παρουσιάζονται οι ρυθμοί αναγωγής του Cr(VI), στους οποίους παρατηρείται αντίστοιχη εικόνα με την περίπτωση 3 .

Πίνακας 4-10 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5

Fe+2 (ΣΚΟΝΗ) (ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΝΕΡΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ)	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης $k(d^{-1})$
		1ος
	2ος	0,004±0,0



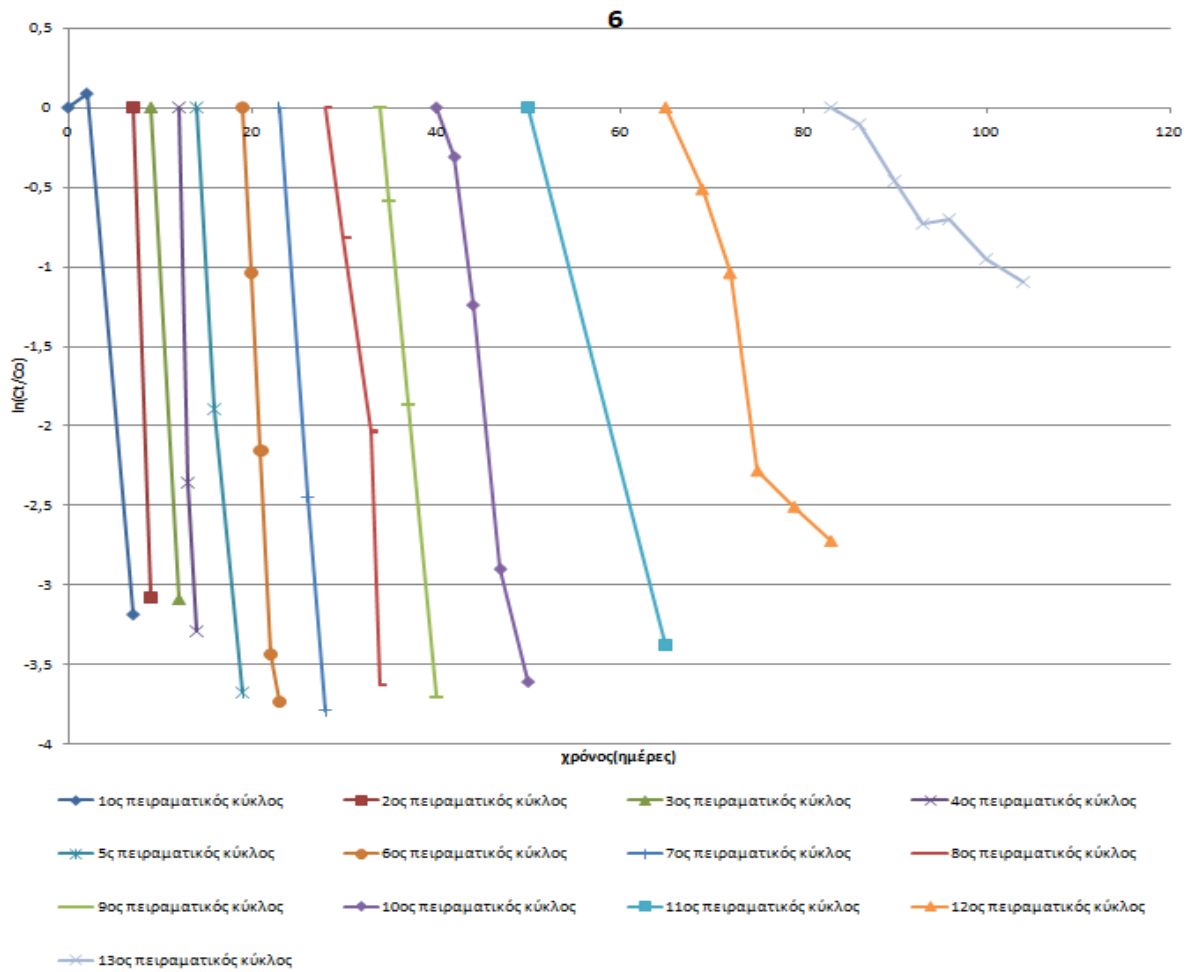
Σχήμα 4-7 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5

4.3.5 Βιολογική δράση με αναγωγικό μέσο(περιπτώσεις 6 και 7)

Σκοπός του πειράματος ήταν να μελετηθεί η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με την προσθήκη οργανικού άνθρακα (μελάσα, EVO), καθώς και να εξεταστούν οι διαφορετικές τροφές ως προς την αποτελεσματικότητά τους. Αναλυτικότερα, το πείραμα με την προσθήκη μελάσας (περίπτωση 6) διήρκησε δεκατρείς (13) πειραματικούς κύκλους, όπου στους τέσσερις (4) πρώτους κύκλους η συγκέντρωση Cr(VI) ήταν 1mg/L, ενώ στους υπόλοιπους 2mg/L. Συνολικά επετεύχθη απομάκρυνση 1,72 mgCr(VI) και αφαιρώντας την προσρόφηση του εδάφους, η απομάκρυνση λόγω μικροοργανισμών ήταν 1,69mg, τα οποία αναλογούν σε 84,5mgCr(VI)/kgεδάφους. Παράλληλα, το πείραμα με την προσθήκη EVO (περίπτωση 7) διήρκησε για δεκατέσσερις (14) πειραματικούς όπου, στους τέσσερις (4) πρώτους κύκλους η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 1mg/Lκαι στη συνέχεια αυξήθηκε στα 2mg/L . Συνολικά απομακρύνθηκαν 1,87mgCr(VI),από τα οποία 1,84mgCr(VI)οφείλονται λόγω της απομάκρυνσης από τους μικροοργανισμούς, δηλαδή 92 mgCr(VI)/kg εδάφους. Στους αντιδραστήρες με EVO παρατηρούνται ελαφρώς ψηλότερες τιμές στους ρυθμούς απομάκρυνσης, με αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί ένας (1) πειραματικός κύκλος περισσότερος, σε σύγκριση με το πείραμα με την προσθήκη μελάσας.

Πίνακας 4-11 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6

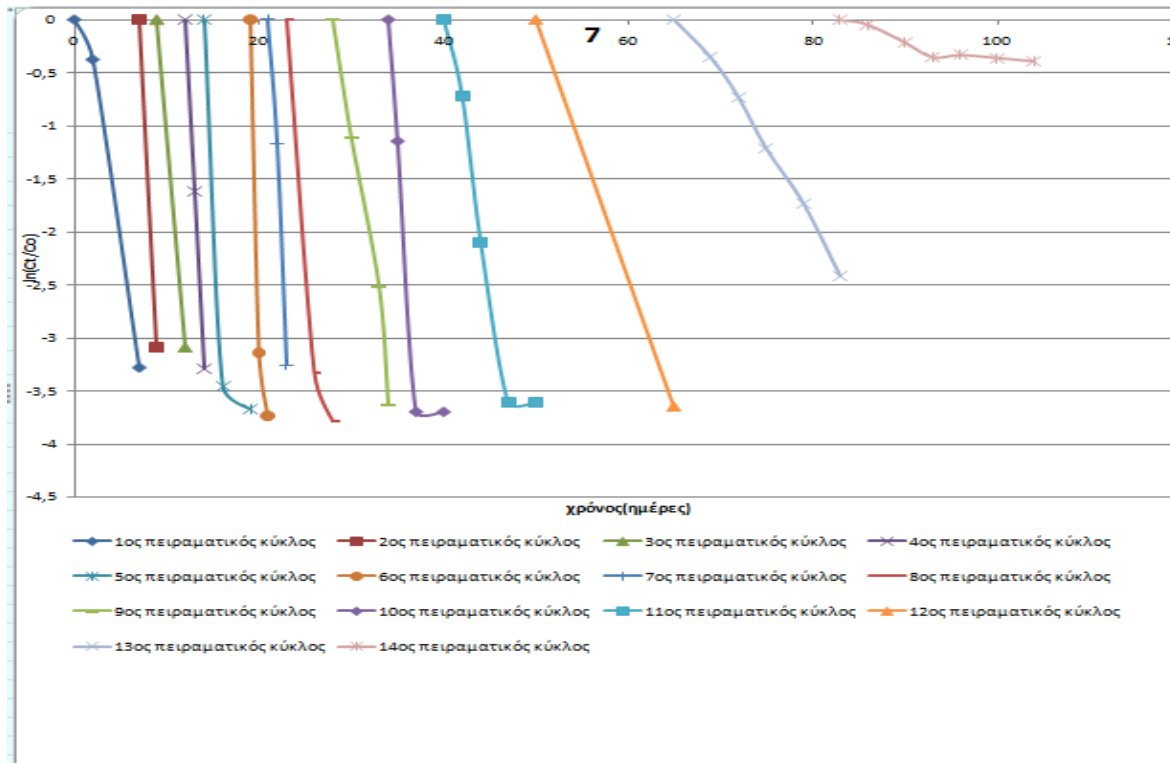
	Πειραματικοί κύκλοι	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
ΜΕΛΑΣΑ	1ος	0,494±0,0
	2ος	1,545±0,0
	3ος	1,03±0,0
	4ος	1,647±0,0
	5ος	0,725±0,05
	6ος	0,987±0,002
	7ος	0,762±0,004
	8ος	0,55±0,01
	9ος	0,619±0,001
	10ος	0,396±0,02
	11ος	0,225±0,03
	12ος	0,167±0,09
	13ος	0,053±0,05



Σχήμα 4-8 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6

Πίνακας 4-12 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7

EVO	Πειραματικοί κύκλοι	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
		1ος
	2ος	1,545±0,0
	3ος	1,03±0,0
	4ος	1,647±0,0
	5ος	0,6835±0,01
	6ος	1,868±0,0
	7ος	1,629±0,34
	8ος	0,785±0,02
	9ος	0,5705±0,02
	10ος	0,6225±0,02
	11ος	0,319±0,02
	12ος	0,243±0,0
	13ος	0,1355±0,1
	14ος	0,019±0,1



Σχήμα 4-9 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7

4.3.6 Βιολογική (με αναγωγικό μέσο) και χημική αναγωγή (περιπτώσεις 8,9,10 και 11)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με σκοπό τη μελέτη της ταυτόχρονης βιολογικής και χημικής δράσης με προσθήκη διαφόρων αναγωγικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν :

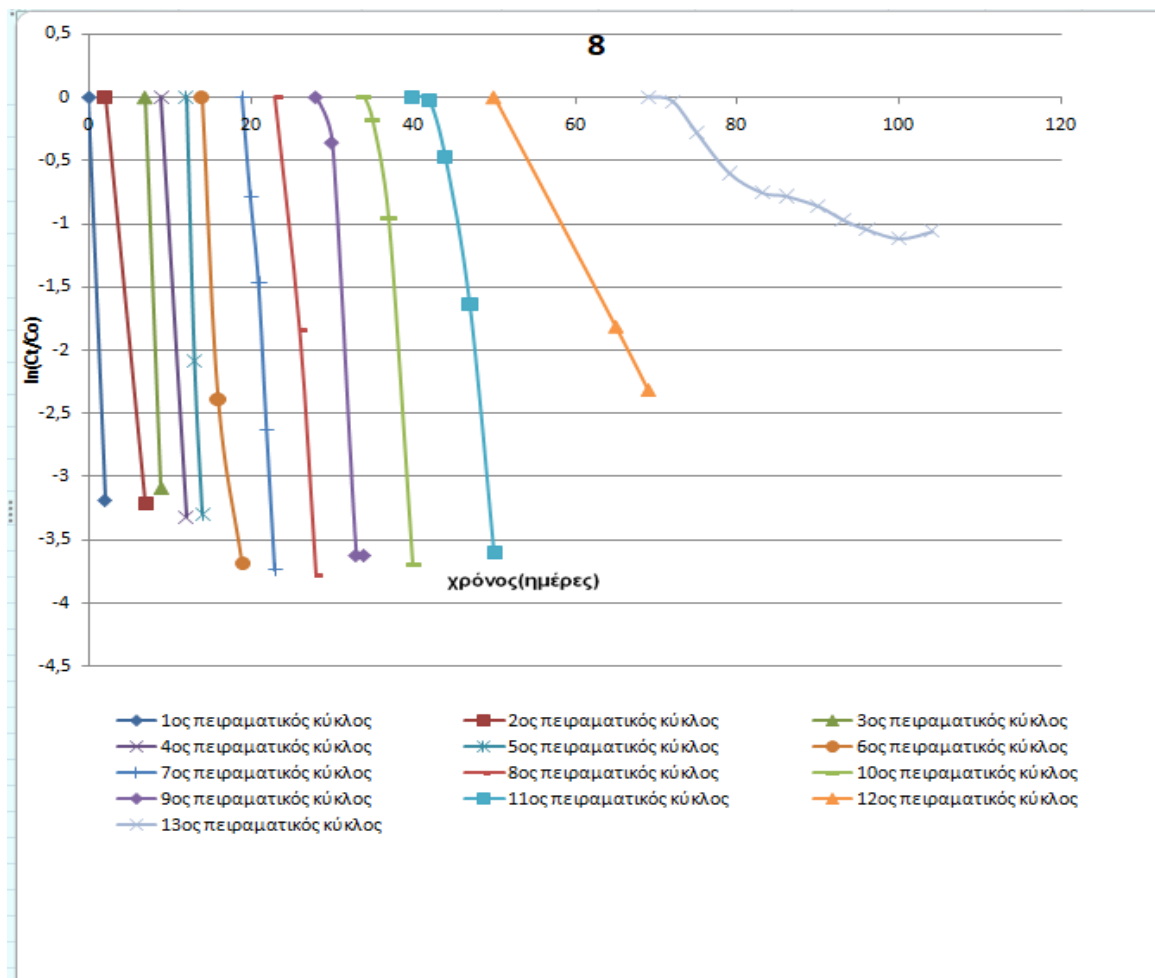
- Δύο(2) αντιδραστήρες, στους οποίους προστέθηκε διάλυμα μελάσας και επταένυδρου θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (περίπτωση 8)
- Δύο (2) αντιδραστήρες, με γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (περίπτωση 9)
- Δύο (2) αντιδραστήρες, μελάσα και θειούχο σίδηρο (FeS) (περίπτωση 10)
- Δύο (2) αντιδραστήρες, με θειούχο σίδηρο και EVO (περίπτωση 11)

✚ Δισθενής σίδηρος και μελάσα(περίπτωση 8)

Στους συγκεκριμένους αντιδραστήρες πραγματοποιήθηκαν δεκατρείς (13) πειραματικοί κύκλοι, όπου στους πρώτους τέσσερις (4) κύκλους η αρχική συγκέντρωση ήταν 1mg/L Cr(VI) και στη συνέχεια αυξήθηκε σε 2mg/L Cr(VI). Συνολικά απομακρύνθηκαν 1,704mgCr(VI), από τα οποία 1,674mgCr(VI) οφείλονται στη συζευγμένη βιοτική και αβιοτική δράση του Fe⁺² και της μελάσας (83,7 mgCr(VI)/kg εδάφους). Στον πίνακα 4-13, φαίνονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης του Cr(VI). Παρατηρείται ότι στον 1^ο πειραματικό κύκλο ήταν ιδιαίτερα αυξημένος, γεγονός που οφείλεται στην άμεση αντίδραση του Fe⁺² με το Cr(VI), ενώ οι υπόλοιποι αυξάνονται και στη συνέχεια μειώνονται, ακολουθώντας τους ρυθμούς ανάπτυξης και φθοράς των μικροοργανισμών στους αντιδραστήρες.

Πίνακας 4-13 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8

	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k(d ⁻¹)
ΜΕΛΑΣΑ+FeSO₄	1ος	1,593 ±0,0
	2ος	0,642 ±0,0
	3ος	1,545 ±0,0
	4ος	1,105 ±0,0
	5ος	1,647 ±0,0
	6ος	0,712 ±0,0
	7ος	0,9315 ±0,001
	8ος	0,746 ±0,07
	9ος	0,699 ±0,0
	10ος	0,6255 ±0,01
	11ος	0,364 ±0,003
	12ος	0,121 ±0,013
	13ος	0,033 ±0,01



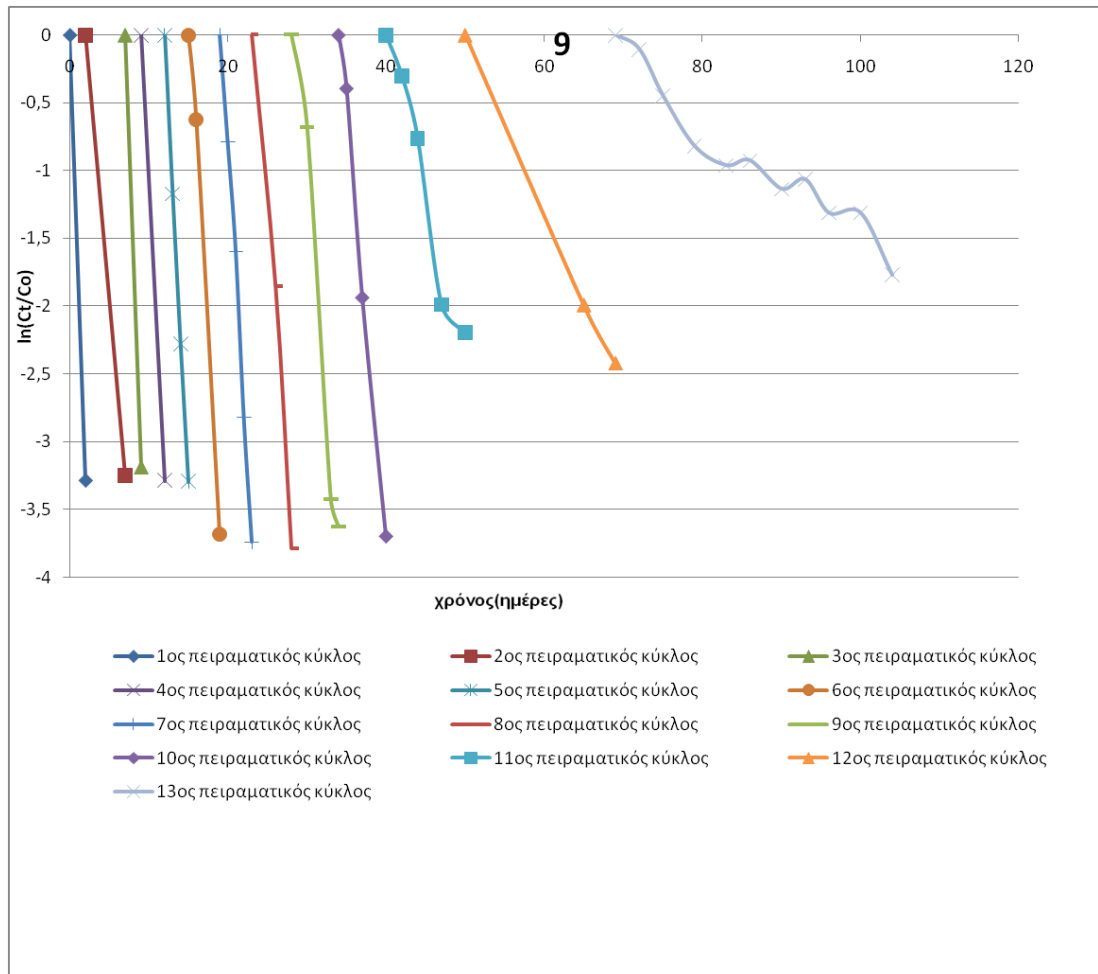
Σχήμα 4-10 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8

✚ Διοθενής σίδηρος και EVO(περίπτωση 9)

Αντίστοιχο πρωτόκολλο αρχικών συγκεντρώσεων ακολουθήθηκε και σε αυτή την περίπτωση. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δεκατρείς(13) πειραματικοί κύκλοι. Η συνολική αναγωγή Cr(VI) ήταν 1,729mgCr, από τα οποία 1,699 mgCr(VI) (84,95 mgCr(VI)/kg εδάφους)οφείλονται στη συζευγμένη δράση του EVO και του Fe⁺².Οι ρυθμοί απομάκρυνσης ήταν παρόμοιοι με αυτούς της περίπτωσης 8.

Πίνακας 4-14 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9

	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k(d ⁻¹)
EVO+ FeSO₄	1ος	1,644±0,0
	2ος	0,6495±0,01
	3ος	1,595±0,07
	4ος	1,096±0,0
	5ος	1,099±0,04
	6ος	0,943±0,02
	7ος	0,950±0,1
	8ος	0,747±0,01
	9ος	0,664±0,03
	10ος	0,635±0,01
	11ος	0,248±0,216
	12ος	0,129±0,1
	13ος	0,044±0,04



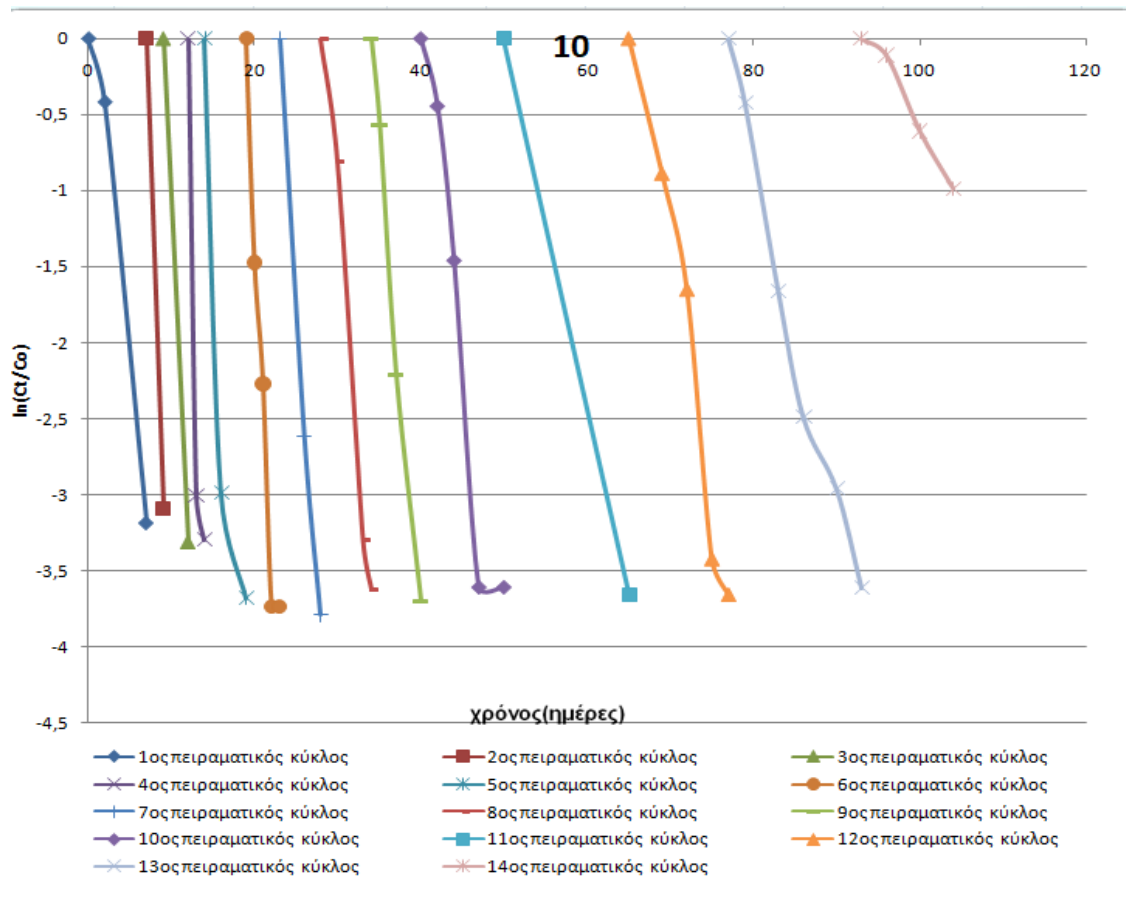
Σχήμα 4-11 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9

Θειούχος σίδηρος και μελάσα(περίπτωση 10)

Πραγματοποιήθηκαν 14 πειραματικοί κύκλοι, όπου στους πρώτους τέσσερις (4) κύκλους η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν 1mg/L και στη συνέχεια αυξήθηκε στα 2mg/L Cr(VI). Συνολικά, απομακρύνθηκαν 1,823mgCr(VI) και αφαιρώντας την προσρόφηση από το έδαφος, προκύπτουν 1,793mgCr(VI) , δηλαδή 89,65mgCr(VI)/kg εδάφους. Παρατηρήθηκε ότι, στον 1ο κύκλο επιτεύχθηκε μικρή τιμή του ρυθμού απομάκρυνσης, αφού οι μικροοργανισμοί δεν είχαν αναπτυχτεί, ενώ στη συνέχεια, ο αριθμός παρουσίασε αύξηση, μέχρι και την εξάντληση των αναγωγικών μέσων και τη φθορά των μικροοργανισμών, όπου ο ρυθμός μειώθηκε αισθητά

Πίνακας 4-15 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10

	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης $k(d^{-1})$
ΜΕΛΑΣΑ+FeS	1ος	0,474±0,002
	2ος	1,545±0,0
	3ος	1,105±0,0
	4ος	1,647±0,0
	5ος	0,696±0,03
	6ος	0,973±0,004
	7ος	0,766±0,001
	8ος	0,648±0,03
	9ος	0,629±0,01
	10ος	0,412±0,01
	11ος	0,243±0,0
	12ος	0,326±0,01
	13ος	0,277±0,01
	14ος	0,093±0,05



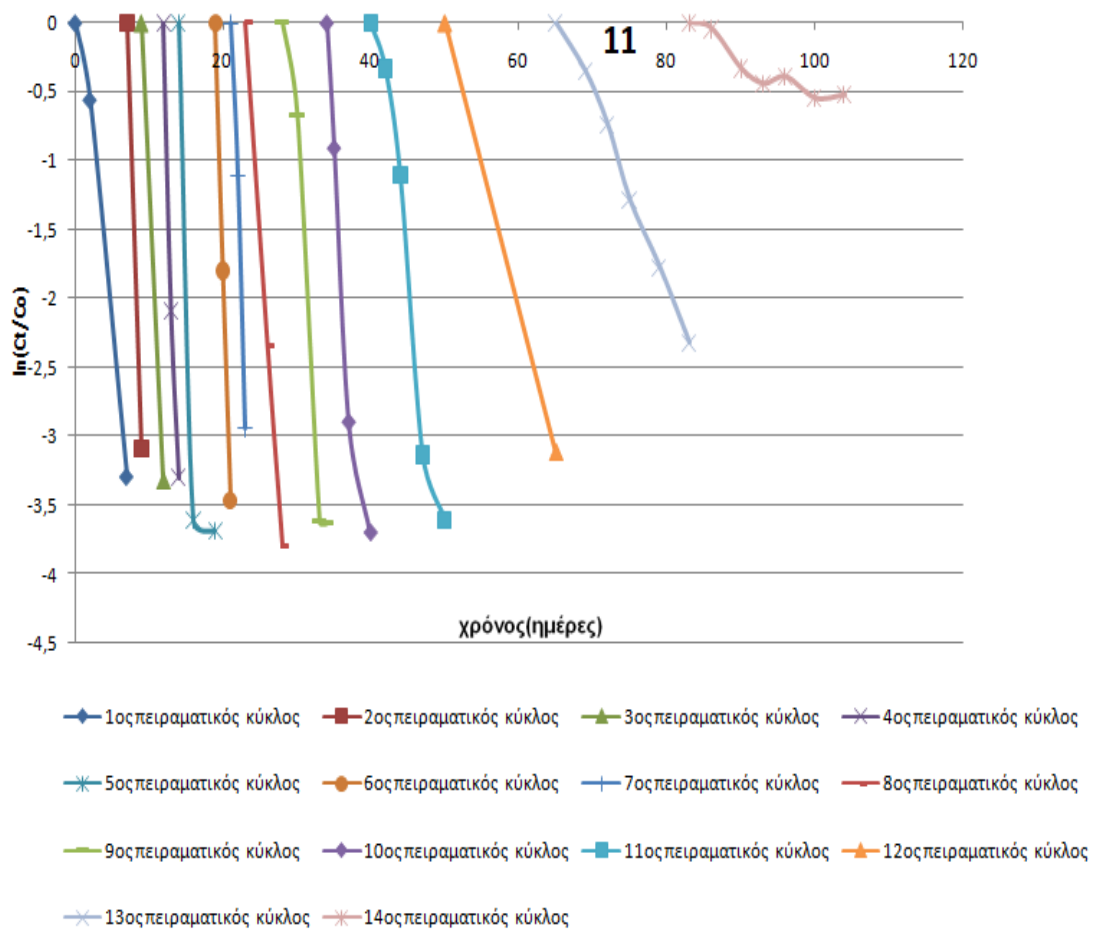
Σχήμα 4-12 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10

✚ Θειούχος σίδηρος και EVO(περίπτωση 11)

Πραγματοποιήθηκαν 14 πειραματικοί κύκλοι, όπου στους πρώτους 4 κύκλους η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ήταν 1mg/Lκαι στη συνέχεια αυξήθηκε σε 2mg/L Cr(VI). Συνολικά απομακρύνθηκαν 1,881mgCr(VI), από τα οποία 1,851mgCr(VI) (92,55mgCr(VI)/kg εδάφους) οφείλονται στη συζευγμένη βιοτική και αβιοτική δράση του FeSκαι του EVO..Οι ρυθμοί απομάκρυνσης δε διέφεραν από αυτούς που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση 10. Σημειώνεται ότι με τον συγκεκριμένο συνδυασμό αναγωγικών μέσων απομακρύνθηκε η μέγιστη ποσότητα Cr(VI).

Πίνακας 4-16 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 11

	Πειραματικός κύκλος	Ρυθμός Απομάκρυνσης k (d ⁻¹)
EVO+FeS	1ος	0,484±0,0
	2ος	1,545±0,0
	3ος	1,105±0,0
	4ος	1,647±0,0
	5ος	0,68±0,003
	6ος	1,730±0,2
	7ος	1,470±0,14
	8ος	0,759±0,01
	9ος	0,680±0,004
	10ος	0,62±0,01
	11ος	0,403±0,01
	12ος	0,208±0,05
	13ος	0,133±0,06
	14ος	0,027±0,01



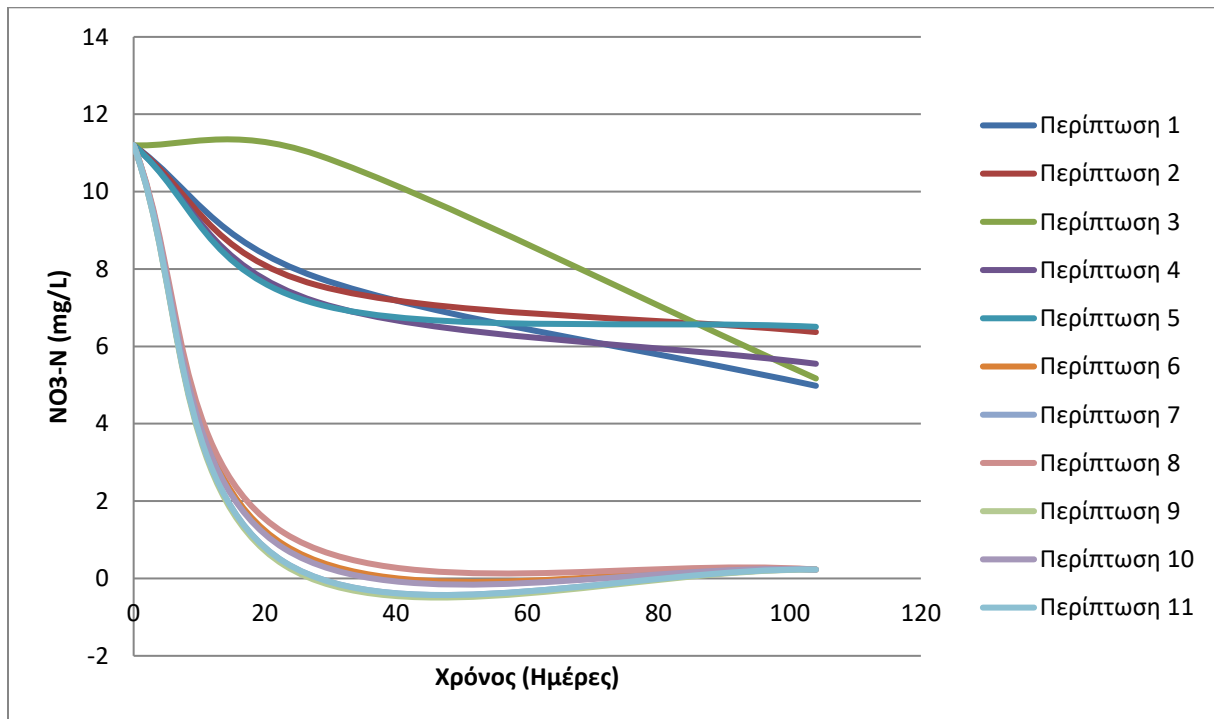
Σχήμα 4-13 Αποτελέσματα ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 11

4.3.7 Άλλες παράμετροι πειραμάτων μικρόκοσμου

Για την παρακολούθηση των πειραμάτων, πέρα από τη δειγματοληψία του χρωμίου πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο(COD), καθώς και για το νιτρικό άζωτο($\text{NO}_3\text{-N}$). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων.

Στο σχήμα 4-14, φαίνεται ότι στους αντιδραστήρες που δεν περιείχαν πηγή άνθρακα (περιπτώσεις 1-5), η αναγωγή των νιτρικών ήταν πολύ αργή και με τη λήξη των πειραμάτων, η συγκέντρωσή τους είχε μειωθεί περίπου στο μισό της αρχικής (από 11,2 mg/L στα 5,8 mg/L). Αντιθέτως, στους αντιδραστήρες των περιπτώσεων 6-11, τα νιτρικά είχαν σχεδόν καταναλωθεί στις πρώτες 20 ημέρες των πειραμάτων.

Σημειώνεται επίσης, ότι πραγματοποιήθηκαν και αναλύσεις για πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) για τις περιπτώσεις από 6-11 και οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν (σε όρους COD), ήταν σχεδόν αμελητέες και κυμαινόντουσαν από 0,1-0,3 mg/L.



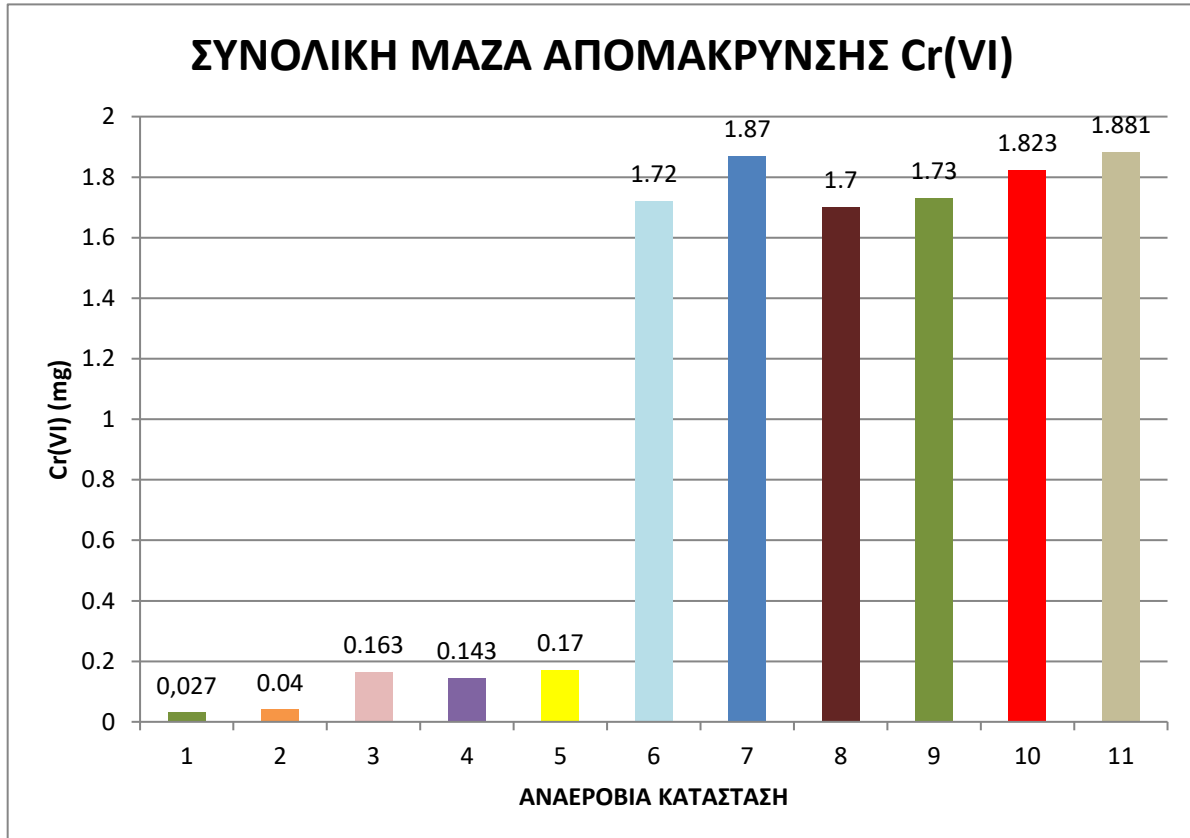
Σχήμα 4-14 Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ($\text{NO}_3\text{-N}$) συναρτήσει του χρόνου

Πίνακας 4-17 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ	CODt(mg/L)	CODs(mg/L)
1	-	<15±0,0
2	-	22±2,12
3	-	21,6±0,35
4	-	23,3±0,1
5	-	23,33±0,6
6	96,43±0,67	40,57±1,04
7	69,78±2,77	43,18±1,73
8	89,61±3,15	39,9±5,28
9	62,93±0,9	32,05±0,0
10	87,56±1,30	38,24±0,0
11	61,21±2,65	31,88±1,45

4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΩΝ

Στο γράφημα και στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με τις συνολικές μάζες απομάκρυνσης Cr(VI) και τους πειραματικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.



Σχήμα 4-15 Αποτελέσματα συνολικών μαζών απομάκρυνσης Cr(VI)

Πίνακας 4-18 Αποτελέσματα συνολικών μαζών απομάκρυνσης Cr(VI)

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(VI) [mg]	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΑ [mg Cr(VI)/kg εδάφους]	ΜΑΖΑ (ΧΩΡΙΣ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ) [mgCr(VI)/Kg εδάφους]
1	0,027±0,001	1,35	1,35
2	0,04±0,003	2	0,65
3	0,163±0,03	8	6,65
4	0,143±0,04	7	5,65
5	0,17±0,02	8,35	7
6	1,72±0,03	85,85	84,5
7	1,87±0,05	93,35	92
8	1,704±0,03	85,05	83,7
9	1,729±0,05	86,3	84,95
10	1,823±0,05	91	89,65
11	1,881±0,05	93,9	92,55

Πίνακας 4-19 Αποτελέσματα συνολικών πειραματικών κύκλων που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση

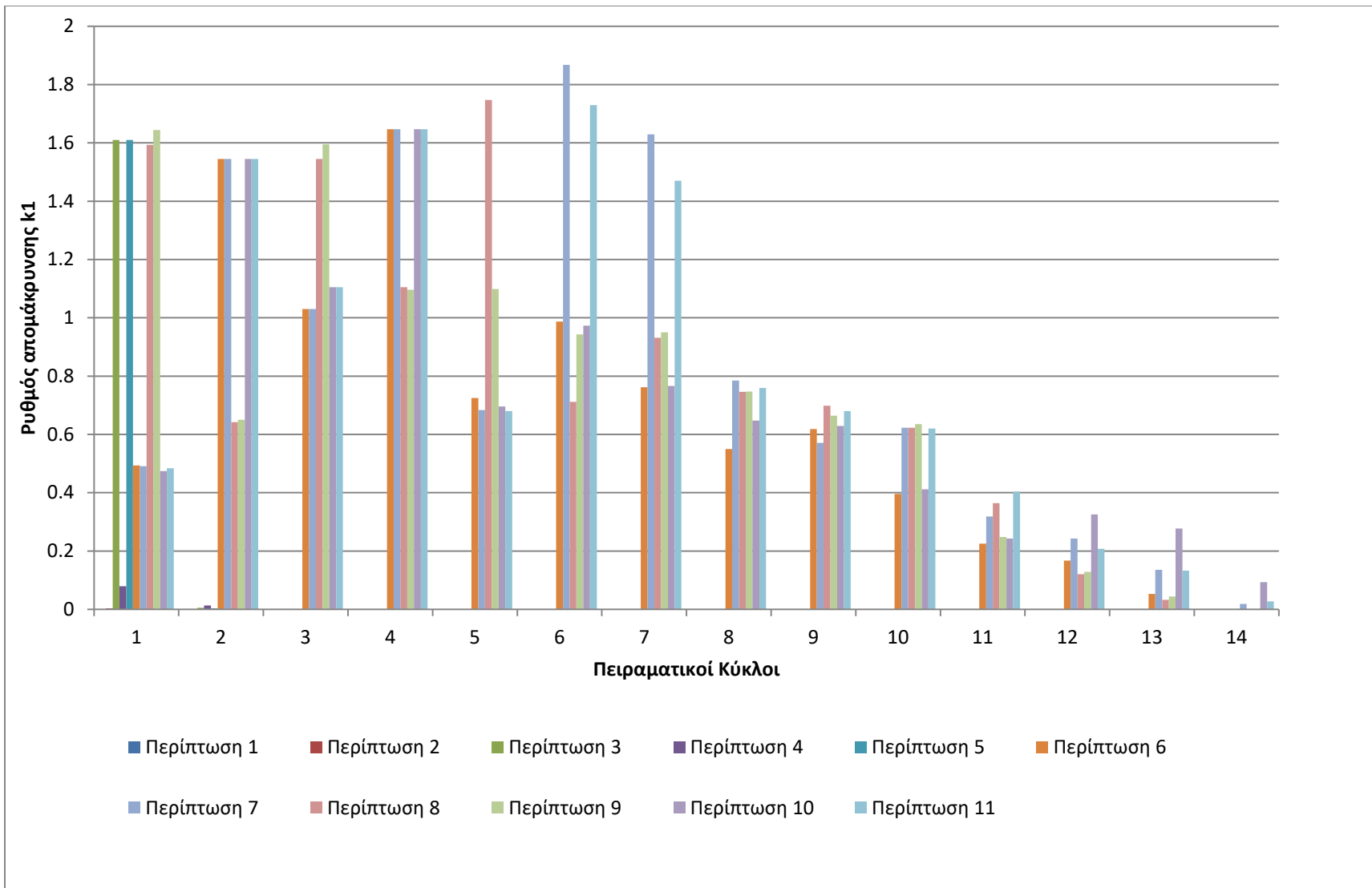
ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ
1	1
2	1
3	2
4	2
5	2
6	13
7	14
8	13
9	13
10	14
11	14

Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Όπως φαίνεται, στις περιπτώσεις 1 και 2, οι ρυθμοί που παρατηρήθηκαν ήταν πολύ χαμηλοί με τιμές $0,001\text{ d}^{-1}$ και $0,002\text{ d}^{-1}$ αντίστοιχα. Επίσης, οι μάζες Cr(VI) που ανήχθησαν σε Cr(III) ήταν, σε σχέση με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες περιπτώσεις, σχεδόν αμελητέες.
- Στους αντιδραστήρες των περιπτώσεων 3 και 5, στους οποίους προστέθηκε Fe^{+2} (με τη μορφή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), γίνεται φανερή η άμεση αντίδραση του διασθενούς σιδήρου με το εξασθενές χρώμιο και για το λόγο αυτό, στον 1ο πειραματικό κύκλο, παρατηρούνται υψηλές τιμές στο ρυθμό απομάκρυνσης, ενώ στη συνέχεια, υπάρχει αισθητή μείωση του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα στους αντιδραστήρες στην περίπτωση 5, στον 1ο πειραματικό κύκλο επιτεύχθηκε ρυθμός $1,613\text{d}^{-1}$ σε διάρκεια 2 ημερών, ενώ στον 2ο πειραματικό κύκλο, ο ρυθμός μειώθηκε σε $0,005\text{d}^{-1}$ σε διάρκεια 102 ημερών.
- Στους αντιδραστήρες που περιείχαν σαν αναγωγικό μέσο το EVO, απομακρύνθηκε μεγαλύτερη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου (περιπτώσεις 7,9,11), σε σύγκριση με τους αντιδραστήρες που περιείχαν μελάσα (περιπτώσεις 6,8,10). Η μελάσα χαρακτηρίζεται ως ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία, που παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο σύστημα λόγω της διαλυτότητας της, σε αντίθεση με το EVO, που είναι μια δύσκολα βιοδιασπάσιμη τροφή, λόγω των λιπών που περιέχει και συγκρατείται στους πόρους του εδάφους.
- Επιπλέον, , συγκρίνοντας τις καταστάσεις 8 με 10 και 9 με 11, παρατηρείται πως, για την ίδια πηγή άνθρακα, οι αντιδραστήρες με θειούχο σίδηρο απομάκρυναν μεγαλύτερες ποσότητες Cr(VI) και είχαν μεγαλύτερη διάρκεια (14 πειραματικοί κύκλοι) σε σχέση με αυτούς που περιείχαν επταένυδρο θειικό σίδηρο.
- Παρατηρήθηκε ακόμη ότι, η χημική αναγωγή χωρίς την προσθήκη πηγής άνθρακα δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς το αναγωγικό μέσο εξαντλήθηκε μέσα σε μερικές μέρες και η συνολική μάζα που ανάχθηκε ήταν υποδεκαπλάσια των περιπτώσεων που είχαν μελάσα ή EVO.
- Τέλος, αν και οι διαφορές στις μάζες που απομακρύνθηκαν δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές ανάμεσα στις περιπτώσεις 6-11, η μεγαλύτερη απομάκρυνση Cr(VI) επιτεύχθηκε στην περίπτωση 11 και στο συνδυασμό FeS και EVO.

Στο σχήμα 4.15, παρουσιάζονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για κάθε αναερόβια κατάσταση σε κάθε πειραματικό κύκλο.

Όσον αφορά τις καταστάσεις από 6 μέχρι 11, οι ρυθμοί φαίνεται να ακολουθούν την ίδια κατανομή-μορφή. Αναλυτικότερα, στον 1ο πειραματικό κύκλο παρατηρείται μικρή τιμή του ρυθμού απομάκρυνσης, λόγω του ότι δεν έχουν αναπτυχθεί μικροοργανισμοί στο σύστημα. Στη συνέχεια, οι ρυθμοί αυξάνονται λόγω ανάπτυξης μικροοργανισμών, μέχρι και τη φθορά τους και κατά συνέπεια οι ρυθμοί ακολουθούν μειωτική τάση. Εξαιρέση αποτελούν οι περιπτώσεις 8 και 9, που είχαν άμεσα διαθέσιμο Fe^{+2} και ο ρυθμός στον 1^ο κύκλο είναι ιδιαίτερα υψηλός.



Σχήμα 4-16 Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Συμπεράσματα πειραμάτων στήλης

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειράματα της εδαφικής στήλης που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της ικανότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, μέσω συνδυασμένων βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών.

- Οι διεργασίες που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, απομάκρυναν το εξασθενές χρώμιο, που τροφοδοτούνταν στο σύστημα με αρχική συγκέντρωση 1 mg/L, σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 25 µg/L. Η απομάκρυνση αυτή συναρτῆσει του χρόνου, ακολουθούσε μια ψευδοκινητική πρώτης τάξης.
- Η στήλη τροφοδοτήθηκε με διάλυμα μελάσας και EVO συγκεντρώσεων 200 mg/L και 800 mg/L αντίστοιχα. Στο παρελθόν είχε τροφοδοτηθεί με διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου. Σκοπός του πειράματος, εκτός από την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ήταν και η μελέτη της πιθανής αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου.
- Συνολικά η στήλη απομάκρυνε 61,1 mgCr(VI) (104 mgCr(VI)/kg εδάφους) και λειτούργησε για 154 ημέρες, όπου και διακόπηκε το πείραμα, χωρίς ωστόσο να έχει χάσει πλήρως την αναγωγική της ικανότητα. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 1,93-4,29 d⁻¹.
- Σε σύγκριση με αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας περιγράφουν μια συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση, δηλαδή ότι επετεύχθη η αναγέννηση του σιδήρου.

5.2 Συμπεράσματα πειραμάτων μικρόκοσμου

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των εργαστηριακών πειραμάτων μικρόκοσμου, που είχαν ως στόχο τη διερεύνηση της βέλτιστης πηγής άνθρακα και αναγωγικού μέσου, καθώς και του συνδυασμού αυτών.

- Η προσρόφηση από τους κόκκους του χρησιμοποιούμενου εδαφικού υλικού είναι σχεδόν αμελητέα (1,35 mgCr(VI)/kg εδάφους).

- Η βιολογική αναγωγή από τους γηγενείς μικροοργανισμούς ενός υδροφορέα χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου είναι μια αργή διεργασία που ακολουθεί μια ψευδοκινητική πρώτης τάξης με ρυθμό $k=0,002 \text{ d}^{-1}$.
- Η χημική αναγωγή χωρίς την προσθήκη πηγής άνθρακα δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς το αναγωγικό μέσο εξαντλείται μέσα σε μερικές μέρες και η συνολική μάζα που ανάγεται είναι υποδεκαπλάσια των περιπτώσεων που είχαν μελάσα ή EVO.
- Συγκρίνοντας τη μελάσα και το EVO ως προς την ανηγμένη μάζα Cr(VI), παρατηρείται ότι το EVO υπερέχει, καθώς είναι μια δυσκολοδιασπάσιμη πηγή άνθρακα που παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα στους πόρους του εδάφους.
- Παρατηρήθηκε επίσης, ότι μεγαλύτερη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου επετεύχθη στους βιοαντιδραστήρες που περιείχαν πηγή άνθρακα και πηγή σιδήρου.
- Τέλος, ο βέλτιστος συνδυασμός ως προς τη μάζα που απομακρύνθηκε και τους πειραματικούς κύκλους ήταν το EVO και ο θειούχος σίδηρος (FeS).

5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Έχοντας ως στόχο τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων βιολογικής και φυσικοχημικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υπόγειους υδροφορείς, προτείνονται οι παρακάτω δράσεις προς διερεύνηση:

- Διερεύνηση και άλλων πηγών σιδήρου, όπως Fe(0) ή στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI).
- Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας διαφορετικών δοτών ηλεκτρονίων, όπως οξικού οξέος, γλυκόζης, κλπ.
- Διερεύνηση της απόδοσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη δέκτη ηλεκτρονίων (πχ. θειικών ή νιτρικών ενώσεων) σε υψηλές συγκεντρώσεις, που μπορεί να λειτουργούν ανταγωνιστικά με το Cr(VI)

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry, bioavailability and risks of metals (2nd ed.). New York
- Ahmad, Al-Haj Ali, El-Bishtawi, R ,(1999). Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnology.*, 69 p. 27
- Aksu, Z. and Tulin Turk, K. (1994). *J. Eng. Environ. Sci.*, 18 (p. 403)
- Al-Mutaz, I.S., Al-Anezi, I. (2004). Silica removal during lime softening in water treatment plant, International Conference on Water Resources & Arid Environment, King Saud University, Riyadh,
- Allen, E.R., Ming, D.W. (1995). In: Natural Zeolites' 93. D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors). Brockport. New York. pag.477
- Anderson, R.A., Polansky M.M., Bryden N.A., Canary J.J. (1991). Supplemental chromium effects on glucose, insulin glucagon and urinary chromium losses in subjects consuming controlled low-chromium diets. *Am. J Clin. Nutr.* 54, 909.
- Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender K., Scherhag C., Korallus U., Knopf H., Schmidt P., Ohlinger, M. (2000). Chromium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- ATSDR (2008). Draft toxicological profile for chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ashby, M.F., and Jones, D.R.H. (1998). An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.
- Ashraf,A., I. Bibi, N.K. Niazi, Y.S. Ok, G. Murtaza, M. Shahid, A. Kunhikrishnan, T. Mahmood, (2017). Chromium (VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions *Int. J. Phytoremediat.*
- Badar, U., Ahmed, N., Beswick A.J., Pattanapitpaisal P., Macaskie, L.E. (2000). Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal contaminated sites of Karachi, Pakistan. *Biotechnology Letters* 22, 829-836.
- J.S. Bahi, O. Radziah, A.W. Samsuri, H. Aminudin, S. Fardin. (2012). Bioleaching of heavy metals from mine tailing by *Aspergillus fumigates*. *Bioremediat. J.*, 16 pp. 57-65

Barabasz, W., Chmiel, M., Galus A., Paśmionka I.(1998). Ecotoxicology of chromium (In Polish), *Chem. Inż. Ekol.*, 5(8-9), 665.

Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Campos, E., Palomar-Pardavé M., Romero-Romo, M. (2003). A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry* 67, 657-663.

Barrera-Diaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* 223, 1-12.

Beni, A., Karosi, R., & Posta J. (2007). Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid–liquid extraction and GFAAS determination. *Microchemical Journal*, 85, 103–108.

Bielicka, A., Bojanowska, I., Wiśniewski, A. (2005). Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement, *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No. 1: 5-10*

Bini, C., Maleci, L., & Romanin, A. (2008). The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 194–202.

Brower, J.B., Ryan, R.L., Pazirandeh, M., (1997). Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater. *Environmental Science and Technology* 31 (10), 2910–2914.

Bronstein, K. (2005). Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination. U.S. EPA, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation: 63

Browning, C.L., Wise, J.P. (2017). Prolonged exposure to particulate chromate inhibits RAD51 nuclear import mediator proteins. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 331,101e107.

Caggiano, R., D’Emilio, M., Macchiato, M., & Ragosta, M. (2005). Heavy metals in ryegrass species versus metal concentrations in atmospheric particulate measured in an industrial area of southern Italy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 102, 67–84.

Calder, L.M.(1998). Chromium contamination of groundwater (Golder Associates, Mississauga, Ontario).

Campos, J., Martinez-Pacheco, M., Cervantes C.(1995). Hexavalent-chromium reduction by a chromate-resistant *Bacillus* sp. strain. *Antonie van Leeuwenhoek* 68, 203-208.

Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J.C., Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* 25, 335-347.

Cervantes, C., Silver, S., (1992). Plasmid chromate resistance and chromate reduction. *Plasmid* 27, 65-71.

Chen, S.S., Cheng, C.Y., Li, C.W., Chai, P.H., Chang, Y.M. (2007). Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process. *Journal of Hazardous Materials* 142, 362-367.

Chen, Y., Gu, G.(2005). Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process. *Bioresource Technology* 96, 1713-1721.

Cheung, K.H., Gu, J.D. (2007). Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganism and bioremediation application potential: a review. *Int Biodeterior Biodegrad.*59(1):8-15.

Clifford, D.A.(1990.) Ion exchange and inorganic adsorption, in: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, American Water Works Association, 4th Edition, McGraw-Hill, New York.

Coleman, R.N. (1988). Chromium toxicity: effects on microorganisms with special reference to the soil matrix. J.O. Nriagu, E. Nieboer (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments. Wiley Interscience, New York pp. 335-350

Covington, A.D. (1997). Modern tanning chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26 (2), (Royal Society of Chemistry)

Darrie, G. (2001). Commercial extraction technology and process waste disposal in the manufacture of chromium chemicals from ore. *Environ. Geochem. Health*,23:187-93.

Deeley, P.D., Kundig, K.J.A., Spendelow, H.R.(1981). Ferroalloys and Alloying Additives Handbook. 1st ed. New York: Metallurgy Alloy Corp.

De Flora, S., Bagnasco, M., Serra, D., Znacchi, P., (1990). Genotoxicity of chromium compounds. A review. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 238, 99-172.

De Flora S., Camoirano, A., Bagnasco, M., Bennicelli, C., Corbett, G.E., Kerger, B.D. (1997). Estimates of the chromium (VI) reducing capacity in human body compartments as a

mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity. *Carcinogenesis* 18, 531-537.

Demir, A., Arisoy, M., (2007). Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: cost and benefit analysis. *Journal of Hazardous Materials* 147, 275-280.

Deng, Y., Stumm, W. (1993) . Kinetics of redox cycling of iron coupled with fulvic acid. *Aquat. Sci.* 55 103–111.

Dhal, B., Thatoi, H.N., Das, N.N., Pandey, B.D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 250, 272-291.

Donmez, G., Kocberber, N. (2005). Bioaccumulation of hexavalent chromium by enriched microbial cultures obtained from molasses and NaCl containing media. *Process Biochemistry* 40, 2493-2498.

Dönmez, G., Koçberber, N. (2005). Isolation of hexavalent chromium resistant bacteria from industrial saline effluents and their ability of bioaccumulation. *Enzyme and Microbial Technology* 36, 700-705.

EPA (2000). Anaerobic in-situ reactive zone at an abandoned manufacturer facility, Emeryville, California. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, US EPA.

EPA (2003). Molasses-based microbial precipitation used successfully for chromium reduction.

Eckenfelder, J.W.W. (1989). Industrial Water Pollution Control. McGraw Hill Book Company, New York.

Economou, Eliopoulos, M., Megremi, I., C. Atsarou C. Theodoratou, C. Vasilatos. (2013). Spatial evolution of the chromium contamination in soils from the Assopos to Thiva Basin and C. Evia (Greece) and potential source (s): *anthropogenic versus natural processes Geosciences*, 3, pp. 140-158

El-Sikail, y A., Nemr, A.E., Khaled, A., Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 148, 216-228.

Environmental Technical Evaluation Group (IETEG)], edited by Jacobs J., Guertin J. and Avakian C., CRC Press

Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marin, L., Ottonello G. (2002). Natural hexavalent chromium in groundwater interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42, 871–882.

Fernández, Cruz, P.M., E.L., L.I.C. (2014). Figueroa Perspective in bioremediation: enhancing the hexavalent chromium removal using native yeasts from Tucumán, Argentina Marta Alejandra Polti y Analía Alvarez (Ed.), Current Status of Bioremediation in Latin American Countries: *Perspective of a Region in Progress*, Springer, pp. 209-222. (ISBN 978-3-319-05738-5)

Fendorf, S., B.W. Wielinga, C.M. Hansel.(2000).Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. *Int. Geol.Rev.*, 42, pp. 691-701,

Fendorf, S.E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, Elsevier science, 67: 55-71.

Fude, L., Harris, B., Urrutia, M.M., Beveridge, T.J.(1994). Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III). *Applied and Environmental Microbiology* 60, 1525-1531.

Gadd, G.M.(1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia* 46, 834-840.

Garbisu, C., Alkorta, I., Llama, M.J., Serra, J.L.(1998). Aerobic chromate reduction by *Bacillus subtilis*. *Biodegradation* 9, 133-141.

Garbisu, C., Alkorta I.(2003). Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *Eur.J. Miner. Process. Environ. Protect.* 3, 58e66.

Gheju, M., Iovi, A., (2006). Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron. *Journal of Hazardous Materials* 135, 66-73.

Gheju, M., Iovi, A., Balcu, I. (2008). Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 1: Effect of feed solution pH. *Journal of Hazardous Materials* 153, 655-662.

Gheju, M., (2011) . *Water. Air. Soil Pollut.* 222 103.

Gleeson, T., J. VanderSteen, Sophocleous, M.A., Taniguchi, M., Alley, W.M., D.M. Allen, Y. Zho. (2010). Groundwater sustainability strategies. *Nat. Geosci.*, 3 pp. 378-379,

Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian C. P. (2005). Chromium (VI) Handbook, Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.

Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal* 84, 95-105.

Heidmann, I., Calmano, W., 2008. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology* 61, 15-21.

Hemminki, K., Niemi, M.-L., Koskinen, K., and Vainio, H. (1980). Spontaneous abortions among women employed in the metal industry in Finland. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 47(1), 53-60.

Hemminki, K., Niemi, M.-L., Kyyrönen, P., Kilpikari, I., and Vainio, H. (1983). Spontaneous abortions and reproductive selection mechanisms in the rubber and leather industry in Finland. *Occupational and Environmental Medicine* 40(1), 81-86.

Hingston, J. et al. (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental pollution, Volume 111, Issue 1: 53-66*

Hu, M.Z.C., Norman, J.M., Faison, B.D., Reeves, M.E.(1996). Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: Characterization and comparison studies. *Biotechnology and Bioengineering* 51, 237-247.

Huang, C.P., Bowers, A.R. (1978). The use of activated carbon for chromium(VI) removal, *Progr. Water Technol.* 10 45–64.

Ignaz, J., Buerge and Stephan J.(1997). Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II) HUG. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland,

Jacques, G.(2004). Appendix A. Chromium(VI) Handbook. CRC Press, pp. 575-581.

Jacobs, J., and Testa, S. (2004). Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History. In Chromium(VI) Handbook.

Jeyasingh, J., Ligy, P. (2005). Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions *J. Hazard. Mater.*, B118: 113-120

Kai-Yue, Chen, Yu-Min, Tzou, Ya-Ting, Chan, Jeng-Jzung, Wu, Heng-Yi Teah, Yu-Ting Liu.(2019). Removal and simultaneous reduction of Cr(VI) by organo-Fe(III) composites produced during coprecipitation and coagulation processes. Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, 145 Xingda Rd. Taichung 40227, Taiwan

Kaprara, E., Kazakis, N., Simeonidis, K., Coles, S., Zouboulis, A.I., Samaras, P., Mitrakas, M., (2015). Occurrence of Cr(VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. *Journal of Hazardous Materials* 281, 2-11.

Kazakis, N., Kantiranis, N., Voudouris K.S. , Mitrakas M. , Kaprara E. , Pavlou A. (2015) . Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater Sci. *Total Environ.*, 514pp. 224-238,

Kjeldsen, P., and Loch, T. (2002). Removal of chromate in a permeable reactive barrier using zero-valent iron. *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution (Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference held at Sheffield, UK, June 2001):* 409-414

Khan Sardar, Irshad Ahmad ,M. Tahir Shah, Shafiqur Rehman , Abdul Khaliq . (2009). Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater *J. Environ Manag.* 90:3451–7.

Kimbrough, D.E., Y. Cohen, A.M. Winer, L. Creelman, C. Mabuni. (1999). *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 29 1.

Kocaoba, S, Akcin, G. (2005). Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions .*Desalination*, 180 pp. 151-156

Kotaś, J., Stasicka, Z. (2000). «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation», *Environ Pollut.*, 107(3):263-83

Krauter, P., Martinelli, R., Williams, K., Martins, S.(1996). Removal of Cr(VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biodegradation* 7, 277-286.

Krishna, K.R., Philip, L. (2005). Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 121, 109-117.

Kumar, A. R., & Riyazuddin, P. (2009). Comparative study of analytical methods for the determination of chromium in groundwater samples containing iron. *Microchemistry Journal*, 93, 236–241.

Lai, C.K., Lo, I.M.C. (2008). Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42 (4), 1238-1244.

Lasanta, C., Caro, I. Pérez, L. (2005). Theoretical model for ion exchange of iron (III) in chelating resins: application to metal ion removal from wine. *Chem. Eng. Sci.*, 60 (13) pp. 3477-3486

Langard, S. (1990). One hundred years of chromium and cancer: a review of epidemiological evidence and selected case reports. *Am J Ind Med.* ;17:189–215.

Lin, S.H., Kiang, C.D. (2003). Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling. *Chem. Eng. J.*, 92 pp. 193-199

Losi, M.E., Amrhein, C., Frankenberger, Jr, W.T.(1994). Environmental biochemistry of chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 136, 91-121.

Makkar, R.S. and Cameotra, S.S. (1997). Utilization of Molasses for Biosurfactant Production by Two Bacillus Strains at Thermophilic Conditions. *JAOCs*, Vol. 74, no. 7

Martinez, S.A., Rodriguez, M.G., Barrera, C.(2000). A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. *Water Science and Technology*, pp. 55-61.

Madhavi, V., Reddy, A.V.B., Reddy, K.G., Madhavi, G. and Prasad, T.N.V.K.V. (2013). "An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium", *Research Journal of Recent Sciences*, 2

McClain, C.N., Maher, K. (2016). Chromium fluxes and speciation in ultramafic catchments and global rivers.

McLean, J., Beveridge, T.J., (2001). Chromate Reduction by a Pseudomonad Isolated from a Site Contaminated with Chromated Copper Arsenate. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 1076-1084.

Merian, E. (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Mitra, P., Sarkar D., Chakrabarti, S., Dutta B.K. (2011). Reduction of hexavalent chromium with zero-valent iron: batch kinetic studies and rate model. *Chem. Eng. J.* 171 (1), 54-60.

Mohan, D., Pittman, J.C.U.(2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* 137, 762-811.

Mukhopadhyay, B., Sundquist, J., Schmitz, R.J. (2007). Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). *Journal of Environmental Management* 82, 66-76.

Mumpton, F.A., Fishman, P.H.(1977). The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture. Brockport. New York. Vol 45. No. 5

Muñoz, R., Guieysse, B. (2006). Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Research* 40, 2799-2815.

Nagajyoti, PC, Lee KD, Sreekanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants.*Environ Chem Lett.*;8:199–216.

Nickens, KP, Patierno, SR, Ceryak S.(2010).Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chem Biol Interact*;188:276-288.

Nishioka, H., (1975). Mutagenic activities of metal compounds in bacteria. *Mutation Research* 31, 185-189

Nriagu, J.O, E. Nieboer. (1988). Chromium in the Natural and Human Environments 466, Wiley-Interscience New York.

Nriagu J.O. (1988).Production and Uses of Chromium. Chromium in the Natural and Human EnvironmentsWiley, New York , pp. 81-104.

Nyer, E.K., (2009). Treatment Methods for Inorganic Compounds. Groundwater Treatment Technology. John Wiley & Sons, Inc., pp. 219-269.

Nyman, J.L., Caccavo, F., Cunningham, A.B. & Gerlach, R. (2002). Biogeochemical Elimination of Chromium (VI) from Contaminated Water, *Bioremediation Journal*, 6:1, 39-55

Orozco, A.M.F., Contreras, E.M., Zaritzky, N.E., (2010). Cr(Vi) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication. *Journal of Hazardous Materials* 176, 657-665.

Owlad, M., Aroua, M., Daud, W., Baroutian, S., (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut* 200, 59-77.

Pal, A., Dutta, S., Paul, A.K., (2005). Reduction of hexavalent chromium by cell-free extract of *Bacillus sphaericus* AND 303 isolated from serpentine soil. *Current Microbiology* 51, 327-330.

Paul, A., Paul, A.K., (2004). Aerobic chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiological Research* 159, 347-354.

Pattanapitpaisal, P., Brown, N.L., Macaskie, L.E., (2001). Chromate reduction and 16s rRNA identification of bacteria isolated from a Cr(VI)-contaminated site. *Applied Microbiology and Biotechnology* 57, 257-261

Pechova, A., Pavlata, L., (2007). Chromium as an essential nutrient: a review. *Vet. Med.* 52, 1e18.

Petrilli, F.L., Flora, S.D., (1977). Toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium on *Salmonella typhimurium*. *Applied and Environmental Microbiology* 33, 805–809.

Prakash, C. and Kamla, K. (2004). Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. National Botanical Research Institute Lucknow 226001, Uttar Pradesh, India. *The Botanical Review* 70(3): 313-327

Ramteke, P.W., Awasthi, S., Srinath, T., Joseph, B. Efficiency assessment of common effluent treatment plant (CETP) treating tannery effluents. *Environ Monitor Assessment*. 10.1007/s10661-009-1156-6.

Remy, L., Byers, V., and Clay, T. (2017). Reproductive outcomes after non-occupational exposure to hexavalent chromium, Willits California, 1983-2014. *Environmental Health* 16(1), 2-15.

Richard, F.C., A.C.M. Bourg . (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Res.*, 25 pp. 807-816

Salim, R., M.M. Alsubu, and S. Qashoa. (1994). *J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Sub. Control*, A29), p. 2087

Sağ, Y., 2001. Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review. *Separation & Purification Reviews* 30, 1-48.

- Sandhya, M and Ram, N.(2016).Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Review*
- Saxena, D., Levin, R., Firer, M.A., (2000). Removal of chromate from industrial effluent by a new isolate of *Staphylococcus cohnii*. *Water Science and Technology*, pp. 93-98.
- Sharma, D.C., Chatterjee, C., Sharma, C.P., (1995). Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism. *Plant Science* 111, 145-151.
- Sharma, D.C., Forster, C.F., (1993). Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research* 27, 1201-1208.
- Shen, H., Wang, Y.T., (1993). Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456. *Applied and Environmental Microbiology* 59, 3771-3777.
- Shen, H., Wang, Y.T., (1994). Modeling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli* 33456. *Biotechnology and Bioengineering* 43, 293-300.
- Shen, H., Wang, Y.T., (1995a). Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system. *Journal of Environmental Engineering* 121, 798-804.
- Shen, H., Wang, Y.T., (1995b). Modeling simultaneous hexavalent chromium reduction and phenol degradation by a defined coculture of bacteria. *Biotechnology and Bioengineering* 48, 606-613.
- Sinha, S., R. Saxena, S. Singh. Chromium induced lipid peroxidation in the plants of *Pistia stratiotes* L.: role of antioxidants and antioxidant enzymes *Chemosphere*, 58 (2005), pp. 595-604
- Sparks, D.L., (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, CA, USA
- Srinath, T., Verma T., Ramteke P.W., Garg, S.K., (2002). Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 48, 427-435.
- Srivastava, S. and Thakur, I.S. (2006). Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent. *Journal of Bioresource Technology*, 97, 10: 1167–1173
- Stanin, F., Pirmnie, M. (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608_C05, 161-212.

Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas T.D., (2002). Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge. *Water Research* 36, 3341-3349.

Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Lekkas T.D., (2004). Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere* 57, 1069-1077.

Stout, MD, Herbert, RA, Kissling, GE, Collins, BJ, Travlos, GS, Witt KL, Melnick RL, Abdo KM, Malarkey DE, Hooth MJ: Hexavalent chromium is carcinogenic to F344/N rats and B6C3F1 mice after chronic oral exposure. *Environ Health Perspect* 2009;117:716-722.

Sundar V.J., Rao, J.R., Muralidharan, C.(2002). Cleaner chrome tanning—emerging options. *Journal of Cleaner*;10:69–74.

Tang, G.P., Wu, W.M., Watson, D.B., Parker, J.C., Schadt, C.W., Shi, X.Q., and Brooks, S.C. (2013b). U(VI) bioreduction with emulsified vegetable oil as the electron donor – microcosm tests and model development. *Environ Sci Technol* 47: 3209–3217

Tiravanti, G. Petruzzelli, D. Passino R., (1997). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. *Water Science and Technology. Volume 36, Issues 2–3, 1997, Pages 197-207*

Vanbroekhoven, K., Vermoortel, Y., Diels, L. and Gemoets., J. (2007). Stimulation of in situ bioprecipitation for the removal of hexavalent chromium from contaminated groundwater. Environment and process technology, VITO, Boeretang 200, 2400 Mol, Belgium, Envirosoil, Oostkamp, Belgium)

Vankar, S.P., Bajpai, D. (2007). Bioaccumulation and Biosorption of Chromium VI by different Fungal Species. 1st International Workshop. Advances in Cleaner Production.

Venitt, S., Levy L.S., (1974). Mutagenicity of chromates in bacteria and its relevance to chromate carcinogenesis. *Nature* 250, 493-495.

Verma, T., Srinath, T., Gadpayle, R., Ramteke, P.W., Hans, R.K., Garg, S.K. (2001). Chromate tolerant bacteria isolated from tannery effluent. *Bioresour Technol.* ;78:31–5.

Viera, M., Curutchet, G., Donati, E., (2003). A combined bacterial process for the reduction and immobilization of chromium. *International Biodeterioration & Biodegradation* 52, 31-34.

Wang, P.C., Mori, T., Toda, K., Ohtake, H., (1990). Membrane-associated chromate reductase activity from *Enterobacter cloacae*. *Journal of Bacteriology* 172, 1670-1672.

Watson, D.B., Wu, W.M., Mehlhorn, T., Tang, G., Earles, J., Lowe, K., Gihring, T.M., Zhang, G., Phillips, J., Boyanov, M.I. and Spalding, B.P. (2013). In situ bioremediation of uranium with emulsified vegetable oil as the electron donor. *Environmental science & technology* 47, 12, pp.6440-6448

Wayne, M. and Elaine, J. Ch. (1995). Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Sub. Control, A30 p. 241

Witek-Krowiak,(2013), Kinetics and equilibrium of copper and chromium ions removal from aqueous solutions using sawdust. *Environ. Eng. Manag. J.*, 12 (pp. 2125-2135)

Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D. (1996). Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe (III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances, *Environ. Sci. Technol.* 30 2470–2477

Wrobel, K, Geray-Sevilla, M.E., Malacara, J.M., Fajardo, M.E., Wrobel K. (1999). Effect of chromium on glucose tolerance serum cholesterol and triglycerides in occupational exposure to trivalent species in type 2 diabetic patients and control subjects. *Trace Elements and Electrolytes*. 16, (4), 199,

Wu, J., Zhang, H., He, P.J., Yao, Q., Shao, L.M., (2010). Cr(VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge biomass. *Journal of Hazardous Materials* 176, 697-703.

Xia, L, McCreery, R. (1998). "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089

Yang, Y., Liu, H., Xiang, X. H., and Liu, F. Y. (2013). Outline of occupational chromium poisoning in China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (6), 742-749.

Ye, J., Yin, H., Mai, B., Peng, H., Qin, H., He, B., Zhang, N.(2010). Biosorption of chromium from aqueous solution and electroplating wastewater using mixture of *Candida lipolytica* and dewatered sewage sludge. *Bio-resource Technology* 101, 3893-3902.

Zhang, J., X. Li. (1987) . *Chin. J. Prev. Med.* 21 262.

Zhitkovich, A.(2011).Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chem. Res. Toxicol*,24:1617-1629.

Zhong, J.,Yin, W., LiY., Li, P. Wu, J., Jiang, G., Gu, J., Liang, H. (2017). Column study of enhanced Cr(VI) removal and longevity by couple abiotic and biotic processes using Fe0 and mixed anaerobic culture. *Wat. Res.* 122, 536-544.

Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry* 39, 909-916.