



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

## ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

### ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ – ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

#### “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ”

#### ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ Β: ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΣΤΗΛΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΟΥ

#### ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βαρουξάκη Αλεξία - Κατερίνα

Επιβλέπων Καθηγητής : Δ. Μαμάης

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα,

Φεβρουάριος 2021

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη, Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και προθυμία για επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Ανδριανή Γαλάνη, για την πολύτιμη βοήθεια, τη στήριξη και τη διαρκή ενασχόλησή της με την παρούσα διπλωματική από την πρώτη μέρα των πειραμάτων.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Κουρή για τη πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, και την κ. Μαριάννα Γιολδάση, για την καθοδήγησή της στους χώρους του εργαστηρίου.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ οφείλω να εκφράσω στους συμφοιτητές και φίλους μου Διονυσία, Ασημίνα, Νικολέτα, Έλενα, Ευάνθη, Πάυλο, Γιώργο, Ταξιάρχη και Φίλιππο που ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν σε ότι χρειαστώ, και χωρίς αυτούς τα δύο χρόνια του μεταπτυχιακού δεν θα ήταν τα ίδια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που με στήριξε και με βοήθησε με κάθε δυνατό τρόπο.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη επί τόπου βιολογικών και φυσικοχημικών μεθόδων για την εξυγίανση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο υδάτων. Τα υπόγεια νερά ανιχνεύονται μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς του υπεδάφους, και αποτελούν τα αποθέματα γλυκού νερού που είναι κατάλληλα για οικιακές, αρδευτικές και υδρευτικές ανάγκες. Τα ύδατα αυτά απειλούνται από ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα, τα χημικά προϊόντα, τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, λόγω της τεχνολογικής ανάπτυξης και της αυξημένης ανθρώπινης δραστηριότητας. Στους επικίνδυνους αυτούς ρύπους ανήκει το εξασθενές χρώμιο, ένα ιδιαίτερα τοξικό και ευδιάλυτο βαρύ μέταλλο. Με σκοπό, λοιπόν, την επίτευξη της απορρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων από το εξασθενές χρώμιο, εξετάστηκαν μέθοδοι επί τόπου αποκατάστασης, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον, οι οποίες δεν δημιουργούν επικίνδυνα παραπροϊόντα.

Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εδαφικών στηλών, και πειράματα μικρόκοσμων, τα οποία έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Το σύστημα των εδαφικών στηλών που εφαρμόστηκε αποτελούνταν από δύο εδαφικές στήλες και δύο δοχεία τροφοδοσίας και είχαν στόχο την προσομοίωση των συνθηκών ροής σε έναν υπόγειο υδροφορέα. Εξετάστηκε η προσρόφηση του φυσικού εδάφους χωρίς και με την προσθήκη αναγωγικού μέσου, το οποίο χρησίμευε ως πηγή οργανικού άνθρακα (τροφή) για τους μικροοργανισμούς. Συνολικά, οι πειραματικές διεργασίες διήρκησαν 110 ημέρες και πραγματοποιήθηκαν επτά (7) πειραματικοί κύκλοι. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν για τον έλεγχο του συστήματος ήταν το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)), το νιτρώδες και νιτρικό άζωτο (NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N), τα θειούχα και θειικά ιόντα (S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 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). Όσον αφορά την περίπτωση του Control, στην οποία δεν πραγματοποιήθηκε προσθήκη αναγωγικού μέσου, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης, αλλά ο ρυθμός της ήταν αρκετά

χαμηλός. Με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1mg/L απομακρύνθηκαν φυσικά από το έδαφος 0.82mgCr(VI) και 0.71mgCr(VI) -της στήλης 1 και 2, αντίστοιχα. Οι στήλες στην περίπτωση της βιολογική αναγωγής τροφοδοτήθηκαν με μίγμα μελάσας και EVO (συγκεντρώσεων 200mg/L και 800mg/L αντίστοιχα). Συνολικά η στήλη 1 απομάκρυνε 22.41mgCr(VI) (34,53mgCr(VI)/kgεδάφους), και οι ρυθμοί απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν κυμαίνονται από 0.48 – 3.33 d<sup>-1</sup>, ενώ αντίστοιχα η στήλη 2 απομάκρυνε 21.07mgCr(VI) (31.45mgCr(VI)/kgεδάφους), και οι ρυθμοί απομάκρυνσης κυμαίνονται από 0.49 – 3.15 d<sup>-1</sup>. Συμπερασματικά, η προσθήκη τροφής δίνει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης, τα οποία είναι μεγαλύτερα από εκείνα του control, ακόμα και στον τελευταίο κύκλο ανακυκλοφορίας.

Παράλληλα με τα πειράματα στήλης, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα μικρόκοσμων, με στόχο τη μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου υπό υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων (400mg/L). Για την επίτευξη των πειραμάτων απαραίτητη ήταν η ύπαρξη κατάλληλης βιοκοινότητας, με την ικανότητα της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) και έτσι, παρασκευάστηκε αναερόβια μητρική καλλιέργεια που τροφοδοτούνταν με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, βουτυρικό οξύ και θεικά ιόντα. Μελετήθηκαν περιπτώσεις χωρίς και με προσθήκη χημικών ή αναγωγικών μέσων, καθώς επίσης και συνδυασμών αυτών. Τα πειράματα διήρκησαν 90 ημέρες και πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες για να εξεταστεί η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, γίνονταν επίσης μετρήσεις για τον έλεγχο των θειούχων και των θεικών ιόντων (S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Η συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με παράλληλη προσθήκη αναγωγικού μέσου, κρίθηκε η πιο αποτελεσματική μέθοδος αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Συγκρίνοντας όλες οι περιπτώσεις μεταξύ τους, εκείνη που συνδυάζει προσθήκη EVO και διαλύματος επταένυδρου θεικού σιδήρου στους περιέκτες της θεωρήθηκε η καταλληλότερη (Περίπτωση 10).

## ABSTRACT

Present thesis aims to study in situ biological and physicochemical methods for the remediation of hexavalent chromium Cr(VI) contaminated water. Underground water is detected in geological formations of the subsoil, and is the freshwater reserves that are suitable for domestic, irrigation and water supply needs. Groundwaters are threatened by pollutants such as heavy metals, chemicals, municipal and industrial waste, due to technological development and increased human activity. These dangerous pollutants include hexavalent chromium, a highly toxic and soluble heavy metal. Therefore, in order to achieve decontamination of underground aquifers from Cr(VI), in situ methods of restoration were considered, economically advantageous and eco-friendly, which do not create dangerous by-products.

Thus, soil column and microcosm experiments were performed, which took place at the Laboratory of Sanitary Technology of the School of Civil Engineering of the National Technological University of Athens.

Soil column system applied, consisted of two soil columns and two feed tanks and aimed at simulating the flow conditions in an underground aquifer. The adsorption of natural soil without and with the addition of reductants, which served as a source of organic carbon for microorganisms, was examined. The experimental processes lasted 110 days and seven (7) experimental phases were performed. The parameters tested for system control were hexavalent chromium (Cr(VI)), nitrite and nitrogen ( $\text{NO}_2\text{-N}$  and  $\text{NO}_3\text{-N}$ ), sulfides and sulfates ( $\text{S}^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ), total and soluble COD and volatile acids (VFAs). In addition, frequent measurements were made for dissolved oxygen (DO), redox potential (REDOX), pH and conductivity (EC). In the case of Control, in which no reductant was added, the removal of hexavalent chromium followed first-order kinetics, but its rate was quite low. With an initial concentration of Cr(VI) of 1mg/L, 0.82mg<sub>Cr(VI)</sub> and 0.71mg<sub>Cr(VI)</sub> of column 1 and 2 were naturally removed from the soil, respectively. The columns in the case of biological reduction were fed with a mixture of molasses and EVO (concentrations 200mg/L and 800mg/L respectively). Column 1 removed 22.41mg<sub>Cr(VI)</sub> (34.53mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>soil</sub>), and the removal rates achieved ranged

from  $0.48 - 3.33\text{d}^{-1}$ , while column 2 removed  $21.07\text{mg}_{\text{Cr(VI)}} (31.45\text{mg}_{\text{Cr(VI)}}/\text{kg}_{\text{soil}})$ , and removal rates range from  $0.49 - 3.15\text{d}^{-1}$ . In conclusion, the addition of organic carbon gives better removal results, which are greater than those of the Control, even in the last recirculation cycle.

Alongside with column experiments, microcosm experiments were performed, in order to study the reduction of hexavalent chromium under high concentrations of sulfate ions ( $400\text{mg/L}$ ). It was necessary to have a suitable biocommunity, with the ability to reduce  $\text{Cr(VI)}$  to  $\text{Cr(III)}$  and thus, an anaerobic culture was prepared which was fed with a solution of hexavalent chromium, butyric acid and sulfur ions. The purpose of microcosm experiments, which lasted 90 days, was to examine the chemical removal, the biological one, and the combination of them. During the experiments, measurements were also made to control sulfides and sulfates ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Combined biotic and abiotic removal, with the addition of reductants was considered the most effective method of reducing hexavalent chromium to trivalent. Comparing all cases, the one that combined the addition of EVO and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  solution was considered the most suitable (Case 10).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή .....	14
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	16
2.1. Το χρώμιο.....	16
2.2. Χημεία του χρωμίου .....	17
2.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες του χρωμίου .....	18
2.4. Παραγωγή χρωμίου .....	20
2.4.1. Προέλευση .....	20
2.4.2. Πηγές προέλευσης χρωμίου .....	21
2.5. Χρήσεις χρωμίου .....	22
2.6. Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία .....	24
2.7. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον .....	25
2.7.1. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά ορυκτά .....	25
2.7.2. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα .....	26
2.7.3. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά συστήματα.....	27
2.7.4. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη.....	28
2.7.5. Παρουσία χρωμίου στα τρόφιμα .....	29
2.8. Ρύπανση με εξασθενές χρώμιο.....	30
2.9. Ρυθμιστικό πλαίσιο .....	30
2.9.1. Ρυθμιστικό πλαίσιο των ΗΠΑ.....	30
2.9.2. Ρυθμιστικό πλαίσιο στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	34
2.9.3. Ρυθμιστικό πλαίσιο στην Ελλάδα.....	34
2.10. Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων.....	37
2.10.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας .....	38
2.10.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας .....	48
3. Πειραματικό πρωτόκολλο και μέθοδοι ανάλυσης .....	59
3.1. Πειράματα στήλης.....	59
3.1.1. Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών.....	60
3.1.2. Διαλύματα τροφοδοσίας .....	60
3.1.3. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων .....	62
3.1.4. Πειραματικό πρωτόκολλο .....	65
3.2. Πειράματα μικρόκοσμων.....	69
3.2.1. Περιγραφή δημιουργίας και ανάπτυξης μητρικών καλλιεργειών .....	69
3.2.2. Περιγραφή παρασκευής πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch).....	73
3.2.3. Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών.....	74

3.2.4. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων .....	75
3.3. Μέθοδοι ανάλυσης .....	76
3.3.1. Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).....	76
3.3.2. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	77
3.3.3. Προσδιορισμός νιτρικού (NO <sub>3</sub> -N) και νιτρώδους (NO <sub>2</sub> -N) αζώτου .....	78
3.3.4. Προσδιορισμός θειούχων (S <sup>2-</sup> ) και θειικών (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) ιόντων .....	79
3.3.5. Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl <sup>-</sup> ).....	80
3.3.6. Προσδιορισμός DO, ORP, pH και EC .....	80
3.3.7. Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου (Fe <sup>2+</sup> ).....	80
4. Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	82
4.1. Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης .....	82
4.1.1. Πειραματικός κύκλος A-control.....	82
4.1.2. Πειραματικός κύκλος Β-Προσθήκη οργανικού φορτίου (Μίγμα μελάσας και ΕVO) .....	84
4.1.3. Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας.....	90
4.1.4. Αποτελέσματα δοκιμών ιχνηθέτησης (tracer tests).....	92
4.1.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων Α και Β πειραματικού κύκλου .....	97
4.2. Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία .....	98
4.3. Αποτελέσματα μικρόκοσμων .....	102
4.3.1. Προσρόφηση εφάδους (Περίπτωση 1).....	103
4.3.2. Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο (Περίπτωση 2) .....	104
4.3.3. Χημική Αναγωγή (Περιπτώσεις 3 και 4).....	106
4.3.4. Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Περιπτώσεις 5 και 6) .....	108
4.3.5. Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Περιπτώσεις 7, 8, 9 και 10).....	111
4.3.6. Άλλες παράμετροι πειραμάτων μικρόκοσμου .....	117
4.4. Σύγκριση – Σχολιασμός αποτελεσμάτων μικρόκοσμων.....	119
4.4.1. Σύγκριση βιολογικής απομάκρυνσης των περιπτώσεων 5, 6, 7, 8, 9 και 10 με την περίπτωση 2 (Biotic Control) .....	119
4.4.2. Επίδραση του χημικού μέσου .....	123
4.4.3. Επίδραση του δότη ηλεκτρονίων .....	124
4.4.4. Σύγκριση Περίπτωσης 4 – Περίπτωσης 8.....	126
4.4.5. Σύγκριση Περίπτωσης 4 – Περίπτωσης 10.....	127
4.4.6. Συνολικά αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης .....	127
5. Συμπεράσματα.....	130
5.1. Συμπεράσματα πειραμάτων στήλης .....	130



5.2. Συμπεράσματα πειραμάτων μικρόκοσμου .....	131
5.3. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	133
6. Βιβλιογραφία .....	134
6.1. Ξένη Βιβλιογραφία .....	134
6.2. Ελληνική Βιβλιογραφία .....	138
6.3. Ηλεκτρονικές πηγές.....	139

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2-1 : Περιοδικός Πίνακας και η θέση του Cr σε αυτόν.....	17
Σχήμα 2-2 : Πίνακας υγειονομικών και κανονιστικών τιμών που αναφέρονται καθιερώθηκαν το Δεκέμβριο του 1999. ....	31
Σχήμα 2-3 : Σχηματική απεικόνιση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου ((California Environmental Protection Agency). ....	49
Σχήμα 2-4 : Μηχανισμός ενζυμικής αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες (άνω μέρος) και αναερόβιες (κάτω μέρος) συνθήκες (California Environmental Protection Agency). ....	54
Σχήμα 3-1 : Πρότυπο διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 200mg/L. ....	60
Σχήμα 3-2 : Διαλύματα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO) ....	62
Σχήμα 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.....	63
Σχήμα 3-4: Εργαστηριακή διάταξη στήλης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.....	64
Σχήμα 3-5 : Δοχείο διαλύματος Cr(VI) .....	64
Σχήμα 3-6 : Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό.....	64
Σχήμα 3-7 : Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου .....	67
Σχήμα 3-8 : Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας .....	68
Σχήμα 3-9 : Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήσει των τιμών απορρόφησης.....	77
Σχήμα 3-10 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-50 mgO <sub>2</sub> /L και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000 mgO <sub>2</sub> /L. ....	78
Σχήμα 3-11 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου (NO <sub>3</sub> -N).....	79
Σχήμα 3-12 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση των χλωριόντων (C <sup>1-</sup> ) .....	80
Σχήμα 3-13 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου [Fe(II)].....	81
Σχήμα 4-1 : Υπολογισμός των ψευδοκινητικών σταθερών απομάκρυνσης k <sub>1</sub> για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 1. ....	87
Σχήμα 4-2: Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο.....	88
Σχήμα 4-3 : Υπολογισμός των ψευδοσταθερών απομάκρυνσης k <sub>1</sub> για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 2. ....	89
Σχήμα 4-4: Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο.....	90
Σχήμα 4-5 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 1 πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου. ....	93
Σχήμα 4-6 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 1 μετά το πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου.....	94
Σχήμα 4-7 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 2 πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου. ....	95
Σχήμα 4-8 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 2 μετά το πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου.....	96
Σχήμα 4-9: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 1.....	104
Σχήμα 4-10 : Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2 .....	105
Σχήμα 4-11: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3.....	107

Σχήμα 4-12: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4.....	108
Σχήμα 4-13 : Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5.....	109
Σχήμα 4-14: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6.....	110
Σχήμα 4-15: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Σχήμα 4-16: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8.....	114
Σχήμα 4-17: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9.....	115
Σχήμα 4-18: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10.....	116
Σχήμα 4-19: Σύγκριση Περίπτωσης 5 – Περίπτωσης 2 .....	120
Σχήμα 4-20: Σύγκριση Περίπτωσης 6 – Περίπτωσης 2 .....	120
Σχήμα 4-21: Σύγκριση Περίπτωσης 7 – Περίπτωσης 2 .....	120
Σχήμα 4-22: Σύγκριση Περίπτωσης 8 – Περίπτωσης 2 .....	120
Σχήμα 4-23: Σύγκριση Περίπτωσης 9 – Περίπτωσης 2 .....	121
Σχήμα 4-24: Σύγκριση περίπτωσης 10 – Περίπτωσης 2.....	121
Σχήμα 4-25: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν Μελάσα.....	123
Σχήμα 4-26: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν EVO .....	124
Σχήμα 4-27: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν FeS .....	125
Σχήμα 4-28: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν FeSO <sub>4</sub> .....	125
Σχήμα 4-29: Σύγκριση Περιπτώσεων 4 και 8.....	126
Σχήμα 4-30: Συνολικά αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης.....	129

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood and Earnshaw, 1997) .....	20
Πίνακας 2 : Ενώσεις που περιέχουν χρώμιο Cr(VI) και χρήση τους (West et al., 1988) .....	23
Πίνακας 3 : Όρια αναφοράς για την έκθεση στο εξασθενές χρώμιο και οι οδοί έκθεσης (U.S.EPA, 1989). .....	33
Πίνακας 4 : Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων .....	35
Πίνακας 5 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά για το χρώμιο .....	36
Πίνακας 6 : Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες συνθήκες (K.H.Cheng, Ji-Dong Gu, 2007) .....	52
Πίνακας 7 : Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αναερόβιες συνθήκες (K.H.Cheng, Ji-Dong Gu, 2007). .....	53
Πίνακας 8 : Χαρακτηριστικά στηλών .....	63
Πίνακας 9 : Αναερόβιο θρεπτικό μέσο (RAMM) .....	70
Πίνακας 10 : Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργειών. ....	71
Πίνακας 11 : Διάλυμα ιχνοστοιχείων μετάλλων (Trace metal solution; Tandoi et al., 1995). ..	71
Πίνακας 12 : Διάλυμα βιταμινών (Vitamins solution; Παναγιωτάκης, 2010) .....	72
Πίνακας 13 : Διάλυμα σεληνίου-βολφραμίου (Widdel F., 1988). .....	72
Πίνακας 14 : Χαρακτηριστικά νερού γεώτρησης.....	75
Πίνακας 15 : Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία στην περίπτωση του control (Περίπτωση Α). .....	83
Πίνακας 16 : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 1 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου. ....	83
Πίνακας 17 : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 2 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου. ....	84
Πίνακας 18 : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 1 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου .....	85
Πίνακας 19 : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 2 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου .....	85
Πίνακας 20 : Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο, και αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία. ..	88
Πίνακας 21: Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 2 στον Β πειραματικό κύκλο, και αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία. ..	89
Πίνακας 22: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας στην Στήλη 1.....	91
Πίνακας 23: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας στην Στήλη 2.....	91
Πίνακας 24: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών.....	94
Πίνακας 25: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε στο πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών στην στήλη 1.....	95
Πίνακας 26: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX,	

STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, στην στήλη 2.....	96
Πίνακας 27: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε στο πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών στην στήλη 1.....	96
Πίνακας 28: Ρυθμοί απομάκρυνσης σε κάθε πειραματικό κύκλο .....	97
Πίνακας 29: Σύγκριση αποτελεσμάτων οργανικής τροφής. ....	98
Πίνακας 30: Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης k με τη βιβλιογραφία.....	99
Πίνακας 31: Σύγκριση συνολικών μαζών απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο.....	101
Πίνακας 32: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 1. ....	103
Πίνακας 33: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2 .....	105
Πίνακας 34: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3 .....	106
Πίνακας 35: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4 .....	107
Πίνακας 36: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5 .....	109
Πίνακας 37: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6 .....	110
Πίνακας 38: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7 .....	112
Πίνακας 39: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8 .....	113
Πίνακας 40: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9 .....	114
Πίνακας 41: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10 .....	116
Πίνακας 42: Αποτελέσματα μετρήσεων για τα θειούχα ( $S^{2-}$ ).....	117

## 1. Εισαγωγή

Καθώς το νερό είναι η βασικότερη προϋπόθεση για την ύπαρξη ζωής, οι υπόγειοι υδροφορείς, τα αποθέματα δηλαδή του γλυκού νερού που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, επηρεάζουν καθοριστικά τα οικοσυστήματα και τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Παρ' όλα αυτά, τα αποθέματα αυτά απειλούνται με ρύπανση, λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης, και της ανάπτυξης της ανθρώπινης δραστηριότητας στη σύγχρονη κοινωνία. Οι ρύποι μπορεί να είναι ανθρωπογενείς ρύποι, αστικής, γεωργικής ή βιομηχανικής προέλευσης. Μια πολύ σημαντική και επικίνδυνη κατηγορία είναι τα βαρέα μέταλλα που προέρχονται από τη μεταλλουργική βιομηχανία, όπου ανήκει και το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)), το οποίο αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Τα βαρέα μέταλλα είναι γνωστά για την τοξικότητά τους, τη μη βιοδιασπασιμότητά τους, και την τάση που παρουσιάζουν για βιοσυσσώρευση. Κάποια από τα πολύ βασικά, πέραν του εξασθενούς χρωμίου, είναι το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) (Garg et al., 2007). Συγκεκριμένα, το χρώμιο συναντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, με το τρισθενές (Cr(III)) να χαρακτηρίζεται απαραίτητο συστατικό για την υγεία σε μικρές συγκεντρώσεις και με το εξασθενές (Cr(VI)) να θεωρείται εξαιρετικά τοξικός ρυπαντής (ρυπαντής προτεραιότητας), με υψηλή διαλυτότητα και κινητικότητα (USEPA, 1989).

Με στόχο την αποκατάσταση των ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο χώρων, και ιδιαίτερα των υπόγειων υδροφορέων, έχουν γίνει διάφορες μελέτες και έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι ανά τον κόσμο. Οι φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί, έχουν ως βασικότερο σκοπό να μειώσουν τις συγκεντρώσεις του χρωμίου εντός των επιτρεπτών ορίων, μέσω της αποκατάστασής του ή της αναγωγής του στο λιγότερο τοξικό Cr(III).

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην εξέταση της επί τόπου (in situ) φυσικοχημικής και παράλληλα βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε

τρισθενές, με μεθόδους οικονομικά συμφέρουσες, αλλά ταυτόχρονα και φιλικές προς το περιβάλλον. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στηλών, στα οποία προσομοιώθηκαν οι συνθήκες και η κίνηση των υπόγειων υδάτων σε ένα φυσικό περιβάλλον, παράλληλα με πειράματα μικρόκοσμων, κατά τα οποία εξετάστηκαν διαφορετικές συνθήκες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, με στόχο την εύρεση των περισσότερο αποτελεσματικών.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία παρουσιάζονται τα εξής κεφάλαια :

- Κεφάλαιο 1: Αποτελεί την εισαγωγή στο θέμα της παρούσας εργασίας, καθώς και τον σκοπό για τον οποίο πραγματοποιήθηκε.
- Κεφάλαιο 2: Παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας και δίνονται πληροφορίες σχετικά με το χρώμιο. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η χημεία του χρωμίου, οι φυσικοχημικές του ιδιότητες, η προέλευση και οι χρήσεις του, η παρουσία του στο περιβάλλον και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Παράλληλα, αναλύονται οι μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων και υδάτων και περιγράφονται εκτενέστερα οι φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας. Τέλος, παρατίθενται το ρυθμιστικό πλαίσιο με τα νομοθετικά όρια.
- Κεφάλαιο 3: Περιγράφεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε, για την διεκπεραίωση των πειραμάτων των στηλών και των μικρόκοσμων, καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν κατά τις πειραματικές διεργασίες.
- Κεφάλαιο 4: Παρουσιάζονται, αναλύονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.
- Κεφάλαιο 5: Παρατίθενται τα βασικότερα συμπεράσματα από τα αποτελέσματα των πειραμάτων και προτείνονται ιδέες για περαιτέρω μελέτη.
- Τέλος, παρουσιάζεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε (ξενόγλωσση και ελληνική) για την πραγματοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής.

## 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

### 2.1. Το χρώμιο

Στην Ευρώπη, οι πρώτες αναφορές για χρώμιο εμφανίζονται τον 18<sup>ο</sup> αιώνα. Το 1761, ο Γερμανός μεταλλειολόγος και γεωλόγος, Johann Gottlob Lehmann (1719-1767) βρήκε ένα πορτοκαλο-κόκκινο ορυκτό στο μεταλλωρυχείο Bergozonnskoje, στα Ουράλια Όρη, το οποίο ονόμασε Σιβηριανό κόκκινο μόλυβδο. Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα ως ένωση του μολύβδου, με προσμίξεις σεληνίου και σιδήρου, το ορυκτό ήταν ο κροκοΐτης ( $PbCrO_4$ ). Λίγα χρόνια αργότερα ο Peter Simon Pallas ανακάλυψε πως από το εν λόγω ορυκτό μπορούσε να παρασκευάσει μια φωτεινή χρωστική, χρησιμοποιώντας την τεχνική της κονιοποίησης. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» («Siberian red-lead»), ως χρωστική ουσία αναπτύχθηκε ραγδαία, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του ως βαφική ύλη. Ο Louis Nicolas Vauquelin το 1797, παρήγαγε τριοξείδιο του χρωμίου ( $CrO_3$ ), αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin ανακάλυψε πως μπορούσε να απομονώσει μεταλλικό χρώμιο, θερμαίνοντας το  $CrO_3$ , με ξυλάνθρακα. Μπόρεσε επίσης να εντοπίσει ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως σμαράγδια και ρουμπίνια.

Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium (χρώμιο) και πήρε το όνομά του, από την λέξη χρώμα, λόγω του ότι απαντά σε διάφορες βαθμίδες οξειδωσης. Κάθε μία από τις βαθμίδες αυτές εμφανίζει διαφορετικές απορροφήσεις στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, προσδίδοντας έτσι διαφορετικά χρώματα στις ενώσεις του (ΑΠΘ, 2018). Πιο συγκεκριμένα, αναφέροντας κάποιες μορφές αλάτων φαίνεται πως τα χρώματα καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα.

Το χρωμικό κάλιο ( $K_2CrO_4$ ) έχει κίτρινο χρώμα, ενώ το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ) έχει κόκκινο χρώμα, ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος. Το τριοξείδιο του χρωμίου ή χημικός ανυδρίτης ( $CrO_3$ ) από την άλλη μεριά συναντάται με ένα σκούρο μωβ χρώμα.



## 2.2. Χημεία του χρωμίου

Το χρώμιο είναι το χημικό στοιχείο που συμβολίζεται με το σύμβολο Cr. Έχει ατομικό αριθμό (Z) 24, και είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 (πρώην VIB). Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και έχει σχετική ατομική μάζα (Ar) ίση με 51,99. Το χημικά καθαρό χρώμιο έχει το χρώμα του χάλυβα, είναι γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο. Στον περιοδικό πίνακα που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 2.1), φαίνεται πως βρίσκεται ανάμεσα στο Βανάδιο και στο Μαγγάνιο, έχοντας θερμοκρασία τήξης τους 1907°C και θερμοκρασία βρασμού τους 2671°C. Με πυκνότητα ίση με 7,19 kg/m<sup>3</sup>, κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και έχει σκληρότητα 1060 MPa κατά Vickers (Dynamic Period Table). Το χρώμιο είναι το 21<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης, καθώς έχει μέση συγκέντρωση 100μg/g ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).

The Periodic Table of the Elements

The Periodic Table of the Elements																																					
1 IA 11A												13 IIIA 3A		14 IVA 4A		15 VA 5A		16 VIA 6A		17 VIIA 7A		18 VIIIA 8A															
1	H Hydrogen 1.00794 1008.0											3	B Boron 10.811	5	C Carbon 12.0107	6	N Nitrogen 14.0067	7	O Oxygen 15.9994	8	F Fluorine 18.998403	9	Ne Neon 20.1797														
2	Li Lithium 6.941	3	Be Beryllium 9.01224											11	Na Sodium 22.989769	12	Mg Magnesium 24.3050	13	Al Aluminum 26.981538	14	Si Silicon 28.0855	15	P Phosphorus 30.973761	16	S Sulfur 32.06	17	Cl Chlorine 35.453	18	Ar Argon 39.948								
3	K Potassium 39.0983	19	Ca Calcium 40.078	20	Sc Scandium 44.955912	21	Ti Titanium 47.88	22	V Vanadium 50.9415	23	Cr Chromium 51.9961	24	Mn Manganese 54.938044	25	Fe Iron 55.845	26	Co Cobalt 58.933194	27	Ni Nickel 58.6934	28	Cu Copper 63.546	29	Zn Zinc 65.38	30	Ga Gallium 69.723	31	Ge Germanium 72.64	32	As Arsenic 74.921595	33	Se Selenium 78.96	34	Br Bromine 79.904	35	Kr Krypton 83.798	36	Xe Xenon 131.29
4	Rb Rubidium 85.4678	37	Sr Strontium 87.62	38	Y Yttrium 88.905848	39	Zr Zirconium 91.224	40	Nb Niobium 92.90638	41	Mo Molybdenum 95.94	42	Tc Technetium 98.90625	43	Ru Ruthenium 101.07	44	Rh Rhodium 102.90550	45	Pd Palladium 106.42	46	Ag Silver 107.8682	47	Cd Cadmium 112.411	48	In Indium 114.818	49	Sn Tin 118.710	50	Sb Antimony 121.757	51	Te Tellurium 127.60	52	I Iodine 126.905	53	Xe Xenon 131.29	54	Kr Krypton 83.798
5	Cs Caesium 132.90545196	55	Ba Barium 137.327	56	La Lanthanum 138.90486	57	Ce Cerium 140.12	58	Pr Praseodymium 140.90768	59	Nd Neodymium 144.242	60	Pm Promethium (145)	61	Sm Samarium 150.36	62	Eu Europium 151.964	63	Gd Gadolinium 157.25	64	Tb Terbium 158.92535	65	Dy Dysprosium 162.500	66	Ho Holmium 164.93033	67	Er Erbium 167.259	68	Tm Thulium 168.934	69	Yb Ytterbium 173.054	70	Lu Lutetium 174.967				
6	Ra Radium 226	88	Rf Rutherfordium 261	89	Ac Actinium 227	90	Th Thorium 232.0377	91	Pa Protactinium 231.036888	92	U Uranium 238.02891	93	Np Neptunium 237	94	Pu Plutonium 244	95	Am Americium 243	96	Cm Curium 247	97	Bk Berkelium 247	98	Cf Californium 251	99	Es Einsteinium 252	100	Fm Fermium 257	101	Md Mendelevium 258	102	No Nobelium 259						
7	Fr Francium 223	87	Ra Radium 226	88	Lr Lawrencium 260	103	Rf Rutherfordium 261	104	Db Dubnium 262	105	Sg Seaborgium 263	106	Bh Bohrium 264	107	Hs Hassium 265	108	Mt Meitnerium 266	109	Ds Darmstadtium 267	110	Rg Roentgenium 268	111	Cn Copernicium 269	112	Uut Ununtrium 271	113	Fl Flerovium 272	114	Uup Ununpentium 273	115	Lv Livermorium 274	116	Uus Ununseptium 275	117	Uuo Ununoctium 276		

Σχήμα 2-1 : Περιοδικός Πίνακας και η θέση του Cr σε αυτόν.

Το χρώμιο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξειδωσης (α.ο.) από -2 έως και +6. Οι τρεις συνηθέστεροι βαθμοί οξειδώσεις που παρουσιάζει είναι :

- Το στοιχειακό χρώμιο που συμβολίζεται ως Cr (0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, αόσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση,
- Το τρισθενές χρώμιο με σύμβολο Cr (III), η πιο σταθερή μορφή στην φύση, η οποία συναντάται ως ορυκτό, καθώς και τέλος

iii. Το εξασθενές χρώμιο (Cr (VI)), που είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή στην φύση, αλλά συναντάται σπάνια και είναι κατα κύριο λόγο αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Στο περιβάλλον επικρατούν οι δύο πιο σταθερές μορφές του χρωμίου, δηλαδή το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο. Από αυτές το Cr(III) είναι το σταθερότερο, ενώ οι ενώσεις του Cr(VI) - τα χρωμικά και τα διχρωμικά άλατα - είναι ενώσεις σταθερές, αλλά παράλληλα ισχυρά οξειδωτικές.

Για την μετάπτωση του χρωμίου σε πιο χαμηλές ή υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις χρειάζονται σχετικά μεγάλα ποσά ενέργειας. Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (Eo) του ζεύγους μεταλλικών ιόντων Cr(III)/(II) φανερώνει πως το δισθενές χρώμιο οξειδώνεται εύκολα σε τρισθενές και πως τα είδη του Cr(II) είναι σταθερά μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού, δηλαδή σε αναερόβιες συνθήκες.

Σε γενικές γραμμές, το Cr(VI) κυριαρχεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, ενώ αντίθετα το Cr(III), κάτω από αναγωγικές. Οι δυο αυτές πιο σταθερές μορφές, έχουν επί το πλείστον αρκετά διαφορετικές ιδιότητες, μερικές από τις οποίες είναι τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, η κινητικότητα τους στο περιβάλλον, η χημική καθώς και η βιοχημική συμπεριφορά τους, η βιοδιαθεσιμότητα και κυρίως η τοξικότητά τους.

### **2.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες του χρωμίου**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το χρώμιο είναι φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, αόσμο, σκληρό, με βασικό του χρώμα, κατά κύριο λόγο, το γκρι του χάλυβα, το οποίο εμφανίζει όλους του αριθμούς οξείδωσης μεταξύ των -2 και +6.

Το χρώμιο συναντάται ευρέως στο χρωμίτη, ένα ορυκτό οξείδιο του σιδήρου και του χρωμίου, από το οποίο ανακτάται με τη διεργασία του εξευγενισμού. Πιο συγκεκριμένα, το μεταλλικό χρώμιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε χημική προσβολή, όπως είναι η διάβρωση και η οξείδωση. Η ιδιότητα του αυτή εξηγεί και την χρήση του ως συστατικό κραμάτων στον ανοξείδωτο χάλυβα και ως επικάλυψη (επιχρωμίωση). Όχι μόνο το τρισθενές χρώμιο, αλλά επίσης και το εξασθενές, είναι

μορφές του χρωμίου που συνδυάζονται με άλλα στοιχεία με σκοπό να σχηματίσουν ενώσεις.

Το χρώμιο (III) είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον και είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία, καθώς συμβάλλει μαζί με την ινσουλίνη στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα.

Αν και το χρώμιο (VI) είναι η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών της ιδιοτήτων, παράλληλα προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα. Οι σημαντικές ποσότητες χρωμίου που ανιχνεύονται στο περιβάλλον είναι σχεδόν πάντα αποτέλεσμα εκλύσεων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, καθώς η συγκεκριμένη μορφή του χρωμίου μετατρέπεται πολύ εύκολα και γρήγορα από την οργανική ύλη σε τρισθενές χρώμιο (Environmental Protection Agency, 1985). Πιο συγκεκριμένα, κυριαρχεί στα βιομηχανικά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών, στη βιομηχανία πυριμάχων, όπως και στην παραγωγή και εφαρμογή κάποιων χρωστικών ουσιών.

Το χρώμιο (Cr) γενικότερα, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και για τις μαγνητικές του ιδιότητες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι είναι το μόνο στερεό στοιχείο μετάπτωσης στη φύση, το οποίο όταν βρίσκεται μόνο του και όχι σε ενώσεις, σε κανονικές συνθήκες δεν έλκεται από μαγνητικά στοιχεία. Μάλιστα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 38°C το χρώμιο μεταπίπτει σε παραμαγνητική κατάσταση.

Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με πολλά αμέταλλα και με πολυατομικά ιόντα. Η παρουσία του Cr προσδίδει στις ενώσεις αυτές χαρακτηριστικούς έντονους χρωματισμούς. Οι πιο συχνές απαντώμενες ενώσεις περιέχουν Cr(II), Cr(III), και Cr(VI) και έχουν χρώματα από ιώδες, όπως τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, έως βαθύ κόκκινο, όπως εμφανίζουν κάποιες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Όλες οι ενώσεις που περιέχουν χρώμιο στο μόριο τους εμφανίζουν πυκνότητα μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού, με το ειδικό τους βάρος να είναι μεταξύ 1.77 και 6.10. Στη βιομηχανία, το κύριο αντιδραστήριο από το οποίο παράγονται οι διάφορες χρωμικές ενώσεις είναι το  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (διχρωμικό νάτριο) (Gheju, 2011). Παράδειγματα

τέτοιων ενώσεων στις οποίες εμφανίζεται το χρώμιο στις διάφορες οξειδωτικές του μορφές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood and Earnshaw, 1997)

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΩΣΗΣ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο	$\text{Cr}^0$
+1	Δυπιριδινικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II)	$\text{CrO}$
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV)	$\text{CrO}_2$
+5	Χρωμικό βάριο	$\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$
+6	Διχρωμικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

## 2.4. Παραγωγή χρωμίου

### 2.4.1. Προέλευση

Παρά το γεγονός ότι το χρώμιο είναι το 7<sup>ο</sup> σε αφθονία στοιχείο στην γη, το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται στον πυρήνα και στον μανδύα, ενώ στον φλοιό της γης καταλαμβάνει την 21<sup>η</sup> θέση, αφού η μέση συγκεντρωσή του ανέρχεται στα 100μg/g σε αντίθεση με τα 3,700μg/g που υπάρχουν σε ολόκληρη την γη. Βρίσκεται κυρίως στα υπερβασικά και βασικά πετρώματα και καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό των αστρίων (Matzat and Shiraki, 1978). Έρχεται 4<sup>ο</sup> ανάμεσα στα 29 στοιχεία που έχουν μεγάλη βιολογική σημασία.

Αν και υπάρχουν στην φύση 40 ορυκτά τα οποία περιέχουν χρώμιο, το μοναδικό με οικονομική σημασία θεωρείται ο χρωμίτης. Η ιδεατή μορφή του χρωμίτη είναι  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  και πρέπει να περιέχει κατά προσέγγιση κάπου στο 46% χρώμιο. Τα μεταλλεύματα χρωμίου ταξινομούνται συχνά με βάση τη σύνθεσή τους και τη

βιομηχανική τους χρήση σε εκείνα με υψηλό ποσοστό χρωμίου (46-55% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αναλογία Cr:Fe μεγαλύτερη από 2:1), που χρησιμοποιούνται για χημικούς και μεταλλουργικούς σκοπούς και σε αυτά με υψηλό ποσοστό αργιλίου (33-38% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22-34% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που είναι ευρέως διαδεδομένα σαν ανακλαστικά υλικά.

Οι περισσότερες από τις σημαντικότερες πηγές χρωμίου που είναι γνωστές εμφανίζονται στους τρεις (3) παρακάτω γεωλογικούς σχηματισμούς :

- Αποθέσεις στρωματοειδούς τύπου (stratiform-type deposits), όπως Bushveld Complex, Νότια Αφρική, Great Dyke, Ζιμπάμπουε και Kemi intrusion, Φιλανδία.

Οι πηγές αυτές αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 90% των πόρων χρωμίου και περιλαμβάνουν περίπου 90% και 50%, αντιστοίχως των μεταλλευμάτων με υψηλό χρώμιο και υψηλό σίδηρο (De Young et al., 1984).

- Χρωμικά κοιτάσματα λοβόμορφου τύπου (rodiform-type ή Alpine-type deposits), τα οποία ως επί τω πλείστον συνδέονται με:

- ✓ Τα νησιωτικά τόξα των αποθέσεων των Φιλιπίνων και της Κούβας,
- ✓ Τις μεγάλες τεκτονικές ζώνες της Βορειο-ανατολικής Αμερικής, όπως τα Απαλάτσια Όρη,
- ✓ Tethyan mountain chains, όπως της Ελλάδας, της Τουρκίας και της Αλβανίας και τέλος,
- ✓ Τα Ουράλια όρη.

Αυτού του τύπου τα κοιτάσματα είναι γνωστά και ως περιδοτίτες και καταλαμβάνουν το 10% των πόρων χρωμίου παγκοσμίως (De Young et al., 1984). Λατεριτικές εναποθέσεις (lateritic deposits), οι οποίες προέρχονται από την διάβρωση περιδοτιτών που περιέχουν χρώμιο. Παρόλα αυτά, η περιεκτικότητα σε μεταλλεύματα τείνει να είναι χαμηλή και έτσι λίγες από αυτές τις αποθέσεις φαίνεται να έχουν αξιοποιηθεί (West et al., 1988).

#### **2.4.2. Πηγές προέλευσης χρωμίου**

Το χρώμιο, αποτελεί ένα μεταλλικό στοιχείο μεγάλης σημασίας για την βιομηχανία αφού πολλές ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή. Στο γεωπεριβάλλον, συναντάται σε πολλές μορφές, ανάλογα με την οξειδωτική του

κατάσταση, όπως αναφέρθηκε χαρακτηριστικά και παραπάνω. Το Cr(III), βρίσκεται σε κάποια σχετική αφθονία στην φύση, -στα περισσότερα ορυκτά, αλλά είναι και αναγκαίο για την ανθρώπινη διαβίωση, αφού ενισχύει το μεταβολισμό λιπιδίων και σακχάρων. Το Cr(VI) ανιχνεύεται στο περιβάλλον κυρίως ως μεταλλευτικό απόβλητο σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές. Η σύγχρονη βιβλιογραφία, συνδέει συγκεντρώσεις της τάξεως των 100-150 µg/L (μεγαλύτερες της επιτρεπτής συγκέντρωσης, δηλ. 50 µg/L) (World Health Organization, 1993).

Μερικές σημαντικές βιομηχανικές πηγές χρωμίου αναφέρονται παρακάτω :

- Χρωστικές ουσίες, όπως για παράδειγμα ο χρωμικός μόλυβδος ( $PbCrO_4$ ), γνωστός και ως κίτρινο του χρωμίου που χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό του βινυλίου, των ελαστικών, και των πλαστικών ειδών,
- Στη βυρσοδεψία για την κατεργασία (δέψη) των δερμάτων [ $Cr_2(SO_4)_3$ ],
- Χρωμικά άλατα που προστίθενται ως αντιδιαβρωτικά μέσα σε χρώματα και άλλες επικαλύψεις επιφανειών,
- Χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά στους πύργους ψύξης εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας,
- Επιχρωμίωση με εναπόθεση μεταλλικού χρωμίου πάνω στην επιφάνεια ενός αντικειμένου,
- Τα σωματίδια που απελευθερώνονται κατά την τήξη του μεταλλεύματος του σιδηροχρωμίου,
- Ο καπνός από την συγκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα για αύξηση της αντοχής του ή μη σιδηρούχων κραμάτων χρωμίου,
- Διάφορες ακαθαρσίες που υπάρχουν στο τσιμέντο τύπου Portland.

## 2.5. Χρήσεις χρωμίου

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που καταναλώνεται από τη βιομηχανία είναι για την παραγωγή μεταλλικών κραμάτων, κυρίως από ανοξείδωτους και θερμικά ανθεκτικούς χάλυβες. Το χρώμιο ως μέρος ενός κράματος σιδήρου είναι αδιάλυτο με μηδενικό αριθμό οξείδωσης και ως εκ τούτου δεν είναι μια μορφή χρωμίου που

προκαλεί περιβαλλοντική ανησυχία. Οι χημικές ουσίες που περιέχουν Cr(VI) ( $H_2Cr_2O_7$ ) χρησιμοποιούνται κυρίως για επιμετάλλωση.

Οι χρωμοχάλυβες, με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% κατά προσέγγιση φαίνεται να εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή συγκριτικά με τον κοινό χάλυβα, όσον αφορά στη διάβρωση και στην οξείδωσή του σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. (Ashby and Jones, 1998).

Η βιομηχανία που χρησιμοποιεί ευρύτατα το χρώμιο, με το ποσοστό αρκετά αυξημένο να κυμαίνεται μεταξύ 67-75%, είναι η μεταλλουργία, και συγκεκριμένα η παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμοχάλυβα και κραμάτων (Fe-Ni , Cu-Cr).

Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται ονομαστικά (αγγλική ονομασία / τύπος) κάποιες ενώσεις που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 2 : Ενώσεις που περιέχουν χρώμιο Cr(VI) και χρήση τους (West et al., 1988)

Όνομα ενώσεων	Τύπος	Χρήση
Aluminium chromate	Ποικίλλει	Κεραμικά
Barium chromate	$BaCrO_4$	Πυροτεχνικά / Μπαταρίες
Barium potassium chromate	$K_2Ba(CrO_4)_2$	Χρωστική που αναστέλλει τη διάβρωση
Lithium chromate	$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$	Κλιματιστικά / Πυρηνικοί αντιδραστήρες
Magnesium chromate	$MgCrO_4 \cdot 5H_2O$	Πυρίμαχα
Nickel chromate	$NiCrO_4$	Καταλύτες

Το χρώμιο, λόγω του γεγονότος ότι γίνεται ευρεία βιομηχανική του χρήση, έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο όχι μόνο των φυσικών οικοσυστημάτων, αλλά παράλληλα και του ανθρώπινου οργανισμού, αφού διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα (Mohan and Pittman, 2006).

## 2.6. Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο (III), κατά κύριο λόγο μέσω της τροφής, λιγότερο από το νερό, ενώ σημαντική πηγή έκθεσης αποτελεί ο αέρας, κυρίως εκείνος που βρίσκεται κοντά σε εργοστασιακές ζώνες. Σύμφωνα με διεθνή στοιχεία, η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 μέχρι 0,1 mg, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Παρ'όλα αυτά, επειδή τα βρέφη μέχρι την ηλικία των 6 μηνών, λόγω του γεγονότος ότι τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη το οποίο χρησιμοποιείται ύστερα από διάλυση του με νερό, λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης του χρωμίου που περιέχεται σε αυτό το νερό.

Σύμφωνα με έρευνες φαίνεται ότι το μεταλλικό χρώμιο είναι βιολογικά αδρανές και αυτός είναι και ο λόγος που δεν έχει αναφερθεί κάποια επίπτωσή του.

Παράλληλα, το τρισθενές χρώμιο (χρώμιο (III)), είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία και δε θεωρείται επικίνδυνη η έκθεσή του ανθρώπου σε αυτό.

Αντιθέτως, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου (χρώμιο (VI)), θεωρούνται υπεύθυνες για την πλεονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου. Πιο αναλυτικά, το χρώμιο (VI) είναι ικανό να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ, στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού, καθώς και καρκίνο στους πνεύμονες. Παρ'όλα αυτά, από τις αρχές του 1990, παρουσιάζονται αρκετά σπάνια τα περιστατικά δηλητηρίασης από χρώμιο, λόγω του ότι είχαν ήδη επιτευχθεί βελτιώσεις στον τομέα της βιομηχανικής ασφάλειας και υγιεινής.

Η μακροχρόνια έκθεση του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος σε εξασθενές χρώμιο, είναι πιθανόν να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη. Οι παραπάνω επιπτώσεις είναι πιο σύνηθες να εμφανιστούν σε βιομηχανικές περιοχές.

Κατά την εισπνοή διαφόρων ενώσεων χρωμίου (VI), υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ. Η παραπάνω υπηρεσία έχει τοποθετήσει, μετά από



σχετικές έρευνες, το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ. Πιο συγκεκριμένα, κατέγραψε τον χρώμιο (VI) στην ομάδα Α, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν αρκετά επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στον ανθρώπινο οργανισμό.

Τελευταίο και ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, έπειτα από εργαστηριακά πειράματα, ειδικοί επιβεβαιώνουν ότι, οι ενώσεις του χρωμίου (VI) (ή τα δραστικά τους ενδιάμεσα μέσα στα κύτταρα) μπορεί να προκαλέσουν εμβρυικές δυσμορφίες και σοβαρά προβλήματα στην αναπαραγωγή (Environmental Protection Agency, 1985, National Research Council, 1974).

## **2.7. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον**

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η πιο συνηθισμένη μορφή του χρωμίου που συναντάται στην φύση είναι το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)). Το εξασθενές χρώμιο, αντίθετα, δημιουργείται σχεδόν αποκλειστικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Εκτός από τα προβλήματα που προκαλεί στον ανθρώπινο οργανισμό, το εξασθενές χρώμιο, ακόμα και στην περίπτωση που βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση θεωρείται επιβλαβές και για το περιβάλλον. Διάφορες βιομηχανικές μονάδες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό, και στο έδαφος πλήθος ενώσεων Cr(VI). 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. Στην Ελλάδα, οι περιοχές στις οποίες το έδαφος και τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα εμφανίζονται μολυσμένα με εξασθενές χρώμιο αυξάνονται ραγδαία.

### **2.7.1. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά ορυκτά**

Τα μόνα γνωστά ορυκτά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και έχουν βρεθεί στην φύση είναι ο κροκοϊτης με χημικό τύπο  $PbCrO_4$  και ο λοπεζίτης με χημικό τύπο  $K_2Cr_2O_7$ .

### 2.7.2. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα

Κύρια πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα, με ποσοστό να κυμαίνεται από 60 μέχρι 70% είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, και σε δεύτερο ρόλο διάφορες φυσικές διεργασίες, οι οποίες θεωρείται ότι καταλαμβάνουν το 30 με 40% (Seigneur and Constantinou, 1995).

Η συγκέντρωση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 1 ng/m<sup>3</sup> έως 10 ng/m<sup>3</sup> σε ρυπασμένες περιοχές. Βέβαια, οι συγκεντρώσεις αυτές επηρεάζονται ανά πάσα στιγμή, όχι μόνο από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την απόσταση της περιοχής από την πηγή έκλυσης, αλλά και από διάφορους μετεωρολογικούς παράγοντες.

Έτσι, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου με χαρακτηριστική τιμή τα 5-13 pg/m<sup>3</sup> έχουν παρατηρηθεί στον Νότιο Πόλο, ενώ οι υψηλότερες ποσότητες χρωμίου στις ΗΠΑ ανέρχονται σε 2700-2900 tn ετησίως, σύμφωνα με έρευνες που διεξήχθησαν το 2012 (IARC, 2012).

Το μέγεθος των σωματιδίων χρωμίου που περιέχονται στα διάφορα αερολύματα κυμαίνεται από 0,2-50 μm και καθορίζει την δυνατότητά του να μετακινείται στον αέρα και την τελική τους εναπόθεση στην επιφάνεια. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει και την τοξική τους επίδραση, καθώς τα σωματίδια έως 10μm είναι αναπνεύσιμα και ενδεχομένως αποτελούν αιτία εμφάνισης καρκίνου.

Σε χαμηλά pH, το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως HCrO<sup>4-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με άλλα μέταλλα, όπως Pb(II), Cu(II) και Zn(II) μειώνει τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (αερολύματα).

Σε υψηλότερα pH, πραγματοποιείται καταβύθιση του Cr(OH)<sub>3</sub> (aq), ενώ παρουσία σιδηρούχων ενώσεων σχηματίζονται υδροξείδια, όπως (Cr,Fe)(OH)<sub>3</sub>. Η παρουσία Cl και F προκαλεί, επίσης, το σχηματισμό μικτών χλώρο- και φθόρο- συμπλόκων, τα οποία καθιστούν το χρώμιο πιο ευδιάλυτο. Τα επιτρεπόμενα όρια κατά OSHA στον αέρα εργοστασιακού χώρου είναι για το εξασθενές χρώμιο ίσο με 50 μg/m<sup>3</sup> και για το τρισθενές χρώμιο ίσο με 0,5 mg/m<sup>3</sup>.

### 2.7.3. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά συστήματα

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, οι βροχοπτώσεις, το ατμοσφαιρικό νέφος και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (Kosta and Stasicka, 1999).

Οι συγκεντρώσεις του σε μη ρυπασμένα νερά είναι πολύ χαμηλές (<5 μg/L), εκτός από κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις περιοχών που υπάρχουν φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως για παράδειγμα ηφαιστειογενή υπερφασικά πετρώματα.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η συγκέντρωση και το είδος του χρωμίου στο νερό επηρεάζεται σημαντικά από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και συγκεκριμένα από το χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο. Το χρώμιο στο νερό μπορεί να εμφανίζεται είτε ως Cr(III) είτε ως Cr(VI) και η αναλογία των δύο αυτών μορφών χρωμίου εξαρτάται από διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και περιλαμβάνουν τις διαδικασίες της χημικής και φωτοχημικής οξειδοαναγωγής του χρωμίου, τις αντιδράσεις καταβύθισης, διαλυτοποίησης, προσρόφησης ή εκρόφησης.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου όχι μόνο στα βιομηχανικά, αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις (Stasinakis et al. , 2004). Τόσο η φύση, όσο και η συμπεριφορά των διάφορων μορφών του χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να διαφέρουν από τις αντίστοιχες στα φυσικά νερά, καθώς οι φυσικοχημικές συνθήκες στα απόβλητα μεταβάλλονται ανάλογα με τις βιομηχανικές διεργασίες. Το είδος των χρωμικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται, το pH και τα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα της βιομηχανικής διεργασίας καθορίζουν την παρουσία και την ποσότητα της κάθε οξειδωτικής κατάστασης του χρωμίου που θα εμφανίζεται στο εκάστοτε βιομηχανικό απόβλητο.

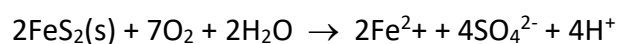
Στο υδάτινο περιβάλλον, το διαλυτό χρώμιο βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο με διάφορα είδη στερεών σωματιδίων που βρίσκονται σε ιζήματα του πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες είναι ανάλογη με το βαθμό της ρύπανσης και

κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S.Department of health and human services, 2009).

Σε αντίθεση με το τρισθενές Cr(III), το οποίο τείνει κυρίως να καταβυθιστεί ή να προσροφηθεί, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδατικό περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Είναι επίσης ισχυρά τοξικό, με τις τιμές τοξικότητάς του LC50 σε διάφορους μικροοργανισμούς να κυμαίνεται από 0,032-6,4 mg/L, (LC50 : η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους Lethal Concentration 50)).

Με διάφορους γεωχημικούς μηχανισμούς (Acid Mine Drainage), ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου οξειδώνονται σε ενώσεις εξασθενούς, καθώς και αντίστροφα μέσω του μηχανισμού της οξειδοαναγωγής. Ένα τέτοιο χαρακτηριστικό παράδειγμα παρατίθεται παρακάτω :

Σε σιδηροπυρίτης τέτοιου γεωχημικού μηχανισμού (στη σύσταση εδάφους) λόγω του ότι η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.



#### **2.7.4. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη**

Η κύρια πηγή χρωμίου στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών και οδηγεί σε συγκεντρώσεις χρωμίου στα διάφορα εδάφη από 0.02 μέχρι 58 μmol/g. Αυξημένες τιμές τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στα εδάφη οφείλονται στην απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο όπως επίσης σε απόθεση ιλύων και αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο Cr(OH)<sub>3</sub> (aq) ή ως Cr (III) προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

Το pH είναι κυρίως ο παράγοντας που καθορίζει την επικρατούσα μορφή χρωμίου στο έδαφος. Αναλυτικότερα :

- Σε εδάφη με εύρος pH 2.7-4.5 και παρουσία χουμικών οξέων, σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα τρισθενούς χρωμίου, τα οποία το ακινητοποιούν και το καθιστούν αδιάλυτο και αδρανές.
- Σε pH < 4 εμφανίζεται κυρίως το  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,
- Σε pH < 5,5 κυριαρχούν τα προϊόντα υδρόλυσης, κυρίως το  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (aq).

Οι δυο τελευταίες μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακά αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου του αργιλικού ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων.

- Σε pH < 6 , η κύρια μορφή είναι η  $\text{HCrO}_4^-$
- Σε pH > 7 , κύρια μορφή του εξασθενούς χρωμίου είναι διαλυτές ενώσεις, όπως το  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , συνυπάρχουν, όμως, και δυσδιάλυτες, όπως το  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ . (James, 1996).

Το έδαφος είναι ικανό να προσροφήσει κάποια ποσότητα Cr(VI) αρκεί να έχει το κατάλληλο pH και σύσταση. Στη φύση, οι αντιδράσεις οξειδαναγωγής μετατρέπουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Η διεργασία της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές πραγματοποιείται κυρίως σε εδάφη που περιέχουν οξείδια και υδροξείδια του τρισθενούς και τετρασθενούς μαγγανίου.

Η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στον στερεό φλοιό της Γης, εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012).

### 2.7.5. Παρουσία χρωμίου στα τρόφιμα

Η ποσότητα του χρωμίου στα τρόφιμα ποικίλλει, αλλά το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα σύμφωνα με τον IARC, 2012.

- Στα τρόφιμα η περιεκτικότητα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg, ενώ
- Στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1 και 0,4 μg/L, όπως μερικά παραδείγματα είναι το κρασί με τιμή 0,45 μg/L, η μπύρα με 0,3 μg/L και τα αλκοολούχα ποτά με 0,135 μg/L.

## **2.8. Ρύπανση με εξασθενές χρώμιο**

Το εξασθενές (Hexavalent) και το τρισθενές (Trivalent) χρώμιο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω απελευθερώνονται στο περιβάλλον από έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα η δημιουργία σιδήρου και χάλυβα. Η πρώτη μορφή χρωμίου θεωρείται ένας από τους περισσότερο τοξικούς και καρκινογενετικούς παράγοντες για το νερό. Στην Κίνα έχει αποδειχθεί, -μετά από έρευνες, ότι είναι ο σημαντικότερος ρύπος για τους υπόγειους υδροφορείς. Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο είναι λιγότερο τοξικό, αν και σε περίπτωση μεγαλύτερης δόσης μπορεί και αυτή να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα υγείας. Οι μέθοδοι απορρύπανσης επικεντρώνονται κυρίως στην απομάκρυνση του εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου, καθώς είναι πιο τοξικό από το τρισθενές (Cr(III)). Η χημική αναγωγή, η προσρόφηση και η βιολογική αποκατάσταση είναι οι πιο συνηθισμένες διεργασίες με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα νερά (Fu et al., 2013).

## **2.9. Ρυθμιστικό πλαίσιο**

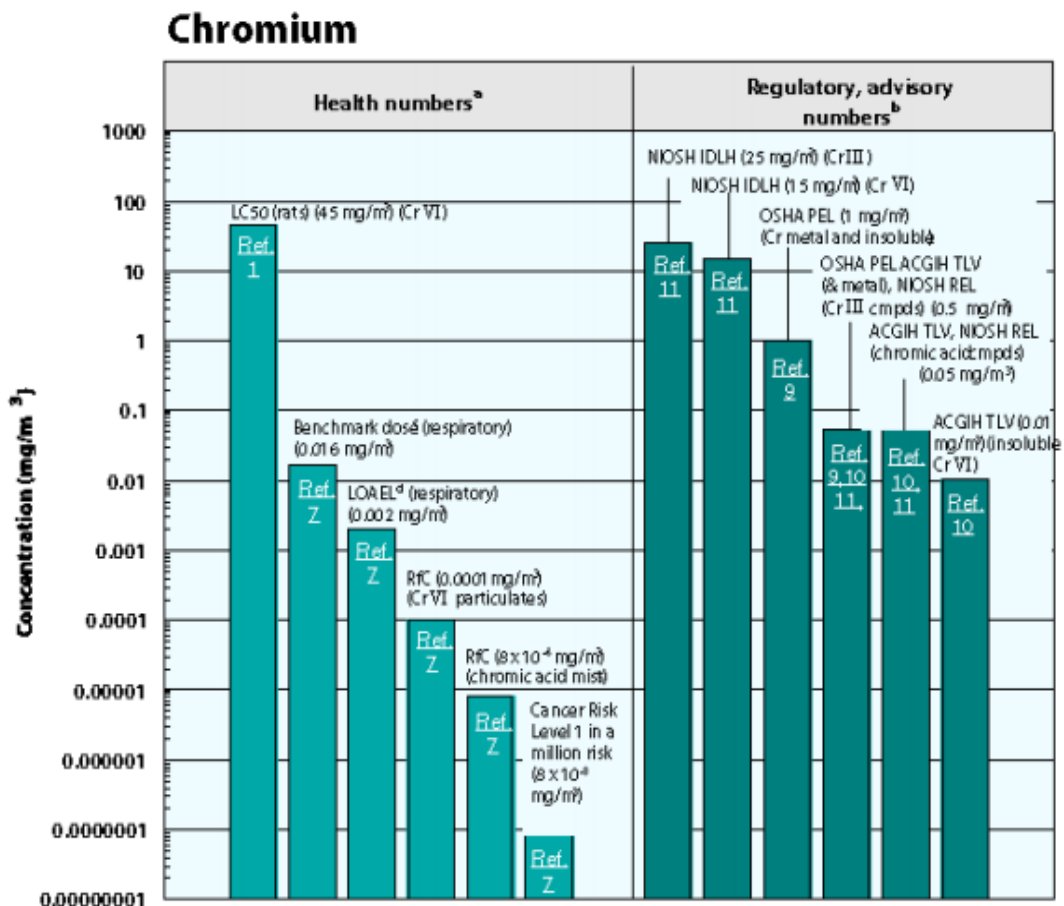
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω του γεγονότος ότι το εξασθενές χρώμιο αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ρύπους, ο οποίος έχει επίδραση στο ευρύτερο περιβάλλον, αλλά και στον ανθρώπινο οργανισμό θεωρήθηκε αναγκαία η θέσπιση οδηγιών, νόμων και κανονισμών που σκοπό έχουν τον περιορισμό του. Οι οδηγίες αυτές έχουν οριστεί είτε σε εθνικό είτε σε παγκόσμιο επίπεδο.

### **2.9.1. Ρυθμιστικό πλαίσιο των ΗΠΑ**

Τα ομοσπονδιακά πρότυπα στις ΗΠΑ καθιερώνονται από την EPA (Environmental Protection Agency) για την προστασία της υδρόβιας ζωής. Το χρώμιο καταχωρίζεται ως επικίνδυνος ρυπαντής του αέρα στη Νομοθετική Πράξη του 1990 για τον Καθαρό Αέρα, που απαιτεί από την EPA να θέσει πρότυπα εκπομπής. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) αντίστοιχα, αναγνωρίζει την υψηλή τοξικότητα του Cr(VI) και λόγω της επιβεβαίωσης του φυσικού σχηματισμού του στα υπόγεια νερά καθιστά το Cr(VI) “ρυπαντή προτεραιότητας” (priority pollutant). Τα πρότυπα έκθεσης στους

επαγγελματικούς χώρους που τίθενται από την OSHA (Occupational Safety and Health Administration) είναι επίσης σε ισχύ για τη ρύθμιση της έκθεσης των εργαζομένων στις διάφορες ενώσεις χρωμίου στον αέρα των εργοστασίων.

#### Health Data from Inhalation Exposure



Σχήμα 2-2 : Πίνακας υγειονομικών και κανονιστικών τιμών που αναφέρονται καθιερώθηκαν το Δεκέμβριο του 1999.

- ACGIH TLV (American Conference of Government and Industrial Hygienists) εκφράζει μια οριακή τιμή η οποία αναφέρεται ως μέσος σταθμισμένος χρόνος. Πιο συγκεκριμένα, στον πίνακα δηλώνει τη συγκέντρωση μιας ουσίας στην οποία οι περισσότεροι εργαζόμενοι μπορούν να εκτεθούν χωρίς να υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις. Σαν TLV αναφέρεται η κατώτερη τιμή ορίου (TLV : Threshold Limit Value). Στον συγκεκριμένο πίνακα η οριακή τιμή είναι ίση με 0.01mg/m<sup>3</sup> αδιάλυτου εξασθενούς χρωμίου, ενώ η κατώτερη οριακή συγκέντρωση με 0.05 mg/m<sup>3</sup> χρωμικού οξέος.

- LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration<sub>50</sub>) είναι η υπολογισμένη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στον αέρα στην οποία η έκθεση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα αναμένεται να προκαλέσει θάνατο στο 50% ενός καθορισμένου πληθυσμού ζώων. Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα η υπολογισμένη αυτή συγκέντρωση ισούται με 45mg<sub>Cr(VI)</sub>/m<sup>3</sup>.
- NIOSH IDLH (National Institute of Occupational Safety and Health's) αναφέρει το χρώμιο ως άμεσα επικίνδυνο για τη ζωή ή την υγεία. Το NIOSH συνέστησε το όριο έκθεσης για να εξασφαλίσει ότι ένας εργαζόμενος μπορεί να αποφύγει μια κατάσταση έκθεσης που είναι πιθανό να προκαλέσει θάνατο, άμεσες ή μελλοντικές μόνιμες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ή να αποτρέψει τη διαφυγή από το περιβάλλον. Το όριο έκθεσης για το τρισθενές χρώμιο, σύμφωνα με το NIOSH IDLH, ισούται με 25mg/m<sup>3</sup>, ενώ για το εξασθενές με 15mg/m<sup>3</sup>.
- NIOSH REL (NIOSH's recommended exposure limit) έθεσε το συνιστώμενο όριο έκθεσης για 8 ή 10 ώρες μέση σταθμισμένη έκθεση ή και ανώτατο όριο, το οποίο προτείνεται ότι είναι ίσο με 1mg/m<sup>3</sup>.
- OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration's permissible exposure limit) θέσπισε το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης της επαγγελματικής ασφάλειας και υγείας που εκφράζεται ως χρονικός σταθμισμένος μέσος όρος. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται η συγκέντρωση μιας ουσίας στην οποία οι περισσότεροι εργαζόμενοι μπορούν να εκτεθούν χωρίς την ύπαρξη κάποιου μέσου όρου κατά τη διάρκεια μιας κανονικής εργάσιμης ημέρας (8ωρο) ή μιας εβδομάδας (40ωρο). Για το εξασθενές χρώμιο αναφέρεται ότι το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης, σύμφωνα με τον OSHA, είναι ίσο με 0.5mg/m<sup>3</sup>.

Στον παραπάνω πίνακα οι υγειονομικές και οι κανονιστικές τιμές που αναφέρονται καθιερώθηκαν το Δεκέμβριο του 1999. Οι τιμές υγείας είναι τοξικολογικοί αριθμοί από πειράματα σε ζώα ή εκτιμώμενες τιμές κινδύνου που αναπτύχθηκαν από την EPA. Οι αριθμοί ρύθμισης είναι τιμές που έχουν ενσωματωθεί στους κυβερνητικούς κανονισμούς, ενώ οι συμβουλευτικοί αριθμοί είναι μη ρυθμιστικές τιμές που παρέχονται από την Κυβέρνηση ή άλλες ομάδες. Παράλληλα, οι τιμές που έχει θέσει ο OSHA είναι κανονιστικές, συγκριτικά με αυτές των NIOSH και ACGIH που είναι συμβουλευτικές. Επίσης, η δόση αναφοράς (RfC: Reference Concentration) έχει



θεσπιστεί από την κριτική μελέτη που χρησιμοποιήθηκε ως βάση για τα στοιχεία του EPA για το Cr(VI). Οι τιμές του LOAEL έγιναν γνωστές από τη μελέτη που χρησιμοποιείται ως βάση για το RPA του EPA για την παραγωγή χρωμικών οξέων και διαλυμένων αερολυμάτων Cr(VI) (EPA, 2000).

Πιο αναλυτικά, ο Occupational Safety and Health Administration (OSHA) καθόρισε έναν 8ωρο σταθμισμένο μέσο όρο (TWA) με όριο επιτρεπόμενης έκθεσης (PEL) τα  $5\mu\text{g}_{\text{Cr(VI)}}/\text{m}^3_{\text{αέρα}}$  στους εργασιακούς χώρους, όπως παρατίθεται και παραπάνω. Σαν PEL αναφέρεται το όριο το οποίο προσδιορίζει μια συνεχή απαιτούμενη παρακολούθηση. Ταυτόχρονα, ο U.S. Environmental Protection Agency ή U.S. E.P.A (Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών) αναφέρει για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου το TLV να είναι 50 $\mu\text{g}$ , ενώ για τις αδιάλυτες 10 $\mu\text{g}$ . Παράλληλα, το όριο για τα εισπνεόμενα σωματίδια (RfC) σύμφωνα με πειράματα που έγιναν σε ζώα είναι 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}$ , ενώ σύμφωνα με πειράματα που έγιναν σε ανθρώπους είναι 0,008 $\mu\text{g}/\text{m}$  και στο πόσιμο νερό 0,003 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ . Σύμφωνα με τον NIOSH, για το διάστημα ωρών που αναφέρθηκε και παραπάνω, ο σταθμισμένος μέσος όρος για όλες τις ενώσεις του Cr(VI) είναι το 1 $\mu\text{g}^*\text{m}$ .

Τα όρια αναφοράς για την έκθεση στο εξασθενές χρώμιο και τις οδούς έκθεσης σύμφωνα με την U.S. EPA (1989) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3 : Όρια αναφοράς για την έκθεση στο εξασθενές χρώμιο και οι οδοί έκθεσης (U.S.EPA, 1989).

<b>Οδός Έκθεσης</b>	<b>Δόση αναφοράς</b>	<b>Μονάδες μέτρησης</b>
Κατάποση	$3 \cdot 10^{-3}$	mg/kg-day
Εισπνεόμενες χρωμικές ενώσεις και αεροζόλ με διαλυμένο Cr(VI)	$8 \cdot 10^{-6}$	mg/m <sup>3</sup>
Εισπνεόμενα σωματίδια Cr(VI)	$1 \cdot 10^{-4}$	mg/m <sup>3</sup>

### **2.9.2. Ρυθμιστικό πλαίσιο στην Ευρωπαϊκή Ένωση**

Όσον αφορά τους ευρωπαϊκούς κανονισμούς και τα όρια, η Ευρωπαϊκή Ένωση έθεσε τον Κανονισμό REACH (ΕΚ αρ. 1907/2006) μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, ο οποίος έχει άμεση σχέση με την κατοχύρωση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και την επιβολή περιορισμών στην χρήση των χημικών ουσιών. Ο συγκεκριμένος κανονισμός ισχύει από τα τέλη του 2006, ενώ η τελευταία τροποποίησή του έλαβε χώρα το 2014, με σκοπό την εφαρμογή του από τον Μάιο του 2015. Έχει ως στόχο την προστασία του περιβάλλοντος, με την παράλληλη μελέτη και εφαρμογή διάφορων εναλλακτικών μεθόδων. Εκεί αναφέρεται ότι η κονία, καθώς και τα μίγματα αυτής, με περιεκτικότητα (βάρος/βάρος) σε διαλυτό Cr(VI) μεγαλύτερη από 0,0002% απαγορεύεται να χρησιμοποιηθούν.

Ωστόσο, το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ (DWD), για την Ευρωπαϊκή Κοινότητα και για την U.S. EPA, που αφορά το ολικό χρώμιο, έχει οριστεί στην αμφισβητήσιμη τιμή των **50 µg/L**. Τον Ιούλιο του 2014, η πολιτεία της Καλιφόρνια, ως πρωτοπόρος, προσπάθησε να θεσπίσει το ανώτατο όριο για το Cr(VI) τα 10 µg/L, γεγονός που κρίνει απαραίτητη την επανεξέταση των υπάρχοντων κανονισμών και την επαναξιολόγηση των διεργασιών απομάκρυνσης του Cr(VI) από το νερό.

### **2.9.3. Ρυθμιστικό πλαίσιο στην Ελλάδα**

*ΚΥΑ ΔΥΓ2/38295/2007 (ΦΕΚ 630/Β/26.4.2007)*

Μέσω του νόμου 38295/2007, το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης, σε συνδυασμό με την Οδηγία 98/83/ΕΚ, η οποία αφορά την ποιότητα του νερού για ανθρώπινη κατανάλωση, καθιέρωσε όρια και κανονισμούς για την ύπαρξη βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό. Έτσι, θεσπίστηκε το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο ολικού χρωμίου ως 50µg/l, ενώ δεν έχει καθιερωθεί ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το εξασθενές χρώμιο. Το συγκεκριμένο όριο προέκυψε από τους κανονισμούς που έχει θέσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ). Η τιμή αυτή για το χρώμιο κρίνεται υποχρεωτική, ενώ οποιαδήποτε υπέρβασή της είναι απαραίτητο να γίνεται γνωστή στους υπεύθυνους ύδρευσης και μετέπειτα στο κοινό. Στην περίπτωση που το όριο

αυτό παραβιαστεί πρέπει να διακοπεί η παροχή νερού στον πληθυσμό και αυτομάτως να εκτελούνται έργα αποκατάστασής του.

*ΚΥΑ 4859/726/2001 (ΦΕΚ 253/09.03.2001)*

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726 είναι υποχρεωτική η λήψη μέτρων και περιορισμών των απορρίψεων όσον αφορά την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4<sup>ης</sup> Μαΐου του 1976, αναφέρονται οι οριακές τιμές μιας πληθώρας επικίνδυνων ουσιών, με στόχο την προφύλαξη των εσωτερικών επιφανειακών υδάτων και των εσωτερικών παράκτιων υδάτων. Αυτές οι τιμές είναι απαραίτητο να εφαρμόζονται από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας οι οποίες έχουν σχέση με την επεξεργασία και διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων. Πιο αναλυτικά, τα όρια αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4 : Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων

Τύπος εγκατάστασης	Τύπος υδάτινου συστήματος	Τύπος Μέσης Τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)	Υποχρεωτική τήρηση από
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνη	Μήνας	0.6	01.01.2004
		Μέρα	1.2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμι	Μήνας	1	01.01.2004
		Μέρα	2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1.5	01.01.2004
		Μέρα	3	01.01.2004

*ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003 (ΦΕΚ 1866/Β/03)*

Η συγκεκριμένη ΚΥΑ αναφέρει σαν όριο εκπομπής για το χρώμιο που ανιχνεύεται σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων τα οποία απορρίπτονται σε ποτάμια, τη μηνιαία τιμή 1 mg/l και την ημερήσια 2 mg/l, αλλά επιβάλλει να ακολουθείται ταυτόχρονα και το ανώτατο όριο των 50mg/l για το ολικό χρώμιο (αρ. 1 παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Όσον αφορά τις λίμνες το όριο είναι 0.6 mg/l και 1.2 mg/l σε περίοδο ενός μήνα ή μιας μέρας αντίστοιχα, και τα παράκτια ύδατα 1,5mg/l και

3mg/l αντίστοιχα. Η παρούσα ΚΥΑ δημιουργήθηκε ύστερα από τροποποίηση της Πράξης του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 που αναφέρθηκε προηγουμένως.

ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749/31.5.2010) «Καθορισμός Περιβαλλοντικών Προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού».

Στην συγκεκριμένη ΚΥΑ καθορίζονται τα όρια εκπομπών αποβλήτων τα οποία απορρίπτονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Αναφέρεται ότι η ανώτατη επιτρεπόμενη τιμή για το ολικό χρώμιο ισούται με 200μg/l, ενώ ειδικά για το εξασθενές τα 30μg/l. Τα όρια που ισχύουν για τα επιφανειακά ύδατα στη Λεκάνη Απορροής του Ασωπού, αναλύονται στο Παράρτημα Β της Απόφασης και επιγραμματικά αναφέρονται στον πίνακα.

ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β'/8.12.2010) «Καθορισμός Πρότυπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις»

Η συγκεκριμένη ΚΥΑ δημοσιεύτηκε την Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 1909, στις 8 Δεκεμβρίου 2010, Τεύχος Β'. Γενικευμένη η απόφαση της 20488/2010 αναφέρεται στα όρια συγκεντρώσεων για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα όλης της Ελλάδας και παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 5 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά για το χρώμιο

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Ολικό χρώμιο	μg/l	23 (<40 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	110
		42 (40-50 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	
Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)	μg/l	50 (>50 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	11
		3	

## 2.10. Μέθοδοι αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους ρυπαντές, λόγω του γεγονότος ότι είναι ιδιαίτερα τοξικός, και προκαλεί καρκινογενέσεις και μεταλλαξιογενέσεις. Το Cr(VI) όταν έρθει σε επαφή με το έδαφος και το νερό, χωρίς να έχει υποστεί επεξεργασία, μπορεί να προκαλέσει τεράστια προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία καθώς και στην ποιότητα του περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, σκόπιμη ήταν η ανάπτυξη μεθόδων οι οποίες θα αποσκοπούν στον περιορισμό της εξάπλωσης του συγκεκριμένου ρύπου και έτσι στην αποκατάσταση και απομάκρυνσή του από τους υπόγειους υδροφορείς, αλλά και τα βιομηχανικά λύματα. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, υπάρχει αρκετά μεγάλη εξειδίκευση όσον αφορά τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες εξυγίανσης των ρυπασμένων χώρων. Έτσι, μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τον τόπο-θέση εφαρμογής της μεθόδου αποκατάστασης, τον τρόπο διαχείρισης του ρυπασμένου εδάφους και τον τρόπο αντιμετώπισης του ρύπου.

Αρχικά, αν η επεξεργασία και ο περιορισμός του ρύπου εφαρμόζεται και επιτυγχάνεται επιτόπου στο πεδίο, η μέθοδος αναφέρεται ως *in situ*, ενώ αν για την απορρύπανση κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση του ρυπαντικού μέσου και στη συνέχεια, η επεξεργασία του μακριά από το πεδίο σε ειδικά κατασκευασμένες εγκαταστάσεις, η μέθοδος αναφέρεται ως *ex situ*. Ως ειδικές εγκαταστάσεις για *ex situ* μεθόδους θεωρούνται είτε κινητές μονάδες, οι οποίες μεταφέρονται και λειτουργούν δίπλα στους ρυπασμένους χώρους (*on site treatment*), είτε σταθερές βιομηχανικές μονάδες, οι οποίες μπορεί να είναι εγκατεστημένες ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις από τη ρυπασμένη περιοχή (*off site treatment*). Πιο συγκεκριμένα, όταν η ρύπανση επηρεάζει υπόγειους υδροφορείς, καταλληλότερη κρίνεται η μέθοδος άντλησης των υπόγειων ρυπασμένων νερών και απορρύπανσης των διαλυμένων ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους (*pump and treat*), η οποία θεωρείται ότι ανήκει στις *ex situ* μεθόδους επεξεργασίας. Όσον αφορά τις *in situ* τεχνικές επεξεργασίας, θεωρείται ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, αλλά και σε πορώδη διαπερατά εδάφη και οι περισσότερο ευρέως εφαρμοζόμενες σε ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο εδάφη είναι η χημική αναγωγή, η στερεοποίηση/σταθεροποίηση, η εδαφική έκπλυση (*soil flushing*), η

βιοαποκατάσταση (με τη χρήση μικροοργανισμών), η φυτοαποκατάσταση και η ηλεκτροαποκατάσταση. Αντίστοιχα, οι πιο γνωστές *ex situ* τεχνικές είναι οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης, καθώς και η ιοντοανταλλαγή.

Μια επιπλέον κατηγορία σύμφωνα με την οποία μπορούν να ταξινομηθούν οι μηχανισμοί αποκατάστασης ρυπασμένων με Cr(VI) χώρων είναι αν ακολουθούν φυσικοχημικές οδούς ή βιολογικές.

### **2.10.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας**

Η φυσική επεξεργασία αποσκοπεί στο διαχωρισμό των τοξικών συστατικών των ρύπων είτε με εφαρμογή μιας φυσικής διεργασίας ή με αλλαγή της φυσικής μορφής του ρυπασμένου εδάφους. Απεναντίας, η χημική επεξεργασία βασίζεται στην αλλαγή της γεωχημικής μορφολογίας των ρύπων ώστε να παράγουν μη τοξικά ή λιγότερο τοξικά προϊόντα. Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου, ο κυριότερος στόχος της αποκατάστασης των υπόγειων υδάτων είναι να αναχθεί το εξασθενές χρώμιο προς το λιγότερο τοξικό και περισσότερο σταθερό τρισθενές, το οποίο και σχηματίζει έναν πολύ μικρό αριθμό διαλυτών αλάτων, που επικάθονται ως ιζήματα. Έτσι, η επιτυχής απομάκρυνση του Cr(VI) εξαρτάται από τον σχηματισμό και την σταθερότητα των προαναφερόμενων αλάτων (Coutinho et al., 2010, Saha & Orvig, 2010). Οι πιο διαδεδομένες φυσικοχημικές τεχνικές επεξεργασίας είναι η ιοντοανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση, η ηλεκτροχημική διεργασία, η εξάτμιση, η εκχύλιση με διαλύτη, η αντίστροφη όσμωση, η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση, η διήθηση με μεμβράνες και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (Demirbas et al., 2004; Owlad et al., 2009).

#### **ΡΟΦΗΣΗ**

Η διαδικασία της ρόφησης (sorption) περιλαμβάνει δύο διαφορετικές διεργασίες, την προσρόφηση και την απορρόφηση.

Η προσρόφηση (adsorption) είναι μια φυσική ή/και χημική διεργασία με την οποία μια ουσία είναι δυνατόν να συσσωρευτεί σε μια διεπιφάνεια (interphase). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του ρευστού κοντά στη διεπιφάνεια που διαχωρίζει τις δύο φάσεις. Με τον όρο διεπιφάνεια, όσον αφορά στα προβλήματα ρύπανσης των υπόγειων εδαφών και υδάτων, εννοείται η διεπιφάνεια στερεού-

υγρού, στερεού-αερίου, υγρού-αερίου και υγρού-υγρού. Η ουσία που συσσωρεύεται καλείται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεή φάση στην επιφάνεια της οποίας πραγματοποιείται η προσρόφηση, προσροφητής (adsorbent). Στην περίπτωση περιβαλλοντικών προβλημάτων ρύπανσης σαν προσροφητές θεωρούνται το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υπόγειων υδάτων. Η συγκεκριμένη φυσικοχημική διεργασία επηρεάζει τις οδούς που θα ακολουθήσουν τα ρυπαντικά φορτία στο έδαφος και στο νερό, καθώς ασκεί μεταβολές στην κίνηση, την εξαέρωση και την βιολογική ή μη αποδόμηση (Dermatas et al., 2006). Όλα τα βιομηχανικά προσροφητικά υλικά διαθέτουν υψηλές ειδικές επιφάνειες (συνήθως μεγαλύτερες από 100 m<sup>2</sup>/g υλικού) και αυτό οφείλεται, είτε στο ότι τα σωματίδια του υλικού διαθέτουν πολλούς πόρους (υψηλό πορώδες), είτε στο ότι τα υλικά είναι παρασκευασμένα υπό τη μορφή συσσωμάτων πολύ μικρών σωματιδίων, δημιουργώντας έτσι πόρους ανάμεσα στα σωματίδια. Με την προσρόφηση μπορούν να δεσμευτούν βαρέα μέταλλα (Pb, Hg, Ag), ιχνοστοιχεία (As, Se), μέταλλα (Cr, Cu), χημικές ενώσεις (οργανικοί διαλύτες, κυανίδια), ιόντα (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Η προσρόφηση των μετάλλων γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικών δυνάμεων που δημιουργούνται μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών. Παράλληλα, υπάρχει η πιθανότητα προσρόφησης με καθίζηση του ιόντος μετάλλου ή κυανιδίων με τη μορφή αλάτων. Για παράδειγμα το Cr είναι δυνατόν να προσροφηθεί από το υδροξείδιο του σιδήρου και να καθιζάνει ως αδιάλυτη ένωση σιδήρου (Αραβαντινός Κ., 2016).

Αντίθετα, απορρόφηση (absorption) ονομάζεται η διεργασία με την οποία μια ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μια άλλη φάση. Έτσι, δεν θεωρείται επιφανειακό φαινόμενο, όπως είναι η προσρόφηση (Dermatas et al., 2005). Πιο συγκεκριμένα, συνίσταται στο διαχωρισμό συστατικών ενός αερίου μίγματος μέσω της μεταφοράς και της διάλυσής τους σε κατάλληλο υγρό, τον διαλύτη. Συχνά, η απορρόφηση εφαρμόζεται σε συνδυασμό με την αντίστροφη διεργασία, δηλαδή την εκρόφηση ενός αερίου που είναι διαλυμένο σε υγρό και τη μεταφορά του και πάλι στην αέρια φάση. Η διεργασία της απορρόφησης χρησιμοποιείται τόσο ως τμήμα παραγωγικών διαδικασιών όσο και ως αντιρρυπαντική τεχνολογία. Οι μέθοδοι διαχωρισμού απορρόφησης, είτε χημικές είτε φυσικές, χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες πετρελαίου και

φυσικού αερίου και χημικών για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τις ροές αερίου (M.R.M. Abu-Zahra, 2016). Παράδειγμα φυσικής, κατά κύριο λόγο, απορρόφησης αποτελεί η διάλυση αερίου διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε νερό. Στην περίπτωση που αντί για καθαρό νερό χρησιμοποιηθεί υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) τότε πραγματοποιείται χημική απορρόφηση με δέσμευση του CO<sub>2</sub> με τη μορφή ιόντων HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ή και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Τα αέρια τα οποία διαχωρίζονται με απορρόφηση στη βιομηχανία είναι συνήθως όξινα, όπως τα διοξείδια του άνθρακα και του θείου (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) και τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), με σημαντική εξαίρεση την απορρόφηση της αμμωνίας (NH<sub>3</sub>). Με απορρόφηση διαχωρίζονται επίσης ορισμένες οργανικές ενώσεις του θείου, που ονομάζονται μερκαπτάνες και είναι ιδιαίτερα δύσσομες (Astaria et al., 1983). Μια σημαντική εφαρμογή της απορρόφησης στην ενεργειακή βιομηχανία είναι η απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου, που παράγεται κατά την καύση στερεών καυσίμων, με δέσμευση του SO<sub>2</sub> σε διάλυμα υδρασβέστου. Η εφαρμογή αυτή έχει ιδιαίτερη περιβαλλοντική βαρύτητα, λόγω του γεγονότος ότι η απελευθέρωση SO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι υπεύθυνη για το καταστροφικό φαινόμενο της όξινης βροχής. Η απορρόφηση διαδραματίζει επίσης κεντρικό ρόλο στις αντλίες θερμότητας και στις τεχνολογίες ψύξης και κλιματισμού (Smith & Van Ness, 2004). Τέλος, η απορρόφηση ανιχνεύεται σε γεωφυσικά και βιολογικά φαινόμενα. Η απορρόφηση οξυγόνου από τις υδάτινες μάζες (ποταμοί, λίμνες, θάλασσες) είναι απαραίτητη για τη συντήρηση της υδρόβιας ζωής, ενώ η απορρόφηση οξυγόνου στο αίμα είναι βασική διεργασία για την αναπνοή των θηλαστικών (Fournier, 1999).

#### *ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ*

Με σκοπό την αποκατάσταση των ρυπασμένων με Cr(VI) εδαφών και υδάτων έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά φυσικά και συνθετικά υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι και οι ρητίνες, βιολογικά υλικά όπως για παράδειγμα η ενεργή βιομάζα, και βιομηχανικά απόβλητα όπως η ερυθρά ιλύς. Παρ' όλα αυτά, ο πιο διαδεδομένος προσροφητής για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι ο ενεργός άνθρακας (Mohan and Pittman, 2006). Ο ενεργός άνθρακας (AC) είναι ένα πορώδες υλικό, το οποίο έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας, 1000m<sup>2</sup>/g, ανεπτυγμένη εσωτερική μικροσκοπική δομή και ευρύ φάσμα επιφανειακών λειτουργικών ομάδων,



όπως καρβοξυλομάδες (Αργυροπούλου,2016). Στην μεγάλη ειδική του επιφάνεια οφείλεται η δυνατότητα κατακράτησης ουσιών από υγρές ή αέριες μάζες, και έτσι έχει καταστήσει τον ενεργό άνθρακα κατάλληλο για την χρήση του σε διεργασίες όπως είναι η αποχλωρίωση, η κατακράτηση βαρέων μετάλλων και οργανικών υλών του νερού, η επεξεργασία αερίων και λυμάτων. Είναι δυνατόν να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε υλικό χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα άνθρακα, αλλά συνήθως, η παραγωγή του γίνεται από απλές πρώτες ύλες όπως είναι ο ξυλάνθρακας (charcoal), ο ορυκτός άνθρακας (bituminous coal), και ο φλοιός της καρύδας. Η σύσταση, αλλά και η απόδοση που θα έχει το τελικό προϊόν εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε άνθρακα και είναι ανάλογη με αυτή. Παράλληλα, η ικανότητα ρόφησης εξαρτάται από το αρχικό προϊόν, καθώς και από την επεξεργασία που αυτό υφίσταται, σε συνδυασμό με τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των πόρων του (μέγεθος, δομή, εσωτερική επιφάνεια, πυκνότητα, σκληρότητα, ποσοστά υγρασίας) (Ισαρη, 2015; Cruz, 2012). Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα του ο ενεργός άνθρακας κατηγοριοποιείται σε σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC), σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), σε ινώδη ενεργό άνθρακα (ACF) και σε ύφασμα ενεργού άνθρακα (ACC). Έχουν καταγραφεί μέγιστες απομακρύνσεις χρωμίου για τους παραπάνω τύπους ενεργού άνθρακα, οι οποίες είναι PAC: 390mgCr[VI]/g σε pH=2, GAC: 53,19mgCr[VI]/g σε pH=2 και ACF: 40mgCr[VI]/g (Αργυροπούλου, 2016).

Όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω ενεργού άνθρακα, ακολουθεί δύο στάδια. Στο πρώτο επιτυγχάνεται η ηλεκτροστατική προσρόφηση στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, ενώ στο δεύτερο η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η προσρόφηση Cr(VI) σε ενεργό άνθρακα δεν είναι μια από τις διεργασίες απορρύπανσης των εδαφών και των υδάτων που προτιμάται, λόγω του γεγονότος ότι κρίνεται απαραίτητη η προεπεξεργασία με χημικά με σκοπό την μεταβολή και πτώση του pH.

#### *ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ*

Η ιοντοανταλλαγή έχει θεωρηθεί ότι είναι ένα είδος προσρόφησης, η οποία κατά κύριο λόγο προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό, για παράδειγμα το έδαφος και οφείλεται στη συγγένεια που είναι δυνατόν να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο.

Πιο συγκεκριμένα, στο υπέδαφος, η επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής, θεωρείται αυτή των φυσικών ορυκτών, όπως της αργίλου. Το φορτίο των υπεδάφινων επιφανειών εξαρτάται άμεσα από το pH, το οποίο καθορίζεται από το υπόγειο νερό και τον υφιστάμενο ρύπο. Σε χαμηλές τιμές pH, στις οποίες παρατηρείται περίσσεια σε υδρογονοκατιόντα ( $H^+$ ), οι επιφάνειες των φυσικών ορυκτών παρουσιάζουν θετικό φορτίο, ενώ αντίθετα, σε υψηλές τιμές pH, όπου εντοπίζεται περίσσεια υδροξειδίων ( $OH^-$ ), οι ορυκτές αυτές επιφάνειες έχουν αρνητικό φορτίο.

Βασικές παράμετροι της ιοντοανταλλαγής θεωρούνται οι παρακάτω :

- Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων, τα οποία δεσμεύονται από τις υπεδάφινες επιφάνειες. Αυτός επηρεάζεται άμεσα από το εύρος της ήδη υπάρχουσας ιοντοανταλλακτικής επιφάνειας, το οποίο και εκφράζεται χρησιμοποιώντας τον όρο « δυναμικό ιοντοανταλλαγής » (Cation Exchange Capacity – CEC).
- Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής.

Ως ιοντοανταλλαγή, χημικά, ορίζεται η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας στερεής (ιοντοανταλλάκτης) και μιας υγρής φάσης. Χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων, καθώς διαχωρίζει τα ιόντα από τα διαλύματα (Hubicki and Kolodynska, 2012). Θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, κατά την οποία οι δυο παραπάνω φάσεις που αναφέρθηκαν ανταλλάσσουν μεταξύ τους ιόντα, μέχρις ότου επιτευχθεί η ζητούμενη αποκατάσταση της ισορροπίας.

Τα μέσα ιοντοανταλλαγής, χαρακτηρίζονται από χημικώς προσδεμένες χημικές ομάδες στη δομή τους, οι οποίες είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένες και ονομάζονται ιοντογόνες (ionogenic groups). Αυτές οι ιοντογόνες ομάδες συνδέονται με ιόντα αντίθετου φορτίου, με απότερο σκοπό η στερεή φάση – ο ιοντοανταλλάκτης, να αποκτήσει ηλεκτρική ουδετερότητα, προτού έρθει σε επαφή με το διάλυμα. Τα ιόντα αυτά του αντίθετου φορτίου ονομάζονται αντι-ιόντα (counter anions), λόγω του γεγονότος ότι κατά την ιοντοανταλλαγή, υφίστανται αντικατάσταση από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα.

Η ιοντοανταλλαγή βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες και πολύ σημαντικές διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από τα ύδατα, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω, (Μήτρακας, 2001):

- Αποσκλήρυνση του νερού: είναι η διεργασία κατά την οποία απομακρύνονται τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  από το νερό. Τα συγκεκριμένα ιόντα δημιουργούν προβλήματα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, επειδή είναι υπεύθυνα για τις επικαθίσεις που προκύπτουν (χρήση ισχυρώς κατιονικών ρητινών).
- Απιονισμός του νερού: είναι η διεργασία πλήρους απομάκρυνσης όλων των διαλελυμένων ιόντων από το νερό (πρώτα χρήση ισχυρώς κατιονικής ρητίνης και στη συνέχεια ανιονικής).
- Απαλκαλίωση: είναι η διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων από το νερό (χρήση ισχυρώς ανιονικής ρητίνης σε κύκλο χλωρίου, είτε χρήση ασθενώς κατιονικής ρητίνης σε κύκλο υδρογόνου).
- Απομάκρυνση νιτρικών από το νερό,
- Ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης,
- Ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα κινηματογραφικής βιομηχανίας,
- Ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού,
- Ανάκτηση του  $\text{Cr}^{6+}$  από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, και τέλος,
- Απομάκρυνση  $\text{NH}_4^+$  από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας.

#### *ΔΙΗΘΗΣΗ ΜΕ MEMBRANES*

Οι μεμβράνες διήθησης έχουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, όπως το  $\text{Cr(VI)}$ . Πιο συγκεκριμένα, η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία των υδάτων, με σκοπό την απομάκρυνση διαλυτών ιόντων από το υδάτινο μέσο, μεταξύ των οποίων και τα  $\text{HCrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Βασίζεται στην ιδιότητα των ημιπερατών μεμβρανών να επιτρέπουν τη διέλευση μιας ουσίας μέσα από τους πόρους της και να εμποδίζουν παράλληλα τη διέλευση άλλων ουσιών που αρχικά αποτελούσαν ένα μίγμα (Λέκκας, 1996), για αυτό και θεωρείται τεχνική διαχωρισμού στη χημική και περιβαλλοντική μηχανική των υδάτων (Al-Mutaz and Al-Anezi, 2004). Η ροή του

νερού που περνάει μέσα από τις μεμβράνες εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη πίεση. Αρχικά, οι μεμβράνες κατηγοριοποιούνται σε ανόργανες, πολυμερικές και υγρές, με τις πρώτες να είναι κατασκευασμένες από κεραμικά υλικά ή ζεόλιθους. Οι ανόργανες χαρακτηρίζονται σαν τα πιο σημαντικά πορώδη υλικά, δεδομένου ότι έχουν υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα. Οι πολυμερικές έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό την υψηλή δυνατότητα ανάκτησης του διαλύτη έπειτα από το διαχωρισμό και τέλος, οι υγρές διακρίνονται για την υψηλή επιλεκτικότητα των ρύπων (Owlad et al., 2009). Επίσης, οι μεμβράνες ανάλογα το μέγεθος των πόρων τους κατηγοριοποιούνται σε μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης (ultrafiltration, UF), νανοδιήθησης (nanofiltration, NF) και αντίστροφης όσμωσης (reverse osmosis, RO) από το μεγαλύτερο μέγεθος στο μικρότερο. Οι τελευταίες είναι οι περισσότερο αποδοτικές, όμως απαιτούν πολύ υψηλή πίεση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, και έτσι οι πιο αποτελεσματικές κρίνονται οι μεμβράνες νανοδιήθησης, σύμφωνα με τους Guertin J et al., 2004.

#### *ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ*

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας θεωρούνται εναλλακτικές τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων. Βασίζονται είτε στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, στην οποία βρίσκονται ή διέρχονται τα λύματα, είτε στις χημικές μετατροπές που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα, είτε τέλος, στην κινητικότητα που εμφανίζουν τα διάφορα ιόντα όταν διέρχονται μέσα από κατάλληλες μεμβράνες με την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου της προαναφερόμενης κυψέλης.

Η πρώτη αναφορά χρήσης μια ηλεκτροχημικής μεθόδου επεξεργασίας νερού αναγράφεται το 1889 στο Ηνωμένο Βασίλειο, όμως δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω εκείνη την εποχή λόγω του μεγάλου ενεργειακού της κόστους. Παράλληλα, με την πάροδο των χρόνων αναφέρονται λίγες εφαρμογές ηλεκτροχημικών μεθόδων επεξεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα λόγω του γεγονότος ότι ένα βασικό χαρακτηριστικό τους είναι ο περιορισμένος χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων. Σήμερα, οι βιομηχανίες που έχουν καταφέρει να μετατρέψουν αυτές τις μεθόδους σε βιώσιμες είναι οι βιομηχανίες ανάκτησης μετάλλων, επεξεργασίας πόσιμου νερού

και επεξεργασίας αποβλήτων που παράγονται από βυρσοδεψεία, ηλεκτροεπικαλύψεις, και επεξεργασία υφασμάτων (Δεληγιώργης Α., 2007). Οι πιο διαδεδομένες ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας βαρέων μετάλλων είναι οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης και η ηλεκτροχημική καταβύθιση (Owlad et al., 2009), που επιτυγχάνουν την άμεση και επιλεκτική ανάκτηση των μετάλλων ως καθαρά μέταλλα ή κράματα (Barrera-Diaz et al., 2003).

Η τεχνολογία των μεμβρανών ηλεκτροδιάλυσης είναι μια χημική διεργασία με κινητήρια δύναμη ένα ηλεκτρικό δυναμικό, που χρησιμοποιείται για την απορρύπανση από Cr(VI). Πιο αναλυτικά, το υδατικό διάλυμα έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρικό πεδίο και τα κατιόντα τείνουν να κινηθούν προς την κάθοδο, σε αντίθεση με τα ανιόντα που κινούνται προς την άνοδο. Στη συνέχεια, οι παραπάνω μεμβράνες προκαλούν τη δημιουργία διαμερισμάτων τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων τους. Έτσι, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου, η οποία και αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με το pH.

Πιο συγκεκριμένα, για την επεξεργασία του εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται κυρίως η ηλεκτροχημική μέθοδος αναγωγής του, η οποία εξαρτάται από το pH του υδατικού διαλύματος, την ένταση της πυκνότητας του ρεύματος και το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το ηλεκτρόδιο. Επίσης, έχει αναφερθεί και η εφαρμογή της ηλεκτροδιάλυσης για την απομάκρυνση του εξασθενούς, αλλά και του τρισθενούς χρωμίου από βιομηχανικά λύματα (Γκέκας, 2002).

#### **ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ**

Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση (Σ/Σ, Solidification/Stabilization) είναι διεργασίες οι οποίες έχουν ως στόχο τη μείωση της κινητικότητας των ρύπων, μέσω εγκλωβισμού τους ή ακινητοποίησής τους με χημικό ή φυσικό τρόπο μέσα στο έδαφος. Χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και την σταθεροποίηση βιομηχανικής λύσης. Όμως, σήμερα χρησιμοποιούνται και στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων και ρυπασμένων εδαφών, λόγω βασικών αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν στη περιβαλλοντική νομοθεσία.

Σταθεροποίηση είναι η διεργασία εκείνη κατά την οποία χρησιμοποιούνται πρόσθετες ουσίες που έχουν ως στόχο να μειώσουν την τοξικότητα διάφορων ρύπων

μετατρέποντάς τους στην ελάχιστη, διαθέσιμη, ή μη τοξική μορφή τους. Πρέπει ουσιαστικά να θεωρηθεί ως η διεργασία η οποία μειώνει τον ρυθμό μετανάστευσης των ρύπων στο περιβάλλον σε αποδεκτές τιμές (La Grega et al., 2001). Όσον αφορά το χρώμιο, με τη προσθήκη των προαναφερόμενων ουσιών δημιουργούνται αδιάλυτες ενώσεις χρωμίου (La Grega et al., 2014),

Στερεοποίηση αντίθετα, είναι η διεργασία κατά την οποία χρησιμοποιούνται μέσα στερεοποίησης για την επίτευξη του εγκλωβισμού των ρυπασμένων εδαφών σε ένα στερεό σώμα υψηλής αντοχής. Τα υλικά αυτά που χρησιμοποιούνται, όπως για παράδειγμα το τσιμέντο, πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή και ταυτόχρονα μειωμένη διαπερατότητα (La Grega et al., 2001). Η στερεοποίηση δεν περιλαμβάνει απαραίτητα και τη χημική αντίδραση μεταξύ των ρύπων και των αντιδραστηρίων στερεοποίησης.

Η ανάμιξη των ρυπασμένων εδαφών με τα σταθεροποιητικά ή στερεοποιητικά μπορεί να γίνει *ex situ* ή *in situ* με τη χρήση κατάλληλου εξοπλισμού.

#### *ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ*

Η χημική αναγωγή είναι μια από τις πιο διαδεδομένες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Αναφέρεται στην *in situ* ή *ex situ* αβιοτική αναγωγή και πραγματοποιείται με τη χρήση δοτών ηλεκτρονίων, όπως το θείο (S), ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)) και ο στοιχειακός σίδηρος (Fe(O)), μέσω της προσθήκης θειούχων και σιδηρούχων αλάτων, αντίστοιχα (Barrera-Diaz et al., 2012). Συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο διαδοχικά στάδια με πρώτο την αναγωγή του Cr(VI) στο λιγότερο τοξικό Cr(III) με τη χρήση αναγωγικών μέσων, και δεύτερο την καταβύθιση του Cr(III) με τη μορφή υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου [Cr(OH)<sub>3</sub>] (Eckenfelder, 1989). Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μείωση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου, αλλά και η ταυτόχρονη απομάκρυνση του μετάλλου μέσω καταβύθισης. Για την επίτευξη αυτής της μεθόδου απαραίτητη κρίνεται η ρύθμιση του pH του διαλύματος μέσω της προσθήκης κάποιου οξέος ή αλκαλίου, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής επιφάνειας μεταξύ των ιόντων του Cr(VI) και των δοτών e<sup>-</sup>. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο στάδιο της μεθόδου

πραγματοποιείται σε πολύ όξινο περιβάλλον ( $\text{pH} < 3$ ), ενώ το δεύτερο σε αλκαλικό. Αντίθετα, η απευθείας χημική αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$ , εξαρτάται από τις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν, δηλαδή το  $\text{pH}$ , το είδος των πετρωμάτων, την αλκαλικότητα, τη διαπερατότητα, το βάθος του νερού, και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο νερό ή στο έδαφος.

Για τη χημική αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$  χρησιμοποιούνται ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες, όπως το  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  και η γλυκερόλη. Ωστόσο, μερικοί από αυτούς, όπως τα  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{SO}_2$ , παρουσιάζουν τοξικότητα από μόνοι τους και προκαλούν πρόσθετα περιβαλλοντικά προβλήματα, ενώ άλλα, όπως ο  $\text{Fe}^{2+}$  και η γλυκερόλη είναι αναποτελεσματικοί σε αλκαλικές συνθήκες (Xu Xiang – Rong et al., 2004).

Σύμφωνα με τους Chen et al. (2007), η χρήση αλάτων σιδήρου θεωρείται η πιο αποδοτική, με ποσοστά απομάκρυνσης  $>99.9\%$ , και για αυτόν το λόγο είναι και η πιο διαδεδομένη. Επίσης, σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η αναγωγή παίζει η επιφάνεια του σιδήρου, καθώς ο σίδηρος που βρίσκεται σε μορφή νανοσωματιδίων ωθεί την κινητική της αναγωγής να γίνει 21 φορές ταχύτερη. Το πιο σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες ιλύος που παράγονται, οι οποίες περιέχουν πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου. Η ιλύς απαιτεί κατά κύριο λόγο περαιτέρω επεξεργασία, η οποία κρίνεται μη οικονομικά συμφέρουσα, αλλά παράλληλα παρουσιάζει και προβλήματα ως προς το χειρισμό, τη μεταφορά και την τελική διάθεσή της (Barrera-Diaz et al., 2012).

#### *ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ*

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά λόγω των μεγάλων ποσοστών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ( $>99\%$ ) που επιτυγχάνουν, όμως δεν κρίνονται πάντα αποτελεσματικές, λόγω των σημαντικών μειονεκτημάτων που παρουσιάζονται παρακάτω.

- A. Το μεγάλο πάγιο και λειτουργικό κόστος.
- B. Την απαραίτητη προεπεξεργασία του αποβλήτου.

- C. Την μη επιθυμητή παραγωγή τοξικής ιλύος ή άλλων αποβλήτων τα οποία απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.
- D. Την ανάγκη για μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων.
- E. Τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις.
- F. Τις βέλτιστες αποδόσεις σε χαμηλά pH (pH~2) (Demir and Arisoy, 2007; Owlad et al., 2009; Barrera-Diaz et al., 2012).

Λόγω των παραπάνω προβλημάτων θεωρείται επιτακτική η ανάγκη επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο με άλλες μεθόδους, όπως οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης.

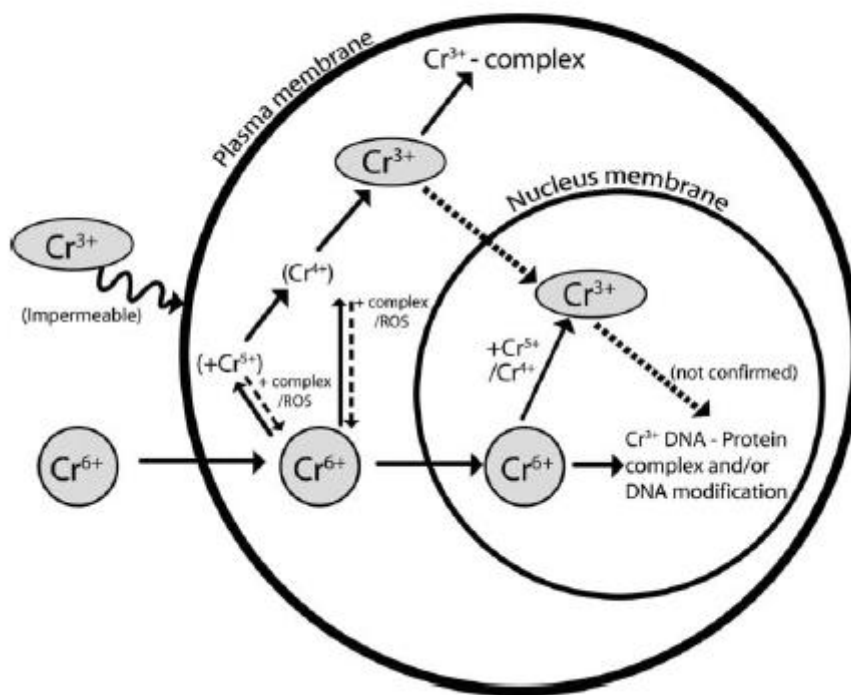
### **2.10.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας**

Η βιολογική αποκατάσταση ανήκει στις μη συμβατικές (εναλλακτικές) τεχνικές επεξεργασίας που εφαρμόζονται επιτόπου και στηρίζεται στη διάσπαση των οργανικών ουσιών με τη δράση μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) σε υδατικά συστήματα. Αν και οι μικροοργανισμοί αποτελούν λιγότερο από το 0.5% κατά βάρος της μάζας του εδάφους, έχουν πολύ σημαντική επίδραση στις ιδιότητες και τις διεργασίες του εδάφους (Tate, 2000). Αποτελεί μια αρκετά οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, η οποία δεν παράγει επικίνδυνα παραπροϊόντα και δίνει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της ρυπασμένης περιοχής μετά την αποκατάστασή της (Sinha R. Et al., 2009). Στόχος της βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι η μετατροπή των διαλυμένων και σωματιδιακών συστατικών σε αποδεκτά τελικά προϊόντα, μέσω της χρήσης αιωρούμενης ή προσκολλημένης βιομάζας ή συνδυασμού τους. Στην περίπτωση των ανόργανων ρύπων γίνεται μετατροπή τους σε σταθερή μη τοξική μορφή μέσω της βιολογικής δράσης, όπως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου απαιτείται η αναγωγή του από τους μικροοργανισμούς στη μη τοξική και θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του, το τρισθενές χρώμιο, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως.

Λόγω του γεγονότος ότι τα βαρέα μέταλλα δεν είναι δυνατόν να βιοαποδομηθούν, η επίτευξη της απομάκρυνσής τους γίνεται κυρίως με προσρόφηση και συμπλοκοποίηση στους μικροοργανισμούς, ή με αλλαγή του σθένους τους. Είναι πιθανό να υπάρχουν και μηχανισμοί οι οποίοι οδηγούν στο μετασχηματισμό και την



κατακρήμνιση των μετάλλων αυτών. Οι μικροοργανισμοί συνδέονται με τα μέταλλα και τα προσροφούν στην κυτταρική τους επιφάνεια (κυτταρική μεμβράνη), ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων των μετάλλων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών των μικροβίων. Κάποια μέταλλα μπορούν επίσης να συμπλοκοποιηθούν με καρβοξυλικές ομάδες που βρίσκονται στους πολυσακχαρίτες και άλλα πολυμερή των μικροβίων ή να προσροφηθούν από τις πρωτεΐνες των βιολογικών κυττάρων.



Σχήμα 2-3 : Σχηματική απεικόνιση της τοξικότητας του εξαθενούς χρωμίου ((California Environmental Protection Agency).

Στις βιολογικές διεργασίες έχει παρατηρηθεί απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων διαλυτών μετάλλων με ποσοστά που ποικίλλουν από 50-98 %, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, τη συγκέντρωση των στερεών στο βιολογικό αντιδραστήρα και το χρόνο παραμονής του συστήματος. Πολύ σημαντική παράμετρος είναι αυτή της επιλογής της κατάλληλης βιομάζας, λόγω του γεγονότος ότι στην περίπτωση τοξικών ουσιών και βαρέων μετάλλων δεν είναι όλοι οι μικροοργανισμοί ικανοί να επιβιώσουν και να επεξεργαστούν τον ζητούμενο ρύπο.

Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν διάφορες διεργασίες για να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III). Οι πιο βασικές από αυτές είναι η βιοσυσσώρευση, η βιορρόφηση και μικροβιακή αναγωγή (Sharma and Forster, 1993; Shen and Wang, 1993; Fude et al., 1994; Srinath et al., 2002).

Για τους περισσότερους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στα εδάφη, το Cr(VI) είναι πολύ τοξικό. Συγκεντρώσεις της τάξης των 10-12 ppm θεωρείται ότι εμποδίζουν την ανάπτυξη των περισσότερων βακτηρίων. Πολλοί μικροοργανισμοί, με σκοπό την επίτευξη της αντίστασής τους στην τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου, μπορούν και ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III). Η αναγωγή του χρωμίου επομένως πραγματοποιείται κυρίως σαν μηχανισμός αντίστασης του κυττάρου στην τοξικότητα και δεν μπορεί να γίνει σε μεγάλες προσφερόμενες συγκεντρώσεις.

Αρκετά είδη μικροοργανισμών που είναι ικανοί να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) έχουν απομονωθεί από διάφορες κατηγορίες υγρών αποβλήτων, όπως από υγρά βυρσοδειψίας, βιολογική λύ και σημεία εξάτμισης υγρών αποβλήτων από μεταλλουργικές διεργασίες. Πιο συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί αυτοί οι οποίοι μπορούν να μεταφέρουν το Cr(VI) διαμέσου της κυτταρικής τους μεμβράνης μπορεί να είναι ευκαρυωτικοί ή προκαρυωτικοί. Τα περισσότερα είδη πραγματοποιούν την αναγωγή κάτω από αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες, ενώ υπάρχουν και κάποια είδη που είναι δυνατόν να επιτυγχάνουν την αναγωγή τόσο κάτω από αερόβιες όσο και από αναερόβιες συνθήκες, στην περίπτωση που υπάρχει το επιθυμητό δυναμικό οξειδοαναγωγής (facultative anaerobics).

Τα είδη που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως ικανά να πραγματοποιήσουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι τα : *Escherichia coli* ATTC 33456, *Bacillus* sp., *Pseudomonas fluorescens* LB 300, *Pseudomonas anbigua* G-1, *Enterobacter cloacae*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Achromobacter*, *Desulfomamaculum*. Για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας κρίνεται απαραίτητη η παρουσία θρεπτικών ουσιών όπως είναι το άζωτο, το θείο, ο φώσφορος, όπως επίσης αναγκαία είναι η ρύθμιση του pH και της θερμοκρασίας στις κατάλληλες τιμές.

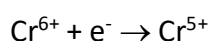
Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που πραγματοποιούν αναγωγή του Cr(VI) δρουν αποτελεσματικά στην ουδέτερη περιοχή με pH = 7 και σε θερμοκρασίες που

κυμαίνονται μεταξύ 22 – 50 °C (Coates et al., 1998). Γενικότερα η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια διεργασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα, το pH, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Οι μικροοργανισμοί συχνά χρειάζονται μια περίοδο εγκλιματισμού στις συνθήκες που έχουν δημιουργηθεί από την ύπαρξη του κάθε ρύπου, έτσι ώστε να αναπτύξουν ανθεκτικότητα. Η αναγωγή του Cr(VI) σε τέτοια συστήματα βασίζεται στη λήψη ηλεκτρονίων τα οποία απελευθερώνονται σε κάποιο στάδιο της διαδικασίας από τους δότες ηλεκτρονίων του συστήματος.

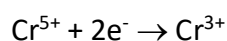
#### ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η μικροβιακή αναγωγή κατά κύριο λόγο καταλύεται από διαλυτά ένζυμα των εκάστοτε μικροοργανισμών, στην περίπτωση παρουσίας οξυγόνου (αερόβιες συνθήκες). Μετά από έρευνες έχουν προσδιοριστεί στα κύτταρα των *Pseudomonas putida MK1* και *Escherichia coli*, δύο διαλυτές αναγωγάσες, οι CgrR και YieF, αντίστοιχα. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, η αναγωγή πραγματοποιείται σε δυο ή κάποιες φορές και τρία στάδια με ενδιάμεσα ασταθή προϊόντα να είναι τα Cr(V) και Cr(IV). Δεν υπάρχουν σχετικές έρευνες για το αν η αναγωγή του Cr(V) σε Cr(IV) και του Cr(IV) σε Cr(III) πραγματοποιείται με τη βοήθεια συγκεκριμένου ενζύμου. Η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου, οι οποίες αξιοποιούν τα μόρια NADH, NADPH και τα ηλεκτρόνια του ενδογενούς μεταβολισμού, που θεωρούνται δότες ηλεκτρονίων. Για την επίτευξη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε πεντασθενές, δρα η αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με προσφορά ενός ηλεκτρονίου, μια αντίδραση που ακολουθείται από προσφορά δύο ηλεκτρονίων και αναγωγή σε Cr(III). Κάτω από αναερόβιες συνθήκες, με σκοπό την αναγωγή του Cr(VI) δρουν τόσο διαλυτά ένζυμα, όσο και ένζυμα της κυτταρικής μεμβράνης. Η αντίδραση της αναγωγής μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις :

- A. Το εξασθενές χρώμιο δέχεται ένα μόριο NADH και έτσι παράγεται πεντασθενές χρώμιο (ενδιάμεσο προϊόν):



B. Το πεντασθενές χρώμιο δέχεται δύο ηλεκτρόνια και σχηματίζει τρισθενές χρώμιο:



Πίνακας 6 : Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες συνθήκες (K.H.Cheng, Ji-Dong Gu, 2007)

---

Μικροοργανισμοί αερόβιας αναγωγής χρωμίου

---

*Pseudomonas aeruginosa*

*Alcaligenes eutrophus*

*Pseudomonas fluorescens*

*Pseudomonas synxantha*

*Bacillus spp.*

*Escherichia coli* ATCC 33456

*Shewanella alga*

*Pseudomonas maltophilia* O-2

*Bacillus megaterium* TKW3

---

#### ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

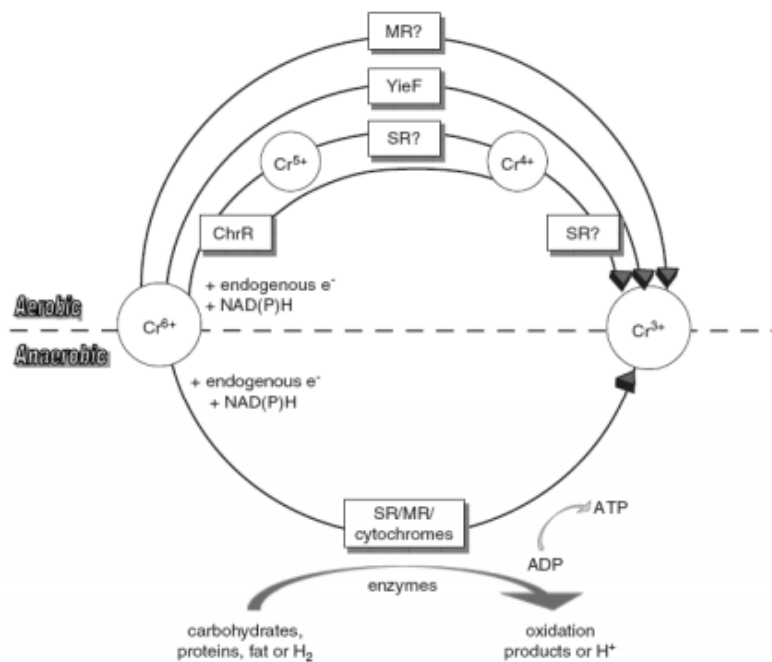
Σε αντίθεση με τις αναγωγάσεις του εξασθενούς χρωμίου που αναφέρθηκαν παραπάνω, για την πραγματοποίηση της αναγωγής κάτω από αναερόβιες συνθήκες αναγκαία κρίνεται η ύπαρξη ενός συστήματος μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των αναπνευστικών αλυσίδων. Μεσολαβούν δηλαδή τόσο διαλυτά ένζυμα, όσο και ένζυμα της κυτταρικής μεμβράνης. Η αναερόβια αναγωγή θεωρείται μια διεργασία η οποία θα μπορούσε να είναι πολύ αποτελεσματική για in situ βιοαποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο εδαφών και ιζημάτων, λόγω του γεγονότος ότι απαιτεί μόνο την τροφοδοσία θρεπτικών και τη ρύθμιση των περιβαλλοντικών συνθηκών, με σκοπό να ευνοηθεί η αντίδραση. Αντίστοιχα, κάτω από ανοξικές συνθήκες, οι φυσικοί μεταβολιτές για την αναερόβια αναγωγή, όπως το H<sub>2</sub>S, οι οποίοι παράγουν θειοαναγωγικά βακτήρια (Sulfate-Reducing Bacteria-SRB), θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικά χημικά μέσα για την πραγματοποίηση της αναγωγής. Απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) παίρνει τη θέση του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων στην

αλυσίδα αναπνοής για μια σειρά ηλεκτρονιοδοτών, όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λίπη, το υδρογόνο, το NAD(P)H και οι ενδογενείς δότες (K.H.Cheng, Ji-Dong Gu, 2007).

Πίνακας 7 : Μικροοργανισμοί με ικανότητα αναγωγής Cr(VI) υπό αναερόβιες συνθήκες (K.H.Cheng, Ji-Dong Gu, 2007).

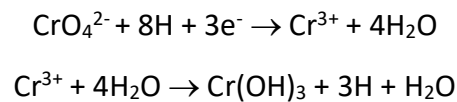
<i>Μικροοργανισμοί αναερόβιας αναγωγής χρωμίου</i>	
<i>Pseudomonas dechromaticans</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>Pseudomonas chromatophilia</i>	<i>Achromobacter eurydice</i>
<i>Aeromonas dechromatica</i>	<i>Micrococcus roseus</i>
<i>Bacillus cereus</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>
<i>Bacillus subtilis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

Τα μικροβιακά είδη που αναφέρθηκαν παραπάνω, δεν παρουσιάζουν την ίδια ανθεκτικότητα στις διάφορες συγκεντρώσεις Cr(VI), αλλά ούτε και την ίδια αναγωγική ικανότητα. Μερικά μπορούν να αναπτυχθούν αερόβια αλλά και αναερόβια, ενώ άλλα μπορούν να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και με αργούς ρυθμούς.



Σχήμα 2-4 : Μηχανισμός ενζυμικής αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες (άνω μέρος) και αναερόβιες (κάτω μέρος) συνθήκες (California Environmental Protection Agency).

Γενικά, η βιολογική αναγωγική αντίδραση που πραγματοποιείται και η μετέπειτα κατακρήμνιση του παραγόμενου Cr(III) με τη μορφή του Cr(OH)<sub>3</sub>, περιγράφεται ως εξής :



#### ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Η απόδοση ενός συστήματος που πραγματοποιεί την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) εξαρτάται από τους εξής παράγοντες :

- A. Ο ρυθμός ανάπτυξης και η δράση των μικροοργανισμών σχετίζεται άμεσα από τη θερμοκρασία. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες, κάτω από τις οποίες επιτυγχάνεται και ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης και δράσης θεωρείται ότι είναι μεταξύ 20 και 37 °C. Αντίθeta, οι μικροοργανισμοί αναχαιτίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 5-10 °C, αλλά δεν καταστρέφονται, ενώ σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή μεγαλύτερες των 60 °C καταστρέφονται.

- B. Το pH επιδρά στην χημεία των διαλυμένων μετάλλων, τη δραστικότητα των λειτουργικών ομάδων της βιομάζας, καθώς και την αναγωνιστικότητα μεταξύ των ιόντων των μετάλλων.
- C. Η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος.
- D. Η παρουσία άλλων ιόντων μετάλλων.
- E. Η συγκέντρωση της βιομάζας στο διάλυμα θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες αφού υψηλές συγκεντρώσεις έχουν σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Παρ' όλα αυτά, μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας οδηγεί σε μη οικονομικές συνθήκες.

#### *ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ*

Τα μακροστοιχεία από τα οποία αποτελούνται οι μικροοργανισμοί και τα οποία είναι απαραίτητα σε μεγάλες ποσότητες για την θρέψη τους είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το οξυγόνο, το υδρογόνο, ο φώσφορος, το θείο, το κάλιο και το μαγνήσιο. Ο άνθρακας είναι το στοιχείο που πρέπει να κατέχει την μεγαλύτερη ποσότητα για τη θρέψη των μικροοργανισμών, λόγω του γεγονότος ότι οι οργανικές ενώσεις του συμμετέχουν στη δομή των κυττάρων αλλά επίσης με την οξείδωσή τους παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται έτσι ώστε να παραμείνουν ζωντανοί. Στη συνέχεια, το άζωτο είναι απαραίτητο για τη σύνθεση των αμινοξέων, και αποτελεί συστατικό των νουκλεϊκών οξέων και κάποιων βιταμινών. Η μορφή του αζώτου που είναι ικανοί οι μικροοργανισμοί να χρησιμοποιήσουν είναι τα νικτρικά, τα νιτρώδη και τα αμμωνιακά άλατα ή το οργανικό άζωτο με τη μορφή αμινοξέων. Παράλληλα, το οξυγόνο οι μικροοργανισμοί το δεσμεύουν μέσω της αναπνοής τους, ενώ το υδρογόνο από το νερό και από τις οργανικές ενώσεις. Τέλος, το μαγνήσιο, που κατά κύριο εμφανίζεται με τη μορφή του θεικού μαγνησίου, έχει άμεση σχέση με τη δράση των ενζύμων, και κυριότερα εκείνων που συμμετέχουν στην αερόβια και αναερόβια αναπνοή.

Σύμφωνα με μελέτες, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται κάποιες βιταμίνες ή αυξητικούς παράγοντες, που δρουν σαν συνένζυμα ή αποτελούν μέρος συνένζυμων και είναι υπεύθυνες για την κατάλυση ειδικών αντιδράσεων. Μερικά παραδείγματα βιταμινών είναι η θειαμίνη, η βιοτίνη, η ριβοφλαβίνη, η ινοσιτόλη και το παρααμινοβενζοϊκό οξύ.

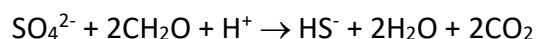
## ΘΕΙΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αερόβια και αναερόβια βιολογική αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών, οι οποίοι μπορεί να είναι βακτήρια, ζυμομύκητες και άλγη (Lovley, 1995). Δύο από τις μεγαλύτερες κατηγορίες μικροοργανισμών που μπορούν να επιτύχουν την έμμεση αναγωγή του Cr(VI) θεωρούνται τα θειοαναγωγικά και τα σιδηροαναγωγικά βακτήρια. Για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή χρησιμοποιούνται τα παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού κάτω από αναερόβιες συνθήκες, όπως το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) και ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)), αντίστοιχα (Sedlak and Chan, 1997). Οι Smillie et al. (1980) ανακάλυψαν ύστερα από μελέτες πάνω στα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB), ότι κατά τη διάρκεια της οξειδωσης που προκαλούσαν σε οργανικές ενώσεις, παράγονταν προϊόντα, όπως είναι το H<sub>2</sub>S. Αυτό έχει τη δυνατότητα να ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III), κάτω από τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες (κατάλληλο pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής), και στη συνέχεια να σχηματίζει ενώσεις όπως το Cr(OH)<sub>3</sub>, είτε θειούχες ενώσεις, οι οποίες έχουν την τάση να κατακρημνίζονται. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η έμμεση αναγωγή του χρωμίου από τα θειοαναγωγικά βακτήρια *Desulfovibrio vulgaris* και *Desulfomicrobium norvegicum*, και από τα σιδηροαναγωγικά *Cellulomonas flavigena* και *Schewanella alga*.

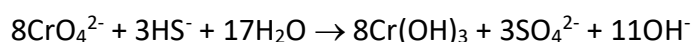
### Θειοαναγωγικά βακτήρια

Παρακάτω δίνονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από τα θειοαναγωγικά βακτήρια σε διαδοχικά στάδια (Viti and Giovanetti, 2007, Somasundaram et al., 2011):

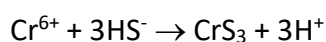
A. Αναγωγή των θειικών σε θειούχα :



B. Αναγωγή των χρωμικών ενώσεων από τα θειούχα :



C. Κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου με τη μορφή θειούχων ενώσεων :

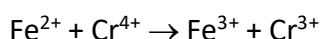
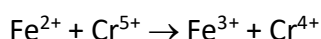
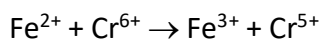




### *Σιδηροαναγωγικά βακτήρια*

Όσον αφορά τα σιδηροαναγωγικά βακτήρια, πρόκειται για μικροοργανισμούς που ανάγουν μέταλλα, όπως ο Fe(II), το Mn(VI) και το Cr(VI), μέσω των ενζύμων και των προϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια των μεταβολικών διεργασιών. Σύμφωνα με διάφορους ερευνητές, θεωρείται ότι διατηρούν την ενέργεια που παράγεται κατά τη διάρκεια της οξειδωσης απλών οργανικών οξέων και αλκοολών, υδρογόνου, αρωματικών ενώσεων και στη συνέχεια την αξιοποιούν για να επιτύχουν την αναγωγή των μετάλλων (Lovley, 1993). Πιο αναλυτικά, οι Nyman et al. (2002), μελέτησαν βακτήρια τα οποία είναι ικανά να ανάγουν ιόντα τρισθενούς σιδήρου [(Fe(III))] φυσικής προέλευσης σε δισθενή σίδηρο [Fe(II)]. Μετά την αναγωγή αυτή, ο Fe(II) αντιδρά χημικά με μέταλλα όπως το εξασθενές χρώμιο, και τελικά προκαλείται αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο, με τελικό στάδιο την κατακρήμνισή του με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί ο διαθέσιμος βιογενής Fe(II). Παράλληλα, ανακάλυψαν μικροοργανισμούς οι οποίοι είναι ικανοί να επιτύχουν άμεση αναγωγή του Cr(VI) με τη διαφορά ότι η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής είναι αισθητά μικρότερη και τα ποσοστά απομάκρυνσης όχι τόσο αποτελεσματικά συγκριτικά με την προαναφερόμενη έμμεση αναγωγή. Για την επίτευξη των παραπάνω αντιδράσεων απαραίτητη κρίνεται η ύπαρξη τροφής των μικροοργανισμών, δηλαδή πηγής οργανικού άνθρακα, όπως το γαλακτικό οξύ.

Σύμφωνα με μελέτες των Sedlak and Chan (1997), η αναγωγή του Cr(VI) μέσω της προσθήκης Fe(II), επιτυγχάνεται μέσω των τριών παρακάτω διαδοχικών αντιδράσεων, και εξαρτάται απολύτως από το pH και τη θερμοκρασία.



### **ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ**

Η βιοσυσσωρευση είναι μια διεργασία η οποία αποτελείται από τρεις επιμέρους φάσεις. Η πρώτη φάση αναφέρεται ως η γρήγορη φάση, κατά την οποία πραγματοποιείται φυσική προσρόφηση ή ιοντοανταλλαγή των ιόντων χρωμίου στην

κυτταρική μεμβράνη. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την ενεργή και μεταβολικά εξαρτώμενη μετακίνηση του χρωμίου εντός των μικροβιακών κυττάρων και η τρίτη την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) (Gadd, 1990; Donmez and Kocberber, 2005). Η βιοσυσσώρευση σχετίζεται με μια ποικιλία μηχανισμών που είναι ικανοί να τροποποιήσουν τη γενετική των κυττάρων και να προκαλέσουν αλλαγές στη μορφολογία και τη φυσιολογία τους. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν δείξει ότι μέσω της βιοσυσσώρευσης είναι δυνατή μια απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου της τάξης του 90% (Saxena et al., 2000; Shinath et al., 2002; Zouboulis et al., 2004). Πιο συγκεκριμένα, σε μια έρευνα τους οι B.Preetha, T.Viruthagiri (2006), μελετώντας το βακτήριο *Rhizopus arrhizus* ως προς την ικανότητά να βιοσυσσωρεύει Cr(VI), κατέγραψαν μέγιστη ικανότητα 93,84% κατακράτησης από απόβλητο με συγκέντρωση 25mgCr(VI)/L.

#### **ΒΙΟΡΡΟΦΗΣΗ/ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ**

Η βιορρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία ορισμένοι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να προσλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα, ενώ ταυτόχρονα μπορούν και διαθέτουν μηχανισμούς αδρανοποίησής τους, λόγω του γεγονότος ότι τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται για τη μεγάλη τοξικότητά τους. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται τόσο σε ζωντανά κύτταρα όσο και σε νεκρή βιομάζα γιατί είναι ανεξάρτητη από τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών (Vankar and Bajrai, 2007). Η βιοπροσρόφηση βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η σύζευξη, η ανταλλαγή ιόντων και η μικροκαθίζηση, λειτουργώντας συνεργικά ή ανεξάρτητα. Η διεργασία αυτή παρουσιάζει πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από τα λύματα (ανεξάρτητα της τοξικότητάς τους), ο σύντομος χρόνος λειτουργίας (~90min), και κυριότερα η μη παραγωγή δευτερογενών ενώσεων, οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές (Hu et al., 1996).

### 3. Πειραματικό πρωτόκολλο και μέθοδοι ανάλυσης

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο, οι μέθοδοι ανάλυσης, η διαδικασία και οι εργαστηριακές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων των στηλών, όσο και για αυτά των μικρόκοσμων, με στόχο την προσομοίωση της βιολογικής και φυσικοχημικής *in situ* απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Αναλύεται συγκεκριμένα ο κάθε πειραματικός κύκλος και οι μέθοδοι προσδιορισμού των διάφορων παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.

#### 3.1. Πειράματα στήλης

Τα πειράματα στήλης έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών. Χρησιμοποιήθηκαν δύο στήλες πληρωμένες με εδαφικό υλικό, οι οποίες τροφοδοτούνταν συνεχώς με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 1-2 mg/L. Το εδαφικό υλικό μετά την τοποθέτησή του στις στήλες εμβαπτίστηκε σε νερό γέωτρησης για 2 εβδομάδες με σκοπό τον εμπλουτισμό του με μικροοργανισμούς, και στη συνέχεια έγινε προσθήκη οργανικού φορτίου (τροφή). Το οργανικό αυτό φορτίο ήταν ένα μείγμα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO). Η προσθήκη τροφής, όπως και άλλων θρεπτικών συστατικών στο νερό ή στο έδαφος, είναι αρκετά συνηθισμένη διαδικασία, η οποία αποσκοπεί στην ενίσχυση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Έτσι, επιτυγχάνεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, το οποίο στη συνέχεια κατακρημνίζεται με τη μορφή υδροξειδίων.

Οι στήλες παρακολουθούνταν συχνά με δειγματοληψίες στην είσοδο και την έξοδο τους, και το βασικό στοιχείο μέτρησης και παρακολούθησης ήταν το εξασθενές χρώμιο. Παράλληλα με το Cr(VI) έγιναν, κατά διαστήματα, μετρήσεις άλλων στοιχείων και ενώσεων, όπως είναι το NO<sub>2</sub>-N, το NO<sub>3</sub>-N, το S<sup>2-</sup>, το SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ο Fe<sup>2+</sup>, τα VFAs, καθώς και το ολικό και διαλυτό COD. Για τον έλεγχο 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.

### **3.1.1. Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών**

Το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των στηλών προέρχεται από την περιοχή των Οινοφύτων από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (28-28.5m). Ύστερα από ξήρανση που υπέστη στους 40 °C, και του μετέπειτα θρυμματισμού του, ακολούθησε ο διαχωρισμός των κόκκων και τελικά για το σύστημα των στηλών χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα εδάφους με κοκκομετρικό μέγεθος <2mm. Η στήλη 1 πληρώθηκε με 649g εδάφους, ενώ η 2 με 670g. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό με μικροοργανισμούς, όπως και για την παρασκευή των διαλυμάτων τροφοδοσίας προέρχεται από γεώτρηση του Πολυτεχνείου.

### **3.1.2. Διαλύματα τροφοδοσίας**

#### Διάλυμα τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου

Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία των στηλών, παρασκευάστηκε από νερό γεώτρησης του Πολυτεχνείου και πρότυπα διαλύματα διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ), συγκέντρωσης 100mgCr(VI)/L και 200mgCr(VI)/L, και φυλασσόταν στους 4 °C.



Σχήμα 3-1 : Πρότυπο διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 200mg/L.

### Διαλύματα τροφοδοσίας οργανικού φορτίου

Κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, η οργανική τροφή έχει τον ρόλο του δότη ηλεκτρονίων, και έτσι μαζί με την δράση των μικροοργανισμών, επιτυγχάνεται η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πηγή οργανικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO). Η επιλογή των δύο αυτών οργανικών ενώσεων είναι πολύ στοχευμένη λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν και κυρίως της διαφορετικής τους διαθεσιμότητας στους μικροοργανισμούς. Πιο αναλυτικά, η μελάσα είναι μια ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία, που παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο σύστημα λόγω της διαλυτότητάς της. Αντίθετα, το EVO διασπάται πιο δύσκολα από τους μικροοργανισμούς, λόγω των λιπών που περιέχει. Το διάλυμα οργανικού φορτίου 200mg διαλελυμένης συμπυκνωμένης μελάσας και 800mg EVO παρασκευάστηκε σε 1L διηθημένου νερού γεώτρησης.

Πιο αναλυτικά οι πηγές οργανικού άνθρακα που χρησιμοποιούνται σαν τροφή για τους μικροοργανισμούς παρατίθενται παρακάτω.

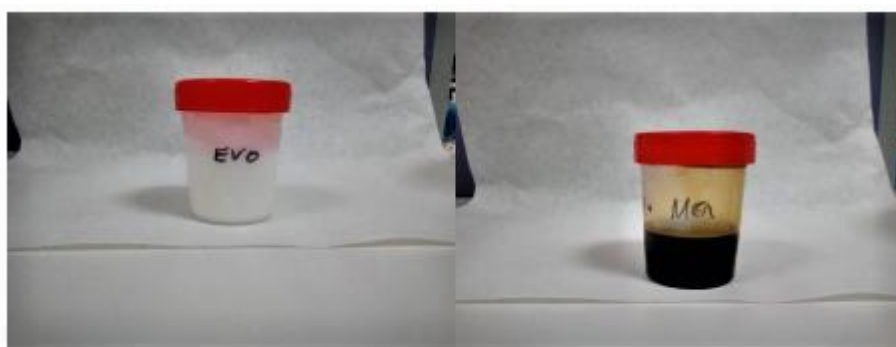
### Μελάσα

Η μελάσα είναι το κύριο παραπροϊόν που προκύπτει από την παραγωγή της ζάχαρης. Περιέχει όλα τα μη σάκχαρα των τεύτλων τα οποία δεν απομακρύνονται κατά τη διαδικασία καθαρισμού του χυμού, τα διαλυτά συστατικά που προστίθενται κατά την παραγωγή τη ζάχαρης και τα προϊόντα αποικοδόμησης που δημιουργούνται στα διάφορα στάδια παραγωγής. Είναι μια σκουρόχρωμη ουσία με υψηλό ιξώδες, που αποτελείται κυρίως από νερό, σάκχαρα σε ποσοστό 45-55% w/w (σακχαρόζη, φρουκτόζη, γλυκόζη), οργανικά οξέα, λιπίδια και ανόργανα συστατικά, όπως διάφορα ιχνοστοιχεία (σίδηρο, μαγγάνιο, μαγνήσιο, ασβέστιο), βιταμίνες και αυξητικές ουσίες (Olbrich, 1963). Τα θρεπτικά συστατικά που περιέχει είναι απαραίτητα για την διαδικασία της αναερόβιας ζύμωσης (Makkar and Cameotra, 1997). Λόγω του γεγονότος ότι είναι μια αρκετά οικονομική τροφή για τους μικροοργανισμούς, εύκολα βιοδιασπάσιμη, αλλά και φιλική προς το περιβάλλον,

είναι κατάλληλη για χρήση σε in situ αποκαταστάσεις ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα (όπως το εξασθενές χρώμιο) και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες χώρων.

### EVO

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



Σχήμα 3-2 : Διαλύματα μελάσας και γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου (EVO)

#### **3.1.3. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων**

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν δύο (πανομοιότυπες) στήλες, κατασκευασμένες από plexiglass, οι οποίες πληρώθηκαν με εδαφικό υλικό, από την περιοχή των Οινοφύτων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Η εσωτερική διάμετρος της κάθε στήλης ήταν ίση με 5cm και το ύψος της ίσο με 30cm (Πίνακας 8). Τα διαλύματα τροφοδοσίας του εξασθενούς χρωμίου διατηρούνταν σε δοχεία, όγκου 5L, και με σκοπό την διατήρηση των απαραίτητων αναερόβιων συνθηκών γινόταν χρήση αέριου αζώτου. Τα δοχεία συνδέονταν με τις στήλες μέσω περιστατικής αντλίας (τύπου ShenchenLabM6). Με στόχο την προσομοίωση της ροής στον υδροφόρο ορίζοντα και με τη βοήθεια της αντλίας, κάθε στήλη τροφοδοτούνταν με ανοδική ροή με το διάλυμα του Cr(VI) και η εκροή επανακυκλοφορούσαν στο δοχείο. Η παροχή ήταν με 1L/day, με αποτέλεσμα η μέση ταχύτητα ροής προέκυψε να είναι περίπου 0,85m/day. Οι στήλες παρέμεναν κορεσμένες με νερό καθ'όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, έτσι ώστε να μην παρεμβάλλεται αέρας μεταξύ των πόρων του εδάφους. Σε κάθε σύστημα στήλης,

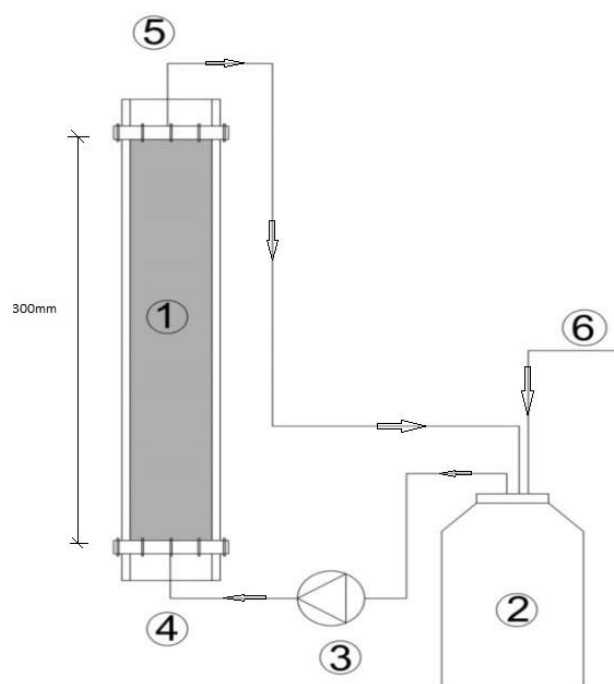
υπήρχαν δύο σημεία δειγματοληψίας για τον έλεγχο των συνθηκών του συστήματος, με το πρώτο να είναι η είσοδος της κάθε στήλης και το δεύτερο η έξοδος. Στον (Πίνακα 8) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των στηλών, ενώ στα (Σχήματα 3.3 και 3.4) η εργαστηριακή διάταξη.

Πίνακας 8 : Χαρακτηριστικά στηλών

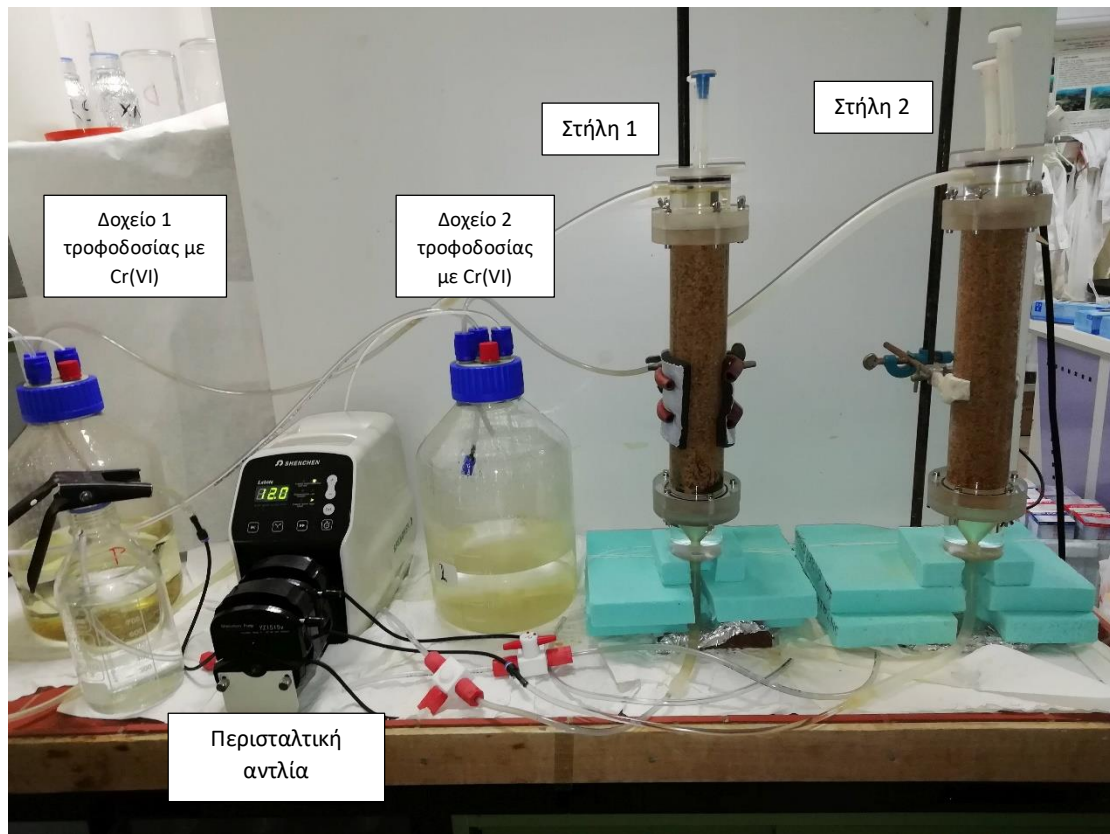
Χαρακτηριστικά	Μονάδες Μέτρησης	Στήλη 1	Στήλη 2
Βάρος εδάφους (M)	gr	649	670
Εσωτερική διάμετρος στήλης (d)	cm	5	5
Ύψος στήλης (L)	cm	30	30
Bed Volume (BV)	cm <sup>3</sup>	589	589
Πυκνότητα σωματιδίων ( $\rho_p$ )	g/cm <sup>3</sup>	2.55	2.55
Φαινόμενη ξηρή πυκνότητα ( $\rho_b$ )	g/cm <sup>3</sup>	1.102	1.137
Πορώδες ( $\theta$ )		0.568	0.554
Όγκος πόρων ( $V_{pv}$ )	cm <sup>3</sup>	334.54	326.3
Παροχή (Q)	mL/min	0.7	0.7

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

\*Το πορώδες υπολογίστηκε από την εξίσωση  $\theta = 1 - \rho_b/\rho_p$



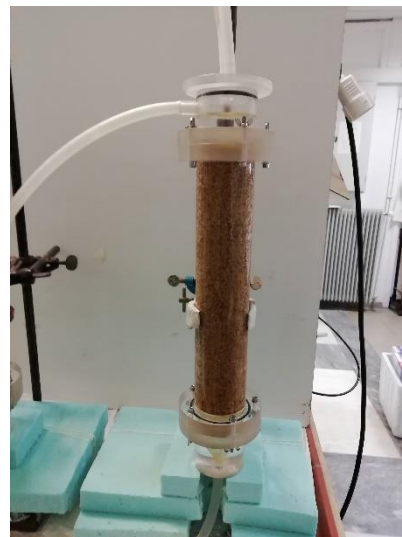
Σχήμα 3-3 : Εργαστηριακή διάταξη στήλης : (1) Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό, (2) Δοχείο διαλύματος Cr(VI), (3) Περισταλτική αντλία, (4) Είσοδος στήλης, (5) Έξοδος στήλης, (6) Αέριο άζωτο.



Σχήμα 3-4: Εργαστηριακή διάταξη στήλης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας



Σχήμα 3-5 : Δοχείο διαλύματος Cr(VI)



Σχήμα 3-6 : Στήλη πληρωμένη με εδαφικό υλικό



### **3.1.4. Πειραματικό πρωτόκολλο**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η βιοτική αναγωγή του Cr(VI) χωρίς και με την προσθήκη πηγής οργανικού άνθρακα. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στήθηκαν δύο πανομοιότυπες στήλες στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ. Η προετοιμασία και το ξεκίνημα των πειραμάτων με στήλες έγιναν με τον ίδιο τρόπο. Παρακάτω αναλύονται η εκκίνηση των στηλών, καθώς και οι πειραματικοί κύκλοι που πραγματοποιήθηκαν.

#### **Εκκίνηση στηλών**

Η εκκίνηση των στηλών ξεκίνησε με την εμβάπτιση τους σε νερό γεώτρησης, για 14 ημέρες, ενώ οι στήλες ήταν κλειστές, χωρίς να έρχονται εξ ολοκλήρου σε επαφή με τον αέρα. Το νερό ήταν εμπλουτισμένο με μικροοργανισμούς και δεν περιείχε εξασθενές χρωμίο. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε ο εμπλουτισμός του εδαφικού υλικού με γηγενείς μικροοργανισμούς, οι οποίοι είχαν αναπτυχθεί με φυσικό τρόπο στον υπόγειο υδροφόρο, με στόχο την βιολογική *in situ* απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

#### **Πειραματικό πρωτόκολλο στηλών**

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 2 πειραματικοί κύκλοι με στόχο την διερεύνηση της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Τα πειράματα των στηλών διεξήχθησαν σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου.

#### *Πειραματικός κύκλος A-control*

Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, οι στήλες, μετά την εμβάπτιση με νερό γεώτρησης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τροφοδοτήθηκαν για 2 εβδομάδες με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης περίπου ίσης με 1mg/L και αρχικού όγκου περίπου 4L. Σκοπός του συγκεκριμένου κύκλου, ήταν να εξεταστεί η φυσική ικανότητα του εδάφους και των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI), χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, προσομοιώνοντας δηλαδή τις συνθήκες που θα επικρατούσαν σε έναν υδροφορέα.

### Πειραματικός κύκλος Β-Προσθήκη οργανικού φορτίου

Κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω βιολογικής αναγωγής. Αρχικά, απομακρύνθηκε όλο το διαλυμένο οξυγόνο με τη βοήθεια αέριου αζώτου, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία των στηλών για 2 ημέρες με διάλυμα οργανικού φορτίου, το οποίο ήταν ένα μίγμα μελάσας και EVO διαλυμένα σε 1L διηθημένου νερού γεώτρησης. Έπειτα, ξεκίνησε η ανακυκλοφορία του διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 1mg/L και αρχικού όγκου περίπου 4L. Όταν η συγκέντρωση στο δοχείο ανακυκλοφορίας έφτανε να είναι μικρότερη από 0,1mg/L, γινόταν εκ νέου προσθήκη διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1mg/L. Η ανακυκλοφορία του χρωμίου συνεχίστηκε έως ότου μειώθηκε δραστικά η δυνατότητα αναγωγής του από τις δύο στήλες.

### Δοκιμή διαπερατότητας εδάφους

Στα πλαίσια των εργαστηριακών διαδικασιών, διενεργήθηκαν και δοκιμές διαπερατότητας, με σκοπό την εκτίμηση του συντελεστή διαπερατότητας (k) του εδάφους των δύο στηλών. Οι συγκεκριμένες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην αρχή και στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου, με σκοπό να μελετηθεί τυχόν αλλαγή στην υδραυλική αγωγιμότητα του εδαφικού υλικού, λόγω ανάπτυξης της βιομάζας, της προσθήκης αναγωγικών μέσων και της συγκράτησης του τρισθενούς χρωμίου στους πόρους του εδάφους.

Η δοκιμή διαπερατότητας του εδάφους υλοποιήθηκε μέσω της μέτρησης της διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για χονδρόκοκκα διαπερατά εδάφη (άμμος, χαλίκια) με ενδιάμεσες και χαμηλές τιμές διαπερατότητας. Η συγκεκριμένη δοκιμή περιλαμβάνει τη ροή νερού μέσα από το εδαφικό υλικό, το οποίο είναι συνδεδεμένο με μια στήλη νερού που παρέχει την απαιτούμενη διαφορά υδραυλικού φορτίου. Κατά την έναρξη της διαδικασίας, πραγματοποιείται πλήρωση και κορεσμός του εδάφους με νερό και ταυτόχρονη πλήρωση της στήλης νερού μέχρι την απαιτούμενη στάθμη, η οποία παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής με τη βοήθεια αντλίας. Η δοκιμή ξεκινάει όταν αφήνεται το νερό να διαπεράσει τη στήλη και συγκεκριμένος όγκος νερού συλλέγεται σε δεδομένο χρονικό διάστημα.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της δοκιμής διαπερατότητας, η υδραυλική αγωγιμότητα του εδαφικού υλικού υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$k = \frac{V * L}{A * \Delta H * t}$$

Όπου :

k : συντελεστής διαπερατότητας / υδραυλική αγωγιμότητα (cm/s)

V : συλλεγόμενος όγκος νερού (mL)

ΔH : διαφορά υδραυλικού φορτίου (cm)

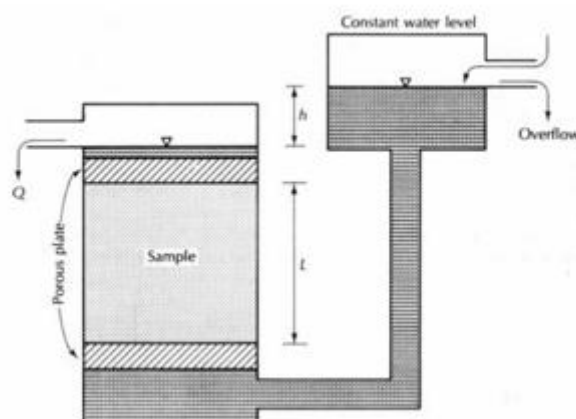
L : ύψος εδαφικού υλικού (cm)

t : απαιτούμενος χρόνος για τη συλλογή όγκου V (s)

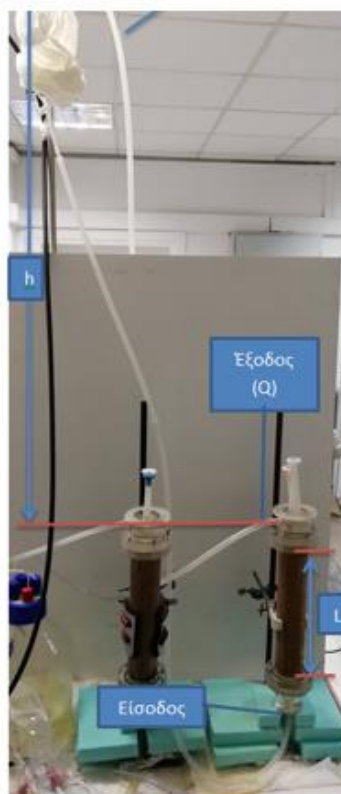
A : κάθετη επιφάνεια (cm<sup>2</sup>)

Στην συγκεκριμένη μελέτη η δοκιμή διαπερατότητας υλοποιήθηκε σε εδαφικό δείγμα με κάθετη επιφάνεια  $A = 19,63 \text{ cm}^2$  , ύψος  $L = 30 \text{ cm}$  και διαφορά υδραυλικού φορτίου  $\Delta H = 104,5 \text{ cm}$  (με φαινόμενη ξηρή πυκνότητα ίση με  $2,55 \text{ g/cm}^3$ ).

Στα σχήματα 3.7, και 3.8 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη της δοκιμής διαπερατότητας.



Σχήμα 3-7 : Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου



Σχήμα 3-8 : Πειραματική διάταξη δοκιμής διαπερατότητας σταθερού υδραυλικού φορτίου στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

#### *Δοκιμή ιχνηθέτησης (Tracer test)*

Tracer tests πραγματοποιήθηκαν μετά το πέρας της δοκιμής διαπερατότητας στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου και στις δύο στήλες, για να διαπιστωθεί αν υπάρχουν διαφορές στη ροή. Με σκοπό την επίτευξη των tracer tests χρησιμοποιήθηκαν ιχνηθέτες, δηλαδή ουσίες οι οποίες μεταφέρονται από το νερό και μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τη διεύθυνση ροής του νερού, την ταχύτητα ροής του, καθώς και πληροφορίες σχετικά με πιθανούς ρυπαντές που μεταφέρονται από το νερό. Επίσης, οι ιχνηθέτες μπορούν να βοηθήσουν στον καθορισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας και του πορώδους του υδροφορέα, αλλά και της διασποράς μιας πιθανής ρυπαντικής ουσίας. Ο ιδανικός ιχνηθέτης είναι μη τοξικός, οικονομικά συμφέρον, χημικά σταθερός, δεν αντιδράει χημικά με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και δεν προσροφάται, δεν αλλάζει τη φυσική κατεύθυνση ροής του νερού και δεν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε αυτό (Davis et al., 1980). Ένας ιδανικός ιχνηθέτης που παρουσιάζει όλα τα παραπάνω θεωρείται ότι είναι το χλωριούχο νάτριο ( $\text{NaCl}$ ), το οποίο όταν διαλυθεί στο νερό,

ιοντίζεται πλήρως σε ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ , αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα του νερού. Για τους παραπάνω λόγους χρησιμοποιήθηκε και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, και κατά τη διάρκεια των tracer tests έγινε προσδιορισμός της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{Cl}^-$ . Έτσι, για την επίτευξη των πειραμάτων αυτών παρασκευάστηκε διάλυμα  $\text{NaCl}$ , διαλύοντας 3g  $\text{NaCl}$  σε 1L απιονισμένο νερό. Οι στήλες τροφοδοτούνταν για περίπου 12 ώρες με το συγκεκριμένο διάλυμα και η εκροή συλλεγόταν σε ξεχωριστό δοχείο ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τον έλεγχο των παραμέτρων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

### **3.2. Πειράματα μικρόκοσμων**

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μικρόκοσμου με στόχο τη μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου υπό υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων. Για την επίτευξη των πειραμάτων απαραίτητη ήταν η ύπαρξη κατάλληλης βιοκοινότητας, με την ικανότητα της αναγωγής του  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$ . Έτσι παρασκευάστηκε μια αναερόβια μητρική καλλιέργεια που τροφοδοτούνταν με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου, με δότη ηλεκτρονίων (βουτυρικό οξύ) και θειικά ιόντα. Παρακάτω περιγράφεται η δημιουργία και η τροφοδοσία της μητρικής αυτής καλλιέργειας, καθώς και η παρασκευή των batch πειραμάτων. Στη συνέχεια, για την πραγματοποίηση των batch πειραμάτων, έγινε ισομερισμός του εδαφικού υλικού και του νερού που περιείχε η μητρική καλλιέργεια σε γυάλινους αντιδραστήρες (serum bottles) συνολικού όγκου 160mL. Οι αντιδραστήρες σφραγίστηκαν αεροστεγώς και η απομάκρυνση (purging) του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου αζώτου ( $\text{N}_2$ ).

#### **3.2.1. Περιγραφή δημιουργίας και ανάπτυξης μητρικών καλλιεργειών**

Με σκοπό την επίτευξη των πειραμάτων των μικρόκοσμων, αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας μια μητρική καλλιέργεια με υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων (400 mg/L). Η μητρική αυτή καλλιέργεια κατασκευάστηκε σε μπουκάλια serum χωρητικότητας 2 L από εδαφικό υλικό και νερό γέωτρησης σε αναλογία στερεής/υγρής φάσης 1:4, καθώς και με ενεργό ιλύ από

αναερόβιο πιλοτικό αντιδραστήρα από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) Μεταμόρφωσης. Η συντήρηση και ανάπτυξη των μικροοργανισμών έγινε με τη χρήση αναερόβιου μέσου ανάπτυξης (Reduced Anaerobic Mineral Medium; RAMM), που παρασκευάστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε από τους Tandoi et al. (1995) και τα συστατικά του φαίνονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9 : Αναερόβιο θρεπτικό μέσο (RAMM)

Συστατικά	Μονάδα Μέτρησης	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό	mL	2000
MgCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Mg	200
CaCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Mg	100
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Mg	800
NH <sub>4</sub> Cl	Mg	1000
Διάλυμα μετάλλων	mL	20
Διάλυμα 8% w/v NaHCO <sub>3</sub>	mL	50
Διάλυμα 5% w/v Na <sub>2</sub> S * 9H <sub>2</sub> O	mL	10
Διάλυμα 0.1% w/v resazurin	μL	200

Παράλληλα, τροφοδοτήθηκαν με απαραίτητες θρεπτικές ουσίες και πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Προστέθηκαν θειικά ιόντα που χρησίμευαν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων και βουτυρικό οξύ (πηγή άνθρακα) ως δότης ηλεκτρονίων, για την πραγματοποίηση στοχευμένων αναγωγικών διεργασιών και κατ' επέκταση την απόκτηση ενέργειας για το μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Οι καλλιέργειες διατηρούνταν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στους 24±2°C, υπό σκιά και τροφοδοτούνταν κάθε βδομάδα με Cr(VI) συγκέντρωσης 0,5mg/L, με RAMM και με τα υλικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Επίσης, μετά την κάθε τροφοδοσία, πραγματοποιούνταν απομάκρυνση οξυγόνου με τη διοχέτευση αέριου αζώτου (N<sub>2</sub>) για 30min στα συστήματα. Τα δοχεία στα οποία αναπτύχθηκαν οι καλλιέργειες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με πώματα βουτυλενίου για την αποφυγή εισροής οξυγόνου.

Πίνακας 10 : Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας μητρικών καλλιεργειών.

	Μονάδα Μέτρησης	
$C_{\text{sulfate}}$	mg/L	400
$V_{\text{υγρής φάσης}}$	mL	1600
$V_{\text{RAMM}}$	mL	249
$V_{\text{S-T}}$	μL	235
$V_{\text{vit}}$	μL	2350
$V_{\text{YE}}$	μL	81
$V_{\text{TCE}}$	μL	72.5
$V_{\text{but}}$	μL	45

Το διάλυμα μετάλλων παρασκευαζόταν χρησιμοποιώντας ένα παραλλαγμένο πρωτόκολλο του Zeikus J. (1977) (Tandoi et al., 1995), ενώ το διάλυμα βιταμινών (Vitaminus solution) εγχεόταν απευθείας στις μητρικές καλλιέργειες, σύμφωνα με τους Balch et al., (1979) με μικρές τροποποιήσεις (Παναγιωτάκης, 2010). Τα συστατικά των διαλυμάτων μετάλλων, βιταμινών και σεληνίου-βολφραμίου φαίνονται στους Πίνακες 11 και 12 αντιστοίχως.

Πίνακας 11 : Διάλυμα ιχνοστοιχείων μετάλλων (Trace metal solution; Tandoi et al., 1995).

Συστατικά	Μονάδα Μέτρησης	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό	mL	1000
Nitrilotriacetic acid	Mg	4500
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg	556
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mg	86
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mg	170
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg	210
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Mg	19
$\text{NiCl}_2$	Mg	20
$\text{NaMoO}_4$	Mg	10
Διάλυμα 10M KOH		
Νιτριλοτριοξικό οξύ (NTA); Ρύθμιση pH στο 7 με την προσθήκη διαλύματος 10M KOH		

Πίνακας 12 : Διάλυμα βιταμινών (Vitamins solution; Παναγιωτάκης, 2010)

Συστατικά	Μονάδα Μέτρησης	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό	mL	1000
Υδροχλωρική θειαμίνη B1	Mg	50
Ριβοφλαβίνη B2	Mg	50
Νικοτινικό οξύ B3	Mg	50
DL-παντοθενικό ασβέστιο B5	Mg	50
Υδροχλωρική πυριδοξίνη B6	Mg	100
Βιοτίνη B7	Mg	20
Φολικό οξύ B9	Mg	20
ρ-αμινοβενζοϊκό οξύ B10	Mg	50
Κυανοκοβαλαμίνη B12	Mg	5

Πίνακας 13 : Διάλυμα σεληνίου-βολφραμίου (Widdel F., 1988).

Συστατικά	Μονάδα Μέτρησης	Ποσότητα
Απιονισμένο νερό	mL	1000
NaOH	Mg	4000
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> * 5H <sub>2</sub> O	Mg	6
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O	Mg	8

Συνοπτικά, η διαδικασία τροφοδοσίας είχε ως εξής:

Αρχικά γινόταν δειγματοληψία από την υγρή φάση, χωρίς διήθηση, με σκοπό τη μέτρηση των θειούχων, ενώ στη συνέχεια με διήθηση για την ανάλυση των θειικών και του εξασθενούς χρωμίου. Ύστερα, απομακρυνόταν από τη μητρική ποσότητα ίση με αυτήν, έτσι ώστε μαζί με τις προηγούμενες δειγματοληψίες να έχουν αφαιρεθεί 249mL υγρής φάσης και αναπλήρωσή της με 249mL RAMM, και των κατάλληλων ποσοτήτων από τα υλικά που αναφέρονται στον παραπάνω Πίνακα 10. Τέλος, πραγματοποιούνταν έγχυση με αέριο άζωτο για τη διατήρηση των αναερόβιων συνθηκών. Ο χρόνος παραμονής στερεών της μητρικής καλλιέργειας ορίστηκε στις 45 ημέρες και συντηρήθηκε με αυτόν τον τρόπο για 152 ημέρες.

Ο βασικότερος λόγος που ακολουθήθηκε όλη η παραπάνω διαδικασία ήταν ο εγκλιματισμός των μικροοργανισμών που αναπτύχθηκαν στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και θειικών ιόντων, έτσι ώστε στη συνέχεια, να πραγματοποιηθούν batch πειράματα.



### 3.2.2. Περιγραφή παρασκευής πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch)

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 περιέκτες (serum bottles) συνολικού όγκου 160mL, οι οποίοι περιείχαν έδαφος και νερό από τη παραπάνω μητρική καλλιέργεια, σε αναλογία στερεής/υγρής φάσης 1:4. Η βιοκοινότητα αυτή είχε, λοιπόν, την ικανότητα να ανάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, ενώ ήταν εγκλιματισμένη με μια συγκεκριμένη συγκέντρωση θειικών ιόντων (400mg/L).

Στόχος των πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της επίδρασης : α) της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων, β) του είδους και της ποσότητας του δότη ηλεκτρονίων και των φυσικών αναγωγικών μέσων στην επίδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν οι εξής :

- 1) Προσρόφηση του εδάφους (control) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και αποστειρωμένο έδαφος.
- 2) Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο (control) : χρησιμοποιήθηκε ένας (1) περιέκτης, ο οποίος είχε πληρωθεί με νερό και έδαφος από τη μητρική.
- 3) Χημική αναγωγή με FeS : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, που είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και αποστειρωμένο έδαφος και έγινε προσθήκη θειούχου σιδήρου (FeS).
- 4) Χημική αναγωγή με διάλυμα  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, που είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και αποστειρωμένο έδαφος και διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ).
- 5) Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Μελάσα) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, στους οποίους προστέθηκε μελάσα, και ένας (1) στον οποίο προστέθηκε μελάσα και δεν γινόταν προσθήκη θειικών ( $Na_2SO_4$ ) κατά την τροφοδοσία, με στόχο να εξεταστεί εάν η μείωση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων επηρεάζει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.
- 6) Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (EVO) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, στους οποίους προστέθηκε EVO.

- 7) Ταυτόχρονη βιολογική και χημική αναγωγή με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Μελάσα + FeS) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, στους οποίους προστέθηκε μελάσα και θειούχος σίδηρος (FeS), και ένας (1) περιέκτης που προστέθηκε μελάσα, θειούχος σίδηρος και δεν γινόταν προσθήκη θειικών ιόντων κατά την τροφοδοσία.
- 8) Ταυτόχρονη βιολογική και χημική αναγωγή με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Μελάσα + FeSO<sub>4</sub>) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, στους οποίους έγινε προσθήκη μελάσας και θειικού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>).
- 9) Ταυτόχρονη βιολογική και χημική αναγωγή με προσθήκη αναγωγικού μέσου (EVO + FeS) : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, στους οποίους προστέθηκε EVO και θειούχος σίδηρος (FeS).
- 10) Ταυτόχρονη βιολογική και χημική αναγωγή με προσθήκη αναγωγικού μέσου (EVO + FeSO<sub>4</sub>) : χρησιμοποιήθηκε ένας (1) περιέκτης, όπου έγινε προσθήκη EVO και θειικού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>).

### **3.2.3. Υλικά δειγματοληψίας και προετοιμασία υλικών**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το εδαφικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο με αυτό που υπήρχε στις στήλες, δηλαδή έδαφος που προέρχεται από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (28-28.5 μέτρα) της περιοχής των Οиноφύτων, πριν γίνει ο εγκλιματισμός του στη μητρική. Το νερό που πλήρωνε τη μητρική καλλιέργεια ήταν νερό γεώτρησης από την περιοχή των Οινόφυτων και τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14 : Χαρακτηριστικά νερού γεώτρησης.

Παράμετροι	Μονάδα Μέτρησης	Ποσότητα
pH		7.98
ORP	mV	76.5
EC	μS/cm	1865
NO <sub>3</sub> -N	mg/L	11.2
NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.136
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	51
Cl <sup>-</sup>	mg/L	342
Cr <sup>+6</sup>	mg/L	<0.025
COD <sub>t</sub>		<15
Ca	mg/L	68
Mg	mg/L	155
K	mg/L	1.4
Σκληρότητα	mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> /L	805.5
Αλκαλικότητα	mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> /L	382

### 3.2.4. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους περιέκτες (serum bottles) συνολικού όγκου 160mL, με στόμιο 13mm × 20mm (εσωτερική διάμετρος × εξωτερική διάμετρος), οι οποίοι περιείχαν 20g εδάφους προερχόμενου από τη μητρική και 80mL υγρής φάσης και αυτό από τη μητρική (1:4 αναλογία όγκου). Οι φιάλες σφραγίστηκαν με τη χρήση πωμάτων βουτυλίου επενδεδυμένων με Teflon (Wheaton) και αλουμινένιων αποσπώμενων σφραγισμάτων (Wheaton), έτσι ώστε να εξασφαλίζονται αεροστεγείς συνθήκες. Επιπλέον, οι περιέκτες καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο για την προστασία τους από την επίδραση του φωτός. Η απομάκρυνση (purging) του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου αζώτου (N<sub>2</sub>).

Στις περιπτώσεις που αναφέρεται αποστειρωμένο έδαφος και νερό (περιπτώσεις 1, 3, και 4), το έδαφος και το νερό είχαν αποστειρωθεί εις διπλούν μέσα σε διάστημα 24 ωρών, με αυτόκαυστο (DIXONS Vario 3028) στους 121 °C για 20min. Στη συνέχεια, στήθηκαν οι πειραματικές διατάξεις και προστέθηκε χρώμιο συγκέντρωσης 1mg/L και τα αναγωγικά μέσα κατά περίπτωση σε χρόνο t=0.

Η δειγματοληψία γινόταν 3-4 φορές την εβδομάδα με αποστειρωμένες σύριγγες, γινόταν ανάλυση θειούχων ιόντων στο μη διηθημένο δείγμα και στη δεύτερη δειγματοληψία, το δείγμα διηθούνταν άμεσα και γινόταν ανάλυση Cr(VI), και θειικών ιόντων. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ακριβώς όπως στην περίπτωση των στηλών. Επίσης, έγιναν και μετρήσεις του δισθενούς σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ), όπου ήταν απαραίτητο.

### 3.3. Μέθοδοι ανάλυσης

Για την παρακολούθηση των στηλών, συλλέγονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο τους, στα οποία πραγματοποιήθηκε μια σειρά από πειραματικές αναλύσεις, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

- A. Εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)]
- B. Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( $COD_t$  και  $COD_5$  αντίστοιχα)
- C. Νιτρικό ( $NO_3-N$ ) και νιτρώδες ( $NO_2-N$ ) άζωτο
- D. Θειούχα ( $S^{2-}$ ) και θειικά ( $SO_4^{2-}$ )
- E. Χλωριόντα ( $Cl^-$ )
- F. Διαλυμένο οξυγόνο (DO)
- G. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (ORP)
- H. pH
- I. Αγωγιμότητα (EC)

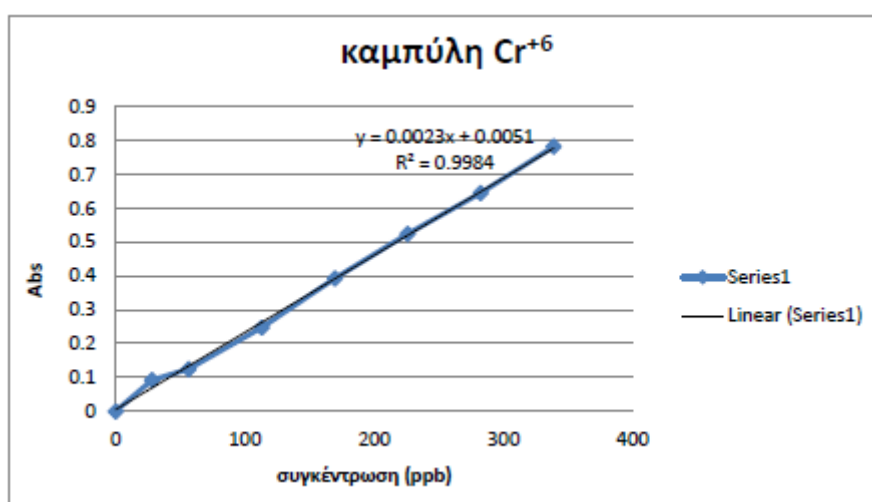
#### 3.3.1. Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της USEPA 7196a στο φασματοφωτόμετρο HACHDR2800. Με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο, τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με το 1,5-diphenylcarbazide, 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  $\lambda = 543 \text{ nm}$ .

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 αυτόν 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 35-250 ppb Cr(VI).

Η καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήση των τιμών απορρόφησης (Abs) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3-9 : Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων Cr(VI) συναρτήση των τιμών απορρόφησης

Επομένως, η σχέση που προκύπτει για τη συσχέτιση της συγκέντρωσης Cr(VI) και απορρόφησης είναι η παρακάτω.

$$Cr(VI) = \frac{1}{0,00236} * Abs$$

### 3.3.2. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το ολικό και διαλυτό χημικά 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 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ως καταλύτη. Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό του COD, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη αντιδραστηρίων της HACH για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις COD. Το αντιδραστήριο με κωδικό LCK 314, χρησιμοποιήθηκε για εύρος συγκεντρώσεων 15-50  $\text{mgO}_2/\text{L}$  και το δεύτερο με κωδικό LCK 114, για εύρος 150-1000  $\text{mgO}_2/\text{L}$ , και απεικονίζονται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3-10 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αριστερά βρίσκονται τα αντιδραστήρια με εύρος συγκεντρώσεων 15-50  $\text{mgO}_2/\text{L}$  και δεξιά αυτά με εύρος 150-1000  $\text{mgO}_2/\text{L}$ .

### 3.3.3. Προσδιορισμός νιτρικού ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) και νιτρώδους ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) αζώτου

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 (Σχήμα 3.11), 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  $\text{mg NO}_3\text{-N/L}$ .



Σχήμα 3-11 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του νιτρικού αζώτου ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )

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 0,01-0,3 mg  $\text{NO}_2\text{-N/L}$ . Η συγκέντρωση των νιτρωδών είναι ανάλογη της θολότητας που προκαλείται λόγω της συνύπαρξης του δισόξινου φωσφορικού καλίου, του θειικού καλίου και του σουλφανιλικού νατρίου.

#### **3.3.4. Προσδιορισμός θειούχων ( $\text{S}^{2-}$ ) και θειικών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ιόντων**

Οι θειούχες ενώσεις προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Methylene Blue (HACH method 8131) (εγκεκριμένη μέθοδος 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  $\mu\text{g S}^{2-}/\text{L}$ .

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 ( $\text{BaSO}_4$ ). 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  $\text{mgSO}_4^{2-}$  /L.

### 3.3.5. Προσδιορισμός χλωριόντων ( $\text{Cl}^-$ )

Τα χλωριόντα προσδιορίζονται με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της HACH X. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της HACH με κωδικό LCK 311 (Σχήμα 3.12), τα οποία καλύπτουν δύο εύρη συγκεντρώσεων, το πρώτο εύρος για συγκεντρώσεις 1-70  $\text{mgCl(I)}/\text{L}$  και το δεύτερο, για συγκεντρώσεις 70-1000  $\text{mgCl(II)}/\text{L}$ . Ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση των δειγμάτων, επιλέγεται και το επιθυμητό εύρος.



Σχήμα 3-12 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση των χλωριόντων ( $\text{Cl}^-$ )

### 3.3.6. Προσδιορισμός 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.

### 3.3.7. Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ )

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).



Σχήμα 3-13 : Αντιδραστήρια της HACH για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου [Fe(II)].

## 4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων όπως προέκυψαν από τα πειράματα στήλης, καθώς και τα πειράματα των μικρόκοσμων.

### 4.1. Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης

Στα πειράματα στήλης, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, εξετάστηκε για ταυτόχρονη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)]. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίστηκαν σε δύο (2) πειραματικούς κύκλους.

#### 4.1.1. Πειραματικός κύκλος A-control

Πραγματοποιήθηκε control πείραμα 14 ημερών, μέσω της τροφοδοσίας και στη συνέχεια της ανακυκλοφορίας διαλύματος εξασθενούς χρωμίου από τις στήλες χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, με σκοπό να εξεταστεί η φυσική ικανότητα του εδάφους και των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI), προσομοιώνοντας δηλαδή τις συνθήκες που θα επικρατούσαν σε έναν υδροφόρο.

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

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

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 1<sup>ης</sup> τάξης σε ημέρες<sup>-1</sup> (ή αλλιώς ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI)) και

$\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$  : ο λόγος του εδάφους προς τον όγκο του νερού που επεξεργάστηκε το σύστημα στον εκάστοτε πειραματικό κύκλο.

Ο λόγος αυτός χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το γεγονός ότι το προς επεξεργασία διάλυμα Cr(VI) που βρίσκεται μέσα στο δοχείο τροφοδοσίας δεν έρχεται συνεχώς σε επαφή με το έδαφος, στο οποίο έχουν αναπτυχθεί οι μικροοργανισμοί.

Στο Πίνακα 15 φαίνονται τα αποτελέσματα των ρυθμών απομάκρυνσης για τον πειραματικό κύκλο Α.

**Πίνακας 15** : Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία στην περίπτωση του control (Περίπτωση Α).

Στήλη 1		Στήλη 2	
$\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$\frac{V_{soil}}{V_{liquid}}$	$k_2$ (h <sup>-1</sup> )
0.066	<b>0.202</b>	0.068	<b>0.125</b>

Σύμφωνα με τις σταθερές κινητικής που προέκυψαν από τις μετρήσεις και παρουσιάζονται στον Πίνακα 15 φαίνεται ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν πολύ αργή και ότι μόνο μια μικρή ποσότητα Cr(VI) κατάφερε να απομακρυνθεί φυσικά από το έδαφος. Συγκεκριμένα, για την στήλη 1 η απομάκρυνση ισούταν με 0.82 mgCr(VI), ενώ η στήλη 2, 0.71 mgCr(VI). Κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτού οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων παρέμειναν σταθερές χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις και παρουσιάζονται στους Πίνακες 16 και 17.

**Πίνακας 16** : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 1 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου.

Α πειραματικός κύκλος Στήλη 1	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Είσοδος	Έξοδος
Διάρκεια πειραμάτων (14 ημέρες)	COD	mg/L	<15	<15
	NO <sub>3</sub> -N	mg/L	7.26 ± 0.57	6.67 ± 0.0
	NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.01 ± 0.0	-
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	18 ± 0.0	-
	S <sup>2-</sup>	μg/L	-	-
	pH		8.21 ± 0.0	8.3 ± 0.0
	ORP	mV	-	-
	DO	mg/L	2.23 ± 0.6	-
	EC	μS/cm	926 ± 56.6	906 ± 36.1

Πίνακας 17 : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 2 κατά τη διάρκεια του Α πειραματικού κύκλου.

Α πειραματικός κύκλος Στήλη 2	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Είσοδος	Έξοδος
Διάρκεια πειραμάτων (14 ημέρες)	COD	mg/L	<15	<15
	NO <sub>3</sub> -N	mg/L	7.16 ± 0.58	6.59 ± 0.0
	NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.01 ± 0.0	-
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	21 ± 0.0	-
	S <sup>2-</sup>	μg/L	-	-
	pH		8.2 ± 0.0	8.27 ± 0.0
	ORP	mV	-	-
	DO	mg/L	3.28 ± 2.12	-
	EC	μS/cm	916.5 ± 54.4	894 ± 19.8

#### 4.1.2. Πειραματικός κύκλος Β-Προσθήκη οργανικού φορτίου (Μίγμα μελάσας και ΕVO)

Κατά τον Β πειραματικό κύκλο οι στήλες τροφοδοτήθηκαν για 2 ημέρες με διάλυμα οργανικού φορτίου, το οποίο αποτελούταν από μίγμα μελάσας και ΕVO, συγκέντρωσης 200 mg/L και 800 mg/L, αντίστοιχα. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να μελετηθεί η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, με την προσθήκη αναγωγικού μέσου. Μετά την τροφοδοσία με οργανικό άνθρακα, οι στήλες τροφοδοτήθηκαν με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 1 mgCr(VI)/L. Όπως ακριβώς και στον Α πειραματικό κύκλο έτσι και στον Β, η εκροή των στηλών οδηγούνταν στο δοχείο τροφοδοσίας, και από εκεί γινόταν συνεχής ανακυκλοφορία των διαλυμάτων Cr(VI) στην είσοδο των δύο στηλών. Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στους ακόλουθους πίνακες, η συγκέντρωση του COD κατά την τροφοδοσία των στηλών, μειώθηκε από 1448 mg/L σε 258 mg/L για την στήλη 1 και από 1448 mg/L σε 243 mg/L για τη στήλη 2. Συνεπώς, η συνολική μάζα COD που συγκρατήθηκε από την στήλη 1 ήταν 1190 mg και από την στήλη 2 ήταν 1205 mg. Αν ληφθεί υπόψιν ότι η στήλη 1 περιείχε 649 g εδάφους και η 2 670 g, τότε προκύπτει ότι η συνολική ποσότητα τροφής που συγκρατήθηκε ήταν (σε όρους COD) ίση με 1834 μg<sub>COD</sub>/g<sub>εδάφους</sub>, και 1799 μg<sub>COD</sub>/g<sub>εδάφους</sub>, αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες φυσικοχημικές παράμετροι, δεν μεταβλήθηκαν ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και το

εύρος τιμών τους παρέμεινε σταθερό και περίπου ίσο με τις μέσες τιμές που παρουσιάζονται στους Πίνακες 18 και 19.

**Πίνακας 18** : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 1 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου

<i>B</i> πειραματικός κύκλος Στήλη 1	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Είσοδος	Έξοδος
2-ήμερη τροφοδοσία	COD	mg/L	1448	258
Διάρκεια πειραμάτων (110 ημέρες)	COD	mg/L	<15	<15
	VFAs	mg/L	3.35 ± 1.85	3.95 ± 1.82
	NO <sub>3</sub> -N	mg/L	<0.23	<0.23
	NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.02 ± 0.019	0.007 ± 0.002
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	21.2 ± 1.48	21.2 ± 2.05
	S <sup>2-</sup>	μg/L	-	-
	pH		8.39 ± 0.05	8.46 ± 0.04
	ORP	mV	213.2 ± 28	197 ± 67.9
	DO	mg/L	1.12 ± 0.0	-
EC	μS/cm	836 ± 0.0	859 ± 0.0	

**Πίνακας 19** : Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων εισόδου και εξόδου της Στήλης 2 κατά τη διάρκεια πειραμάτων προσθήκης οργανικού φορτίου

<i>B</i> πειραματικός κύκλος Στήλη 2	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Είσοδος	Έξοδος
2-ήμερη τροφοδοσία	COD	mg/L	1448	243
Διάρκεια πειραμάτων (110 ημέρες)	COD	mg/L	<15	<15
	VFAs	mg/L	3.03 ± 1.41	2.81 ± 1.63
	NO <sub>3</sub> -N	mg/L	<0.23	<0.23
	NO <sub>2</sub> -N	mg/L	0.01 ± 0.01	0.008 ± 0.006
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	20.2 ± 1.47	18.6 ± 1.14
	S <sup>2-</sup>	μg/L	-	-
	pH		8.5 ± 0.0	8.62 ± 0.0
	ORP	mV	212.2 ± 22.7	191.5 ± 62.9
	DO	mg/L	0.91 ± 0.0	-
EC	μS/cm	853 ± 0.0	854 ± 0.0	

Η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI), συνεπώς και η τροφοδοσία της στήλης 1 με το διάλυμα Cr(VI), διήρκησε 110 ημέρες. Επεξεργάστηκε συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού ίσος με 20.73 L και η συνολική μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν ίση με 22.41 mg. Στην στήλη 1, κατά τη διάρκεια του B πειραματικού κύκλου, προστέθηκε συνολικά επτά (7) φορές Cr(VI) στο διάλυμα της τροφοδοσίας. Στον κάθε επιμέρους

κύκλο, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 1 mg/L και η ανακυκλοφορία συνεχιζόταν, έως ότου η συγκέντρωση Cr(VI) στην είσοδο να φτάσει τα 0.1 mg/L. Η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε από την στήλη 1 ήταν ίση με 34,53 mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>εδάφους</sub>.

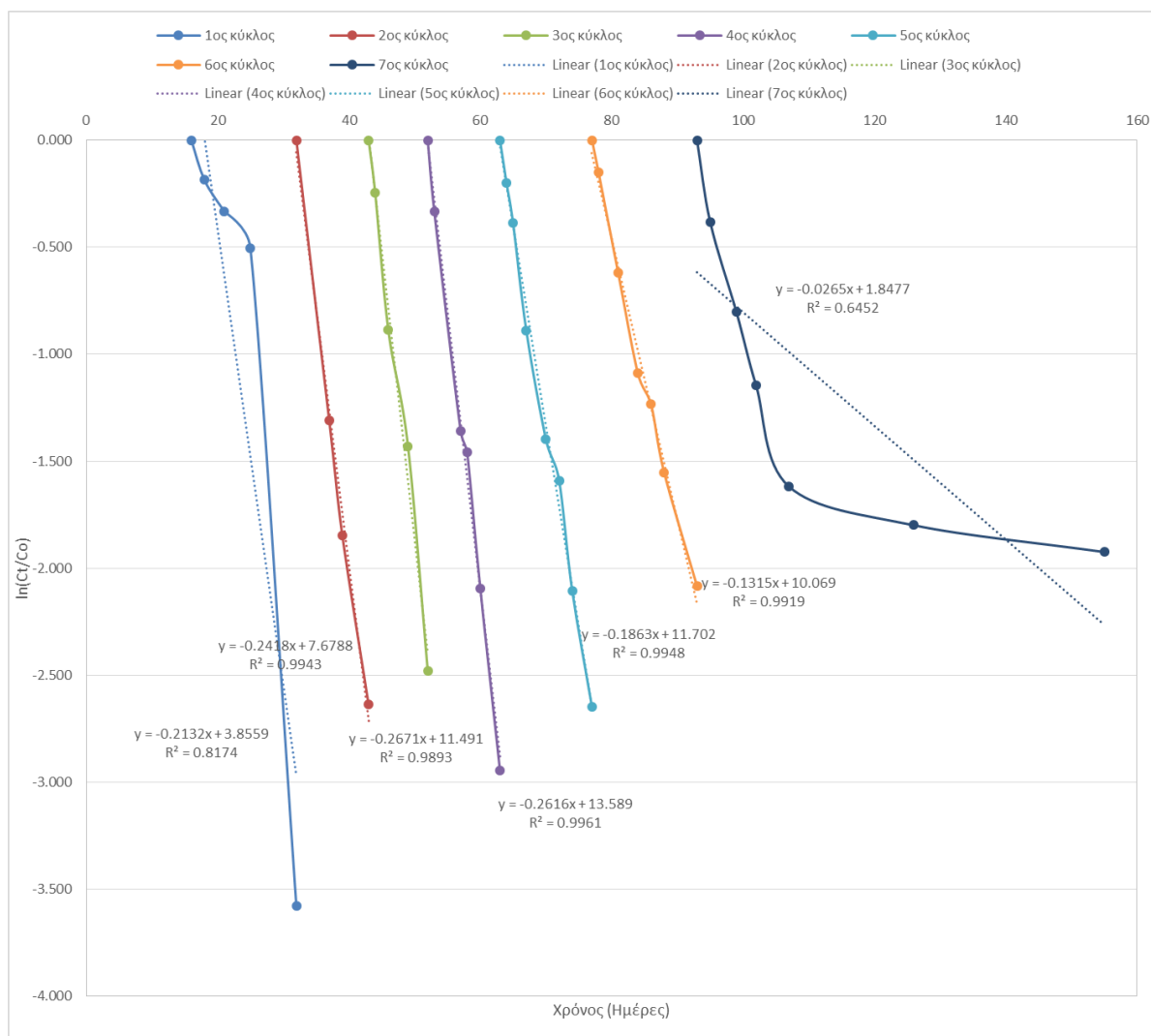
Θεωρήθηκε ότι και στην περίπτωση Β (βιολογική αναγωγή), όπως και στην περίπτωση control (Α περίπτωση) η απομάκρυνση του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, και έτσι η συγκέντρωση Cr(VI) που ανακυκλοφορείται στο δοχείο τροφοδοσίας προκύπτει σύμφωνα με την εξίσωση που αναλύθηκε παραπάνω. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο λόγος  $\frac{V_{solid}}{V_{liquid}}$  (λόγος εδάφους προς νερό), το νερό έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους, το οποίο περιέχει τη βιομάζα, με αποτέλεσμα να αναμένεται υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της στήλης 1, ο παραπάνω λόγος κυμαινόταν από 7.4% έως 10.5%.

Η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI), συνεπώς και η τροφοδοσία της στήλης 2 με το διάλυμα Cr(VI), διήρκησε 110 ημέρες. Επεξεργάστηκε συνολικός όγκος ρυπασμένου νερού ίσος με 20.55 L και η συνολική μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε ήταν ίση με 21.07 mg. Στην στήλη 2, κατά τη διάρκεια του Β πειραματικού κύκλου, προστέθηκε συνολικά επτά (7) φορές Cr(VI) στο διάλυμα της τροφοδοσίας. Στον κάθε επιμέρους κύκλο, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 1 mg/L και η ανακυκλοφορία συνεχιζόταν, έως ότου η συγκέντρωση Cr(VI) στην είσοδο να φτάσει τα 0.1 mg/L. Η συνολική μάζα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε από την στήλη 2 ήταν ίση με 31,45 mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>εδάφους</sub>. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της στήλης 2, ο λόγος  $\frac{V_{solid}}{V_{liquid}}$  κυμαινόταν από 7.6% έως 11.1%.

Φαίνεται ότι οι δύο στήλες λειτουργούσαν πανομοιότυπα, εφόσον οι μάζες που απομάκρυναν ήταν μικρής απόκλισης ίσης με 3mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>εδάφους</sub>, ενώ ό,τι διαφορές υπάρχουν πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετικές υδραυλικές συνθήκες που αναπτύχθηκαν στις δύο στήλες, είτε σε πιθανά εργαστηριακά σφάλματα.

Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται αναλυτικά ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) της στήλης 1 για κάθε πειραματικό κύκλο. Στον άξονα Χ τοποθετήθηκε η διάρκεια του πειράματος

σε ημέρες και στον άξονα Y ο λόγος  $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ . Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε με ακρίβεια τόσο ο ρυθμός απομάκρυνσης  $k_1$ , όσο και ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$  (συντελεστής συσχέτισης). Οι ρυθμοί αυτοί που προέκυψαν είναι αυτοί που παρουσιάζουν τις ψευδοκινητικές 1<sup>ης</sup> τάξης όπως θα προέκυπταν (ιδανικά), στην περίπτωση που όλο το νερό της στήλης (που περιείχε εξασθενές χρώμιο) ερχόταν σε επαφή με όλο το εδαφικό υλικό με το οποίο είχαν πληρωθεί οι στήλες.

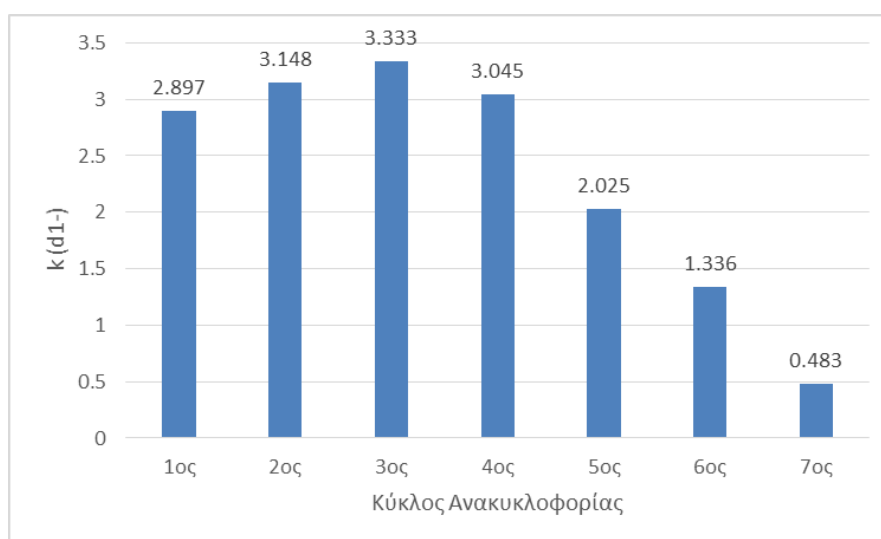


**Σχήμα 4-1** : Υπολογισμός των ψευδοκινητικών σταθερών απομάκρυνσης  $k_1$  για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 1.

Οι πραγματικοί ρυθμοί απομάκρυνσης που πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στην στήλη 1 παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

**Πίνακας 20 :** Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο, και αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία.

Κύκλος Ανακυκλοφορίας	Ημέρες ανακυκλοφορίας Cr(VI)	k1	V <sub>soil</sub> /V <sub>liquid</sub>
1 <sup>ος</sup>	16	2.897	0.074
2 <sup>ος</sup>	11	3.148	0.077
3 <sup>ος</sup>	9	3.333	0.080
4 <sup>ος</sup>	11	3.045	0.086
5 <sup>ος</sup>	14	2.025	0.092
6 <sup>ος</sup>	16	1.336	0.098
7 <sup>ος</sup>	62	0.483	0.105

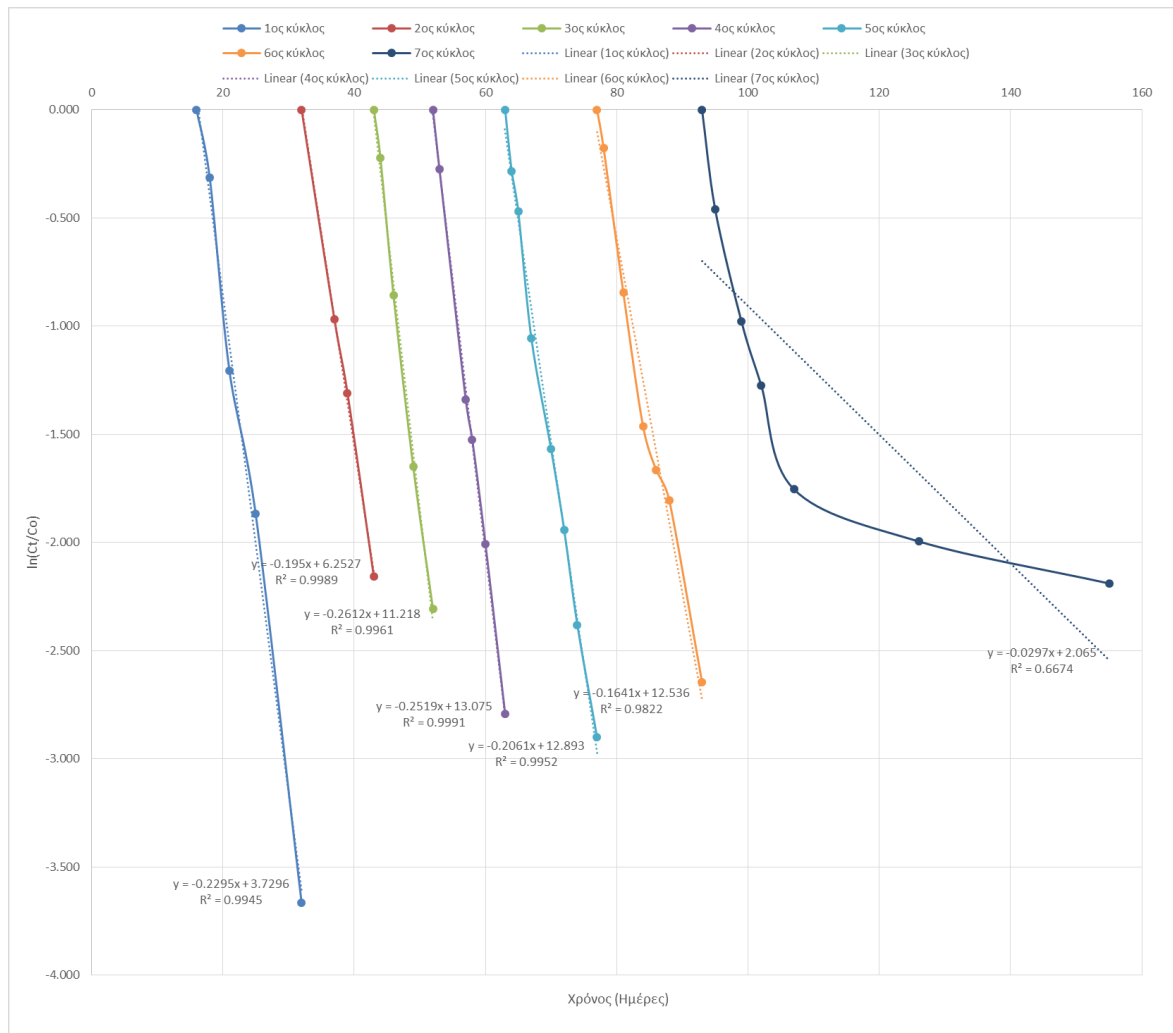


**Σχήμα 4-2:** Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 20 και στο Σχήμα 4.2, για τους 6 πρώτους κύκλους τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο, οι ρυθμοί απομάκρυνσης ( $k_1$ ) του Cr(VI) κυμαίνονται από 1.34 έως 3.33  $d^{-1}$ , γεγονός που δείχνει ότι η μικροβιακή καλλιέργεια που αναπτυσσόταν στην στήλη 1 και η οποία απομάκρυνε το Cr(VI), γινόταν σταδιακά πιο αποτελεσματική. Στην συνέχεια των πειραμάτων, λόγω της πιθανής εξάντλησης του οργανικού άνθρακα, ελαττώθηκε αρκετά η ικανότητα απομάκρυνσης κατά τη διάρκεια του 7<sup>ου</sup> κύκλου, και αυτό είναι φανερό από το  $k$  αυτού του κύκλου, που είναι ίσο με 0.48  $d^{-1}$ . Έτσι, λόγω του ιδιαίτερα μειωμένου ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στον 7<sup>ο</sup> κύκλο, η ανακυκλοφορία του στην στήλη διακόπηκε.

Στο παρακάτω Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι ψευδοκινητικές 1<sup>ης</sup> τάξης της στήλης 2 για κάθε πειραματικό κύκλο.



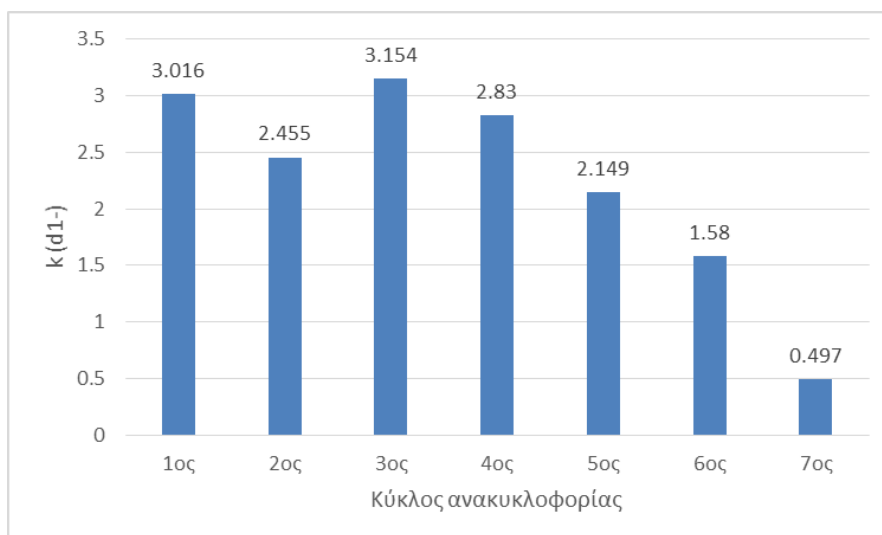


**Σχήμα 4-3 :** Υπολογισμός των ψευδοκινητικών σταθερών απομάκρυνσης  $k_1$  για τη βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) για τα πειράματα της στήλης 2.

Οι πραγματικοί ρυθμοί απομάκρυνσης που πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI) στην στήλη 2 φαίνονται στον Πίνακα 21.

**Πίνακας 21:** Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 2 στον Β πειραματικό κύκλο, και αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης για την ανακυκλοφορία.

Κύκλος Ανακυκλοφορίας	Ημέρες ανακυκλοφορίας Cr(VI)	K2	$V_{soil}/V_{liquid}$
1ος	16	3.016	0.076
2ος	11	2.455	0.079
3ος	9	3.154	0.083
4ος	11	2.830	0.089
5ος	14	2.149	0.096
6ος	16	1.580	0.104
7ος	62	0.497	0.111



**Σχήμα 4-4:** Πραγματικές κινητικές σταθερές απομάκρυνσης Cr(VI) της στήλης 1 στον Β πειραματικό κύκλο.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 21 και στο Σχήμα 4.4, στην στήλη 2 φανερώνεται μια κατάσταση αρκετά παρόμοια με την στήλη 1. Στους 6 πρώτους κύκλους οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ( $k_2$ ) κυμαίνονται από 1.58 έως 3.15 d<sup>-1</sup>. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει οι μικροοργανισμοί που αναπτύχθηκαν μέσα στην στήλη 2, γινόντουσαν πιο αποτελεσματικοί. Στον κύκλο 7, παρατηρήθηκε αρκετά υψηλή μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης, το οποίο είναι φανερό και από την τιμή που πήρε το  $k$ , που ήταν ίση με 0.50 d<sup>-1</sup>, και έτσι διακόπηκε η ανακυκλοφορία του χρωμίου στην στήλη.

#### 4.1.3. Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας

Με σκοπό την παρακολούθηση του συντελεστή διαπερατότητας ( $k$ ) του εδάφους στις δύο στήλες, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας. Οι δοκιμές αυτές έγιναν στην αρχή και στο τέλος των πειραματικών κύκλων, έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των διεργασιών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στην υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους. Όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 3.1.4, η δοκιμή διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο του σταθερού υδραυλικού φορτίου. Έγιναν τρεις (3) επαναλήψεις σε κάθε περίπτωση με στόχο τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

### Δοκιμή διαπερατότητας στην Στήλη 1

Η πρώτη δοκιμή διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε μετά την εκκίνηση των στηλών, δηλαδή μετά την εμφάνιση του εδαφικού υλικού στο νερό γεώτρησης, για δύο εβδομάδες. Σύμφωνα με τη δοκιμή αυτή, ο αρχικός συντελεστής διαπερατότητας του εδάφους της πρώτης στήλης, προέκυψε ίσος με  $5.6 \times 10^{-3}$  cm/s. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαπερατότητας του εδάφους στο πέρας των πειραμάτων βιοτικής απομάκρυνσης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 22, η υδραυλική αγωγιμότητα της στήλης μειώθηκε και έφτασε να ισούται με  $3.1 \times 10^{-3}$  cm/s.

Πίνακας 22: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας στην Στήλη 1

Δοκιμή Διαπερατότητας - Στήλη 1	Συντελεστής Διαπερατότητας (k)	Μονάδα Μέτρησης
1η Δοκιμή (Πριν την έναρξη των πειραμάτων)	5.6E-03	cm/s
2η Δοκιμή (Απευθείας μετά τη λήξη των βιοτικών πειραμάτων)	3.1E-03	cm/s

### Δοκιμή διαπερατότητας στην Στήλη 2

Σύμφωνα με τη δοκιμή διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκε μετά την εμφάνιση του εδάφους σε νερό γεώτρησης πλούσιο σε γηγενείς μικροοργανισμούς, ο συντελεστής διαπερατότητας που προέκυψε ήταν ίσος με  $4.55 \times 10^{-3}$  cm/s. Στην συνέχεια, έγιναν δοκιμές διαπερατότητας στο πέρας των βιοτικών πειραμάτων στην στήλη 2, και από αυτές υποδεικνύεται ότι η υδραυλική αγωγιμότητα μειώθηκε από  $4.55 \times 10^{-3}$  cm/s σε  $1.67 \times 10^{-3}$  cm/s.

Πίνακας 23: Αποτελέσματα δοκιμών διαπερατότητας στην Στήλη 2.

Δοκιμή Διαπερατότητας - Στήλη 2	Συντελεστής Διαπερατότητας (k)	Μονάδα Μέτρησης
1η Δοκιμή (Πριν την έναρξη των πειραμάτων)	4.5E-03	cm/s
2η Δοκιμή (Απευθείας μετά τη λήξη των βιοτικών πειραμάτων)	1.7E-03	cm/s

#### 4.1.4. Αποτελέσματα δοκιμών ιχνηθέτησης (tracer tests)

Με στόχο την γνωστοποίηση των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών που αναπτύχθηκαν στις στήλες, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ιχνηθέτησης (tracer tests). Tracer tests έγιναν πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών (Νοέμβριος 2019), καθώς επίσης και στο τέλος του Β πειραματικού κύκλου (Μάιος, 2020). Παρασκευάστηκαν διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 1940 mgCl<sup>-</sup>/L για το πρώτο tracer test και 1792 mgCl<sup>-</sup>/L για το δεύτερο. Η αγωγιμότητα μετρήθηκε ίση με 5620 μS/cm και 5543 μS/cm, αντίστοιχα. Τα διαλύματα αυτά τροφοδοτήθηκαν στις στήλες για 12 περίπου ώρες και η εκροή συλλεγόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 30min) με στόχο τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των χλωριόντων. Η παροχή διατηρήθηκε σταθερή στην τιμή των 0.7 mL/min, όπως και κατά τη διάρκεια όλων των πειραματικών κύκλων.

##### *Στήλη 1*

Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των χλωριόντων και της αγωγιμότητας, αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, τόσο η συγκέντρωση των χλωριόντων, όσο και η αγωγιμότητα αυξάνονταν διαρκώς. Με βάση το Σχήμα ... υποδηλώνεται ότι, εάν η ροή στην στήλη 1 ήταν εμβολοειδής (γ περίπτωση), θα έπρεπε μετά τις 8-9 ώρες από την αρχή της τροφοδοσίας με το διάλυμα NaCl, να εμφανίζεται στην εκροή όλη η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χλωριούχου νατρίου και στη συνέχεια, η συγκέντρωση των χλωριόντων να παραμένει σταθερή. Αντίθετα, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα (α περίπτωση), προέκυψε ότι μετά από 5 περίπου ώρες τροφοδοσίας με το διάλυμα ιχνηθέτησης, ξεκίνησε η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων, έως ότου έφτασε τελικά στη μέγιστη συγκέντρωση (δηλαδή στην αρχική).

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των tracer tests χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό STANMOD - Μοντέλο CXTFIT. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η προσομοίωση μονοδιάστατης ροής και θεωρήθηκε ότι δεν υπάρχει προσρόφηση του ιχνηθέτη (NaCl) από το εδαφικό υλικό, ούτε μετατροπή του σε άλλη μορφή. Συνεπώς

στην εκροή του συστήματος αναμενόταν η αρχική συγκέντρωση εισόδου του διαλύματος.

Η ταχύτητα ροής και ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκαν ακολουθώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

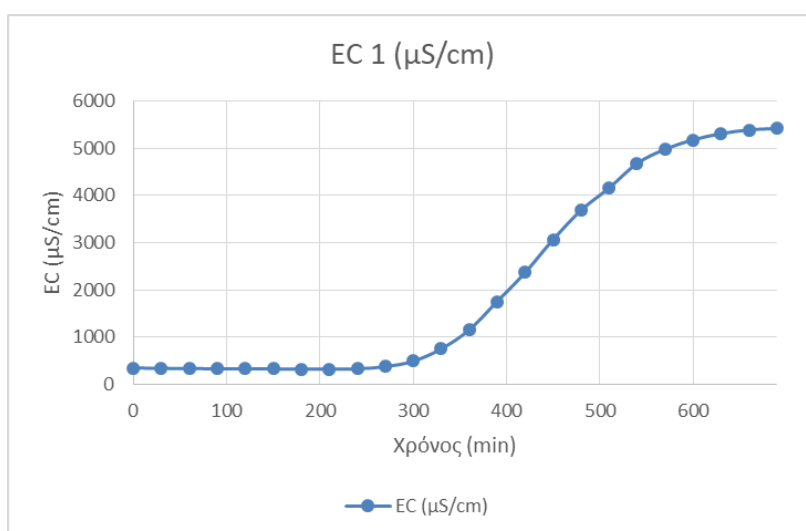
Όπου,

C : η συγκέντρωση των χλωριόντων στην υδατική φάση ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),

v : η ταχύτητα ροής ( $\text{cm}/\text{min}$ ),

D : ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) και,

R : ο παράγοντας καθυστέρησης.



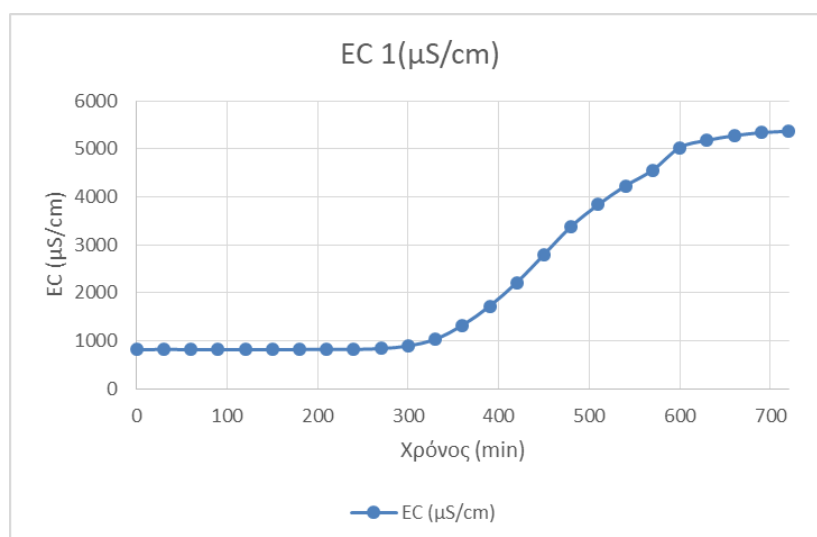
Σχήμα 4-5 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 1 πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, συναρτήσεϊ του χρόνου.

Έπειτα από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με το πρόγραμμα STANMOD, προέκυψαν οι τιμές για την ταχύτητα ροής (v) και τον ισοδύναμο συντελεστή διάχυσης (D) του διαλύματος, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 24.

Πίνακας 24: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών.

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Θεωρητική / Υποθετική τιμή	Προσαρμοσμένη Τιμή (Μοντέλο CTFIX, STANMOD)
Ταχύτητα ροής (v)	cm/min		0.068
Ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης (D)	cm <sup>2</sup> /min	0	0.041

Αντίστοιχα, για το tracer test που εφαρμόστηκε στην στήλη 1, μετά το πέρας των βιοτικών πειραμάτων, προέκυψαν τα παρακάτω Σχήματα 4.6, 4.7 στα οποία παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των χλωριόντων και της αγωγιμότητας, αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου.



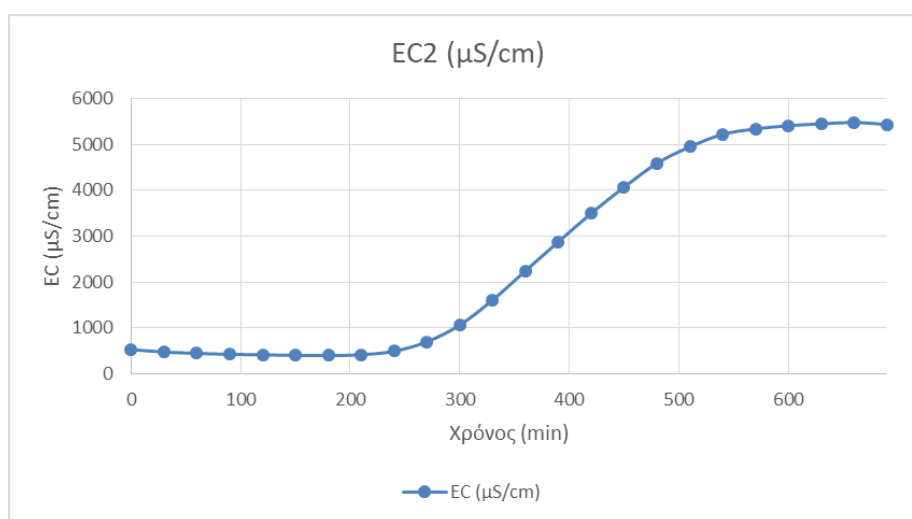
Σχήμα 4-6 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 1 μετά το πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 25: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε στο πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών στην στήλη 1.

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Θεωρητική / Υποθετική τιμή	Προσαρμοσμένη Τιμή (Μοντέλο CTFIX, STANMOD)
Ταχύτητα ροής (v)	cm/min		0.065
Ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης (D)	cm <sup>2</sup> /min	0	0.040

## Στήλη 2

Τα tracer tests που πραγματοποιήθηκαν για την στήλη 1, έλαβαν χώρα και για την στήλη 2, με σκοπό τον προσδιορισμό των χλωριόντων και της αγωγιμότητας, συναρτήσει του χρόνου. Για την περίπτωση των μετρήσεων πριν την έναρξη των πειραμάτων, προέκυψαν τα παρακάτω δεδομένα.

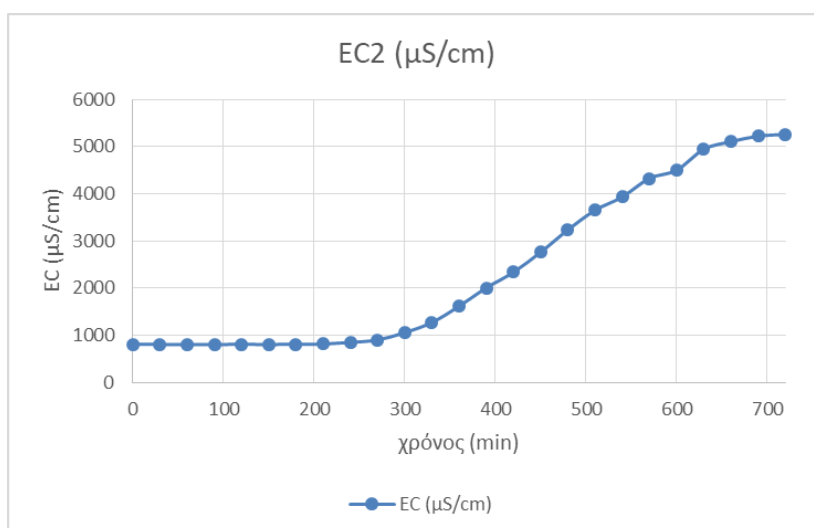


Σχήμα 4-7 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 2 πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 26: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε πριν την έναρξη των πειραματικών διαδικασιών, στην στήλη 2.

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Θεωρητική / Υποθετική τιμή	Προσαρμοσμένη Τιμή (Μοντέλο CTFIX, STANMOD)
Ταχύτητα ροής (v)	cm/min		0.077
Ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης (D)	cm <sup>2</sup> /min	0	0.058

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές ιχνηθέτησης στην στήλη 2, μετά το πέρας των πειραματικών βιοτικών διεργασιών παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 4-8 : Διακύμανση της αγωγιμότητας στην εκροή της Στήλης 2 μετά το πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών, συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 27: Τιμές αρχικής ταχύτητας ροής του διαλύματος NaCl και τιμές ταχύτητας ροής και ισοδύναμου συντελεστή διάχυσης, ύστερα από προσαρμογή, με βάση το μοντέλο CTFIX, STANMOD, στο tracer test που εφαρμόστηκε στο πέρας των πειραματικών βιοτικών διαδικασιών στην στήλη 1.

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Θεωρητική / Υποθετική τιμή	Προσαρμοσμένη Τιμή (Μοντέλο CTFIX, STANMOD)
Ταχύτητα ροής (v)	cm/min		0.065
Ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης (D)	cm <sup>2</sup> /min	0	0.063



#### 4.1.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων Α και Β πειραματικού κύκλου

Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρυθμών απομάκρυνσης των δύο εδαφικών στηλών (1 και 2), που προέκυψαν από τους Α και Β πειραματικούς κύκλους. Παρατηρείται ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μέσω της διεργασίας της προσρόφησης του εδάφους είναι ιδιαίτερα χαμηλοί, και τείνουν να φτάσουν το μηδέν. Αντίθετα, με την προσθήκη τροφής (Μελάσα και ΕVO), προέκυψαν αυξημένοι ρυθμοί απομάκρυνσης, οι οποίοι μετά τον 5<sup>ο</sup> κύκλο ανακυκλοφορίας μειώνονται αισθητά. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών λόγω της προσθήκης οργανικού άνθρακα, αλλά και την μετέπειτα εξάντλησή του, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αναχαίτηση της δράσης των μικροοργανισμών (7<sup>ος</sup> κύκλος). Συγκριτικά, είναι φανερό πως η προσθήκη τροφής δίνει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης, τα οποία είναι μεγαλύτερα από εκείνα του control, ακόμα και στον τελευταίο κύκλο ανακυκλοφορίας.

Πίνακας 28: Ρυθμοί απομάκρυνσης σε κάθε πειραματικό κύκλο

Πειραματικοί Κύκλοι	Κύκλοι ανακυκλοφορίας	Ρυθμός απομάκρυνσης k1 Στήλη 1	Ρυθμός απομάκρυνσης k2 Στήλη 2
Control	1ος	0.20	0.13
Βιολογική Απομάκρυνση	1ος	2.90	3.02
	2ος	3.15	2.46
	3ος	3.33	3.15
	4ος	3.05	2.83
	5ος	2.03	2.15
	6ος	1.34	1.58
	7ος	0.48	0.50

## 4.2. Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία

Αντίστοιχα πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν από την Κιόρραϊ Ρενίσα (2019) και από τον Αποστόλου Μάριο (2019), οι οποίοι εξέτασαν την ταυτόχρονη δράση βιοτικής και αβιοτικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Στους παρακάτω Πίνακες 29, 30 και 31 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα με την παρούσα διπλωματική.

Πίνακας 29: Σύγκριση αποτελεσμάτων οργανικής τροφής.

Παράμετρος	Είσοδος	Έξοδος	Ποσότητα COD που συγκρατήθηκε ως προς το έδαφος ( $\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$ )
Διήμερη τροφοδοσία οργανικής τροφής COD (mg/L) - Στήλη 1	1448	258	1834
Διήμερη τροφοδοσία οργανικής τροφής COD (mg/L) - Στήλη 2	1448	243	1799
Διήμερη τροφοδοσία οργανικής τροφής COD (mg/L) (Κιόρραϊ Ρενίσα, 2019)	1580	158	2418
Διήμερη τροφοδοσία οργανικής τροφής COD (mg/L) (Αποστόλου Μάριος, 2019)	1675	267	2395

Σύμφωνα με τον Πίνακα 29, κατά τη διήμερη τροφοδοσία των στηλών με τροφή, το COD, το οποίο συγκρατήθηκε από την στήλη που χρησιμοποίησε η Κιόρραϊ (2019) ήταν ίσο με  $2418\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$ , ενώ από εκείνη του Αποστόλου (2019) ήταν ίσο με  $2395\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$ . Παράλληλα, στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, οι ποσότητες COD που συγκρατήθηκαν από την κάθε στήλη ήταν  $1834\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$  και  $1799\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$ , αντίστοιχα (Στήλη 1 και 2). Οι ποσότητες και στις τρεις μελέτες φαίνεται να είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, αν ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι υπολογίζονται χρησιμοποιώντας ως μονάδα μέτρησης τα  $\mu\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{εδαφους}}$ .

Στη συνέχεια, αξίζει να σημειωθεί ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δύο (2) πειραματικοί κύκλοι, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με τον Α πειραματικό κύκλο να είναι ο control και τον Β να αφορά την βιοτική απομάκρυνση

του εξασθενούς χρωμίου. Παράλληλα στην εργασία της Κιόρραϊ (2019), μελετήθηκαν τέσσερις (4) πειραματικοί κύκλοι, ο Α - control, ο Β - Βιολογική Αποκατάσταση, ο Γ - Χημική Αναγωγή και ο Δ – Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση, ενώ στου Αποστόλου (2019), αναλύθηκε ένας κύκλος, ο οποίος ήταν παρόμοιος με τον Δ της Κιόρραϊ, με παράλληλη αναγέννηση σιδήρου.

Πίνακας 30: Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης k με τη βιβλιογραφία

	Κύκλοι ανακυκλοφορίας	Ρυθμός απομάκρυνσης k1 Στήλη 1	Ρυθμός απομάκρυνσης k2 Στήλη 2	Ρυθμός απομάκρυνσης k1 (Κιόρραϊ P., 2019)	Ρυθμός απομάκρυνσης k1 (Αποστόλου M., 2019)
Control	1ος	0.20	0.13	-	-
Βιολογική Απομάκρυνση	1ος	2.9	3.02	3.1	-
	2ος	3.15	2.46	3.9	-
	3ος	3.33	3.15	4.35	-
	4ος	3.05	2.83	3.55	-
	5ος	2.03	2.15	2.2	-
	6ος	1.34	1.58	0.71	-
	7ος	0.48	0.50	-	-
Χημική αναγωγή	1ος	-	-	3.11	-
	2ος	-	-	1.15	-
	3ος	-	-	0.92	-
Συζευγμένη βιολογική και χημική απομάκρυνση	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

\* Όλοι οι ρυθμοί απομάκρυνσης αναφέρονται σε μονάδες d<sup>-1</sup>.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 30, φαίνεται ότι η απομάκρυνση Cr(VI) ήταν αρκετά αργή (~0.01 d<sup>-1</sup>) στην περίπτωση του control, γεγονός που υποδηλώνει ότι μόνο μια μικρή ποσότητα Cr(VI) κατάφερε να απομακρυνθεί φυσικά από το έδαφος.

Αντίθετα, στην περίπτωση της βιολογικής απομάκρυνσης, τόσο στην παρούσα διπλωματική εργασία όσο και στην Κιόρραϊ, φαίνεται ότι για τους 5 πρώτους κύκλους τροφοδοσίας με εξασθενές χρώμιο, οι ρυθμοί απομάκρυνσής του κυμαίνονται από 2.03 έως 4.35 d<sup>-1</sup>, αποδεικνύοντας ότι η μικροβιακή καλλιέργεια που αναπτυσσόταν στις στήλες, και η οποία απομάκρυνε το Cr(VI), γινόταν σταδιακά πιο αποτελεσματική. Στην συνέχεια, λόγω της πιθανής εξάντλησης της τροφής, -του οργανικού άνθρακα, προκλήθηκε ελάττωση και της αναγωγικής ικανότητας. Αυτό συμπεραίνεται από τους ρυθμούς απομάκρυνσης του 6<sup>ου</sup> και του 7<sup>ου</sup> κύκλου (στη συγκεκριμένη εργασία), οι οποίοι κυμαίνονται από 0.5 έως 1.5 d<sup>-1</sup>. Συνεπώς, λόγω του ιδιαίτερα μειωμένου ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) κατά τον έκτο (Κιόρραϊ) και έβδομο κύκλο (Βαρουζάκη), η ανακυκλοφορία χρωμίου στη στήλη διακόπηκε.

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της χημικής αναγωγής προσθέτοντας ως δότη ηλεκτρονίων δισθενή σίδηρο, και χωρίς τη μεσολάβηση βιολογικής αναγωγής, παρατηρήθηκε, από τα αποτελέσματα της Κιόρραϊ, ότι είναι μια διαδικασία η οποία έχει μικρή χρονική διάρκεια (3 κύκλοι ανακυκλοφορίας), ενώ μετά από τους 2 πρώτους κύκλους ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι ιδιαίτερα μικρός (ισούται με 0.92d<sup>-1</sup>). Σύμφωνα με την Κιόρραϊ (2019), τα αποτελέσματα αυτά πιθανόν να οφείλονται στο γεγονός ότι δεν ήταν διαθέσιμη μεγάλη ποσότητα δισθενούς σιδήρου, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του Cr(VI), είτε διότι οξειδώθηκε αμέσως σε ιόντα σιδήρου, είτε λόγω σχηματισμού στερεών ενώσεων, όπως σιδηρίτης (FeCO<sub>3</sub>), θειούχος σίδηρος (FeS), σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>), κυρίως στα κατώτερα τμήματα της στήλης, κοντά στην είσοδο. Η μειωμένη λοιπόν, χημική αναγωγή του Cr(VI), μπορεί να αποδοθεί στην γρήγορη παθητικοποίηση του Fe(II) μέσα στη στήλη.

Στον τελευταίο κύκλο (Δ) στα πειράματα της Κιόρραϊ, καθώς και στα πειράματα στήλης του Αποστόλου, πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία με οργανικό φορτίο και δισθενή σίδηρο, 12 και 14 κύκλων τροφοδοσίας των συστημάτων με εξασθενές χρώμιο, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια των κύκλων βιοτικής και αβιοτικής απομάκρυνσης Cr(VI), οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κυμαίνονταν από 4.43 έως 1.13 d<sup>-1</sup>. Πιο συγκεκριμένα, από τον 9<sup>ο</sup> κύκλο (Κιόρραϊ) και τον 11<sup>ο</sup> (Αποστόλου) παρουσιάζεται μειωτική τάση, γεγονός που φανερώνει ότι με την πάροδο του χρόνου η ικανότητα της κάθε στήλης να απομακρύνει Cr(VI) εξασθενεί.

Συγκριτικά, παρατηρούνται ελαφρώς υψηλότερες τιμές σε κάθε κύκλο ανακυκλοφορίας της εργασίας του Αποστόλου με εκείνης της Κιόρραϊ. Τέλος, και στις δύο βιβλιογραφικές αναφορές φαίνεται ότι μέχρι και τη διακοπή των πειραμάτων η ικανότητα των στηλών να απομακρύνει χρώμιο δεν είχε εξαντληθεί.

Στον Πίνακα 31 που ακολουθεί φαίνονται οι συνολικές μάζες Cr(VI) που απομακρύνθηκαν σε κάθε πειραματικό κύκλο στην παρούσα διπλωματική εργασία, αλλά και σύμφωνα με την Κιόρραϊ (2019), και τον Αποστόλου (2019).

Πίνακας 31: Σύγκριση συνολικών μαζών απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πειραματικός Κύκλος	Μάζα Cr(VI) που απομακρύνθηκε (mg)				Διάρκεια (ημέρες)		
	Στήλη 1 (Βαρουξάκη Α., 2020)	Στήλη 2 (Βαρουξάκη Α., 2020)	Κιόρραϊ Ρ., 2019	Αποστόλου Μ., 2019	Βαρουξάκη Α., 2020	Κιόρραϊ Ρ., 2019	Αποστόλου Μ., 2019
Control	0.82	0.71	0.26	-	14	14	-
Βιολογική Απομάκρυνση	22.41	21.07	20.03	-	139	69	-
Χημική Αναγωγή	-	-	7.7	-	-	49	-
Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση	-	-	38.5	61.1	-	118	154

Από τον Πίνακα 31, παρατηρείται ότι ο συνδυασμός αβιοτικής και βιοτικής απομάκρυνσης κατάφερε να απομακρύνει την περισσότερη μάζα (σε mg) Cr(VI) συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιπτώσεις, - 38.5mg Cr(VI) σύμφωνα με την Κιόρραϊ (2019) και 61.1mgCr(VI) σύμφωνα με τον Αποστόλου (2019). Αντίθετα, το έδαφος απομακρύνει φυσικά ποσότητες που κρίνονται αμελητέες, ενώ μέσω χημικής αναγωγής η ποσότητα που απομακρύνθηκε ήταν ίση με 7.7mgCr(VI), η οποία θεωρείται αρκετά μικρή. Τέλος, οι μάζες που απομακρύνθηκαν με τη βοήθεια των μικροοργανισμών ήταν περίπου ίσες με 20mgCr(VI). Έτσι, εάν ήταν δυνατόν να καταταχθούν οι παραπάνω περιπτώσεις ανάλογα με την αποτελεσματικότητά τους να απομακρύνουν εξασθενές χρώμιο, τους μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης καθώς και μάζες έδωσε η συζευγμένη βιοτική και αβιοτική περίπτωση, ενώ στη συνέχεια μέσω βιολογικής απομάκρυνσης κατάφεραν να απομακρυνθούν ικανοποιητικές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου. Η χημική απομάκρυνση, χωρίς την

προσθήκη τροφής δίνει μικρούς ρυθμούς και ποσότητες που απομακρύνθηκαν, ενώ η φυσική προσρόφηση δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική.

### 4.3. Αποτελέσματα μικρόκοσμων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα των μικρόκοσμων, που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας. Συνολικά εξετάστηκαν 5 διαφορετικές θειαναγωγικές συνθήκες αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Ως επί το πλείστον, οι περιπτώσεις των πειραμάτων μικρόκοσμου πραγματοποιήθηκαν σε δύο ή περισσότερους περιέκτες (duplicates) με στόχο της μελέτη επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

- 1) **Προσρόφηση του εδάφους (control)** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες, οι οποίοι είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος τα οποία προέρχονταν από τη μητρική καλλιέργεια (Περίπτωση 1).
- 2) **Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο** : χρησιμοποιήθηκε ένας (1) περιέκτης, ο οποίος είχε πληρωθεί με νερό και έδαφος από τη μητρική (Περίπτωση 2).
- 3) **Χημική αναγωγή** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες που είχαν πληρωθεί με αποστειρωμένο νερό και έδαφος και θειούχο σίδηρο ( $\text{FeS}$ ), και δύο (2) περιέκτες με αποστειρωμένο νερό και έδαφος και διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). (Περιπτώσεις 3 και 4).
- 4) **Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες στους οποίους προστέθηκε μελάσα, ένας (1) περιέκτης στον οποίο προστέθηκε μελάσα, αλλά κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας δεν γινόταν περαιτέρω προσθήκη θειικών ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), και δύο (2) περιέκτες στους οποίους προστέθηκε γαλακτοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) (Περιπτώσεις 5 και 6).
- 5) **Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με προσθήκη αναγωγικού μέσου** : χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες στους οποίους έγινε προσθήκη μελάσας και θειούχου σιδήρου, ένας (1) περιέκτης στον οποίο προστέθηκε μελάσα και θειούχος σίδηρος, αλλά δεν γινόταν τροφοδοσία με θειικά ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Περίπτωση 7), και δύο (2) περιέκτες, στους οποίους έγινε προσθήκη μελάσας και διαλύματος επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4$ ) (Περίπτωση 8). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δύο (2) περιέκτες στους οποίους προστέθηκε EVO και

θειούχος σίδηρος (Περίπτωση 9), και ένας (1) περιέκτης στον οποίο προστέθηκε EVO και διάλυμα FeSO<sub>4</sub> (Περίπτωση 10).

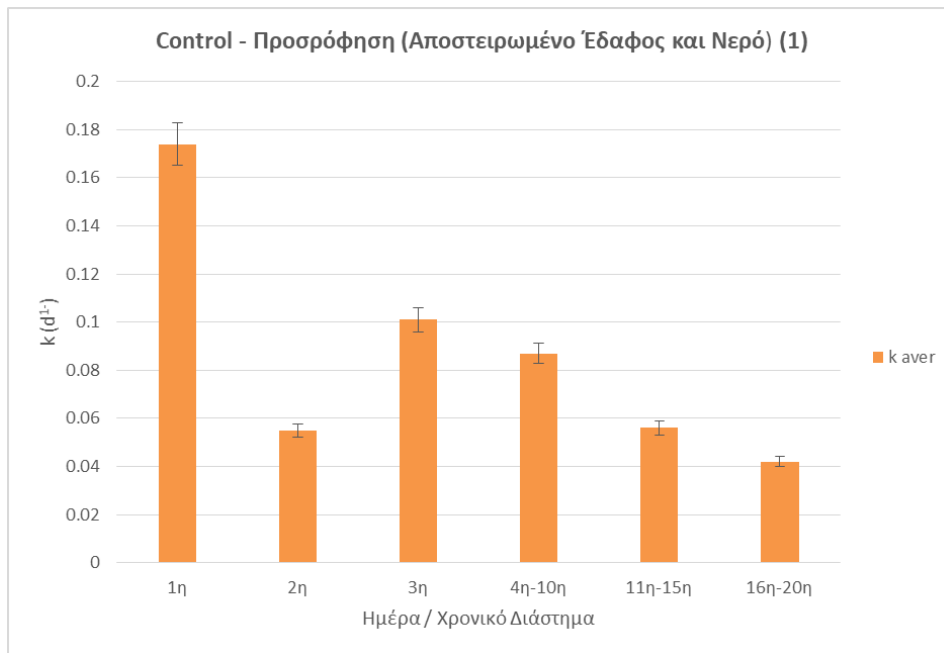
Τα πειράματα των μικρόκοσμων διήρκησαν 90 ημέρες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από κάθε περίπτωση αναλύονται παρακάτω.

#### 4.3.1. Προσρόφηση εφάδους (Περίπτωση 1)

Σκοπός της διεξαγωγής του συγκεκριμένου πειράματος ήταν ο υπολογισμός της ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου την οποία μπορεί να προσροφήσει το έδαφος. Το εδαφικό υλικό και το νερό από τη μητρική καλλιέργεια που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη περίπτωση αποστειρώθηκαν με σκοπό την επίτευξη της διακοπής της μικροβιακής δραστηριότητας. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στον πρώτο (1<sup>ο</sup>) κύκλο ήταν ίση με 1 mg/L, ενώ στον δεύτερο (2<sup>ο</sup>) έως και τον πέμπτο (5<sup>ο</sup>) κύκλο έγινε προσθήκη 2mg/L, και από τον 6<sup>ο</sup> μέχρι και το πέρας των πειραματικών διαδικασιών ήταν ίση με 3mg/L. Πραγματοποιήθηκαν αρκετές μετρήσεις με τις πιο ενδεικτικές να παρουσιάζονται στον Πίνακα 32, και στο σχήμα 4.9, στα οποία φαίνεται πως ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) ήταν αργός σε όλους τους κύκλους, με τη μέση τιμή αυτών να ισούται με 0.076d<sup>-1</sup>.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 1.

<i>Control – Προσρόφηση (Αποστειρωμένο έδαφος – Αποστειρωμένο νερό)</i>	
<i>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</i>	<i>Ρυθμός απομάκρυνσης k (d<sup>-1</sup>)</i>
1 <sup>η</sup>	0.174 ± 0.22
2 <sup>η</sup>	0.055 ± 0.06
3 <sup>η</sup>	0.101 ± 0.08
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	0.087 ± 0.07
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	0.056 ± 0.03
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	0.042 ± 0.03
<b>Average</b>	<b>0.076 ± 0.01</b>



Σχήμα 4-9: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης και τυπικών αποκλίσεων Cr(VI) περίπτωσης 1.

#### 4.3.2. Βιολογική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο (Περίπτωση 2)

Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε να εξεταστεί η ικανότητα των μικροοργανισμών να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III), χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου. Το έδαφος και το νερό που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τη μητρική καλλιέργεια. Όμοια με την περίπτωση (1), έλαβαν χώρα 90 ημέρες πειραματικών διαδικασιών, με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο το σύστημα τροφοδοτήθηκε με συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1mg/L, ενώ στο 2<sup>ο</sup> με 2mg/L. Από την αρχή του 6<sup>ου</sup> κύκλου μέχρι και το τέλος των πειραματικών διαδικασιών η τροφοδοσία γινόταν με 3 mg<sub>Cr(VI)</sub> /L. Από τον Πίνακα 33 και το Σχήμα 4.10 παρατηρείται ότι η προσρόφηση του εδάφους είναι σχεδόν αμελητέα όσον αφορά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ αντίθετα η αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών παίζει καθοριστικό ρόλο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνεται στη μικρή διαφορά που παρουσιάζει ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης συγκριτικά με το ρυθμό βιοτικής απομάκρυνσης στην κάθε χρονική περίοδο αντίστοιχα, μέχρι και τον 8<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων. Από την 41<sup>η</sup> μέρα και έπειτα, παρατηρείται ο ρυθμός συνολικής απομάκρυνσης να είναι ο μισός συγκριτικά με εκείνον του 8<sup>ου</sup> κύκλου, ενώ

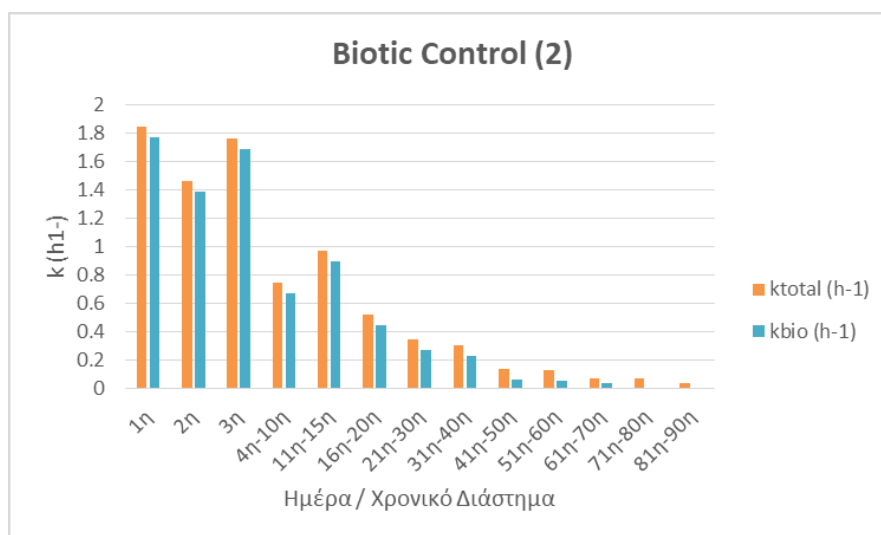


ο ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης να έχει σημειώσει μεγάλη πτώση, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ του 0.06 έως 0.005 d<sup>-1</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν την εξάντληση της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών είτε την αναχαίτισή τους.

Πίνακας 33: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2

**Control – Βιοτική δράση χωρίς αναγωγικό μέσο**

<b>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</b>	<b>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total} (d^{-1})</math></b>	<b>Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης <math>k_{biotic} (d^{-1})</math></b>
1 <sup>η</sup>	1.844 ± 0.0	1.768 ± 0.0
2 <sup>η</sup>	1.461 ± 0.0	1.385 ± 0.0
3 <sup>η</sup>	1.759 ± 0.0	1.683 ± 0.0
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	0.748 ± 0.0	0.672 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	0.972 ± 0.0	0.896 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	0.521 ± 0.0	0.445 ± 0.0
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	0.344 ± 0.0	0.268 ± 0.0
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.305 ± 0.0	0.229 ± 0.0
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.137 ± 0.0	0.061 ± 0.0
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.129 ± 0.0	0.053 ± 0.0
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.073 ± 0.0	0.035 ± 0.0
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.071 ± 0.0	0.005 ± 0.0
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.04 ± 0.0	-



Σχήμα 4-10 : Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 2

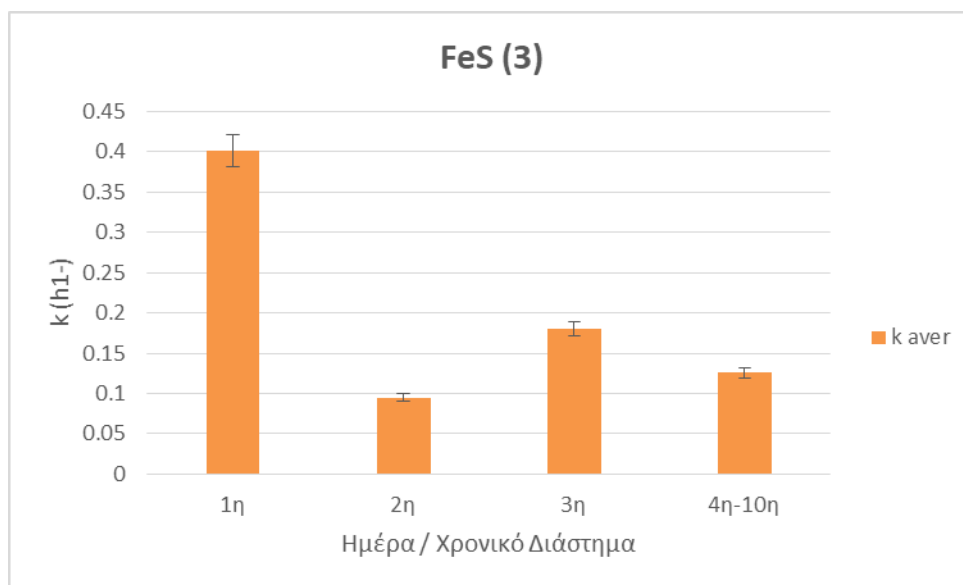
### 4.3.3. Χημική Αναγωγή (Περιπτώσεις 3 και 4)

Στόχος του πειράματος ήταν να εξεταστεί η αναγωγή του Cr(VI) με την προσθήκη χημικού μέσου και συγκεκριμένα με τη χρήση σιδήρου. Το έδαφος και νερό που χρησιμοποιήθηκαν στις περιπτώσεις αυτές είχαν υποστεί αποστείρωση, με σκοπό τον αποκλεισμό οποιασδήποτε βιολογικής δράσης. Στην περίπτωση 3 προστέθηκε FeS και πραγματοποιήθηκαν 4 πειραματικοί κύκλοι, ενώ στην περίπτωση 4 διάλυμα  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  και έλαβαν χώρα 6 κύκλοι. Οι αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου και στις δύο περιπτώσεις ήταν 1mg/L στον 1<sup>ο</sup> κύκλο και 2mg/L από τον 2<sup>ο</sup> μέχρι και τον 6<sup>ο</sup>.

Παρατηρείται από τον Πίνακα 34 καθώς και από το Σχήμα 4.11 ότι στον 1<sup>ο</sup> κύκλο υπάρχει απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, η οποία συγκριτικά με την περίπτωση 1 είναι λίγο μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στην χημική αναγωγή που πραγματοποιείται, η οποία όμως είναι ιδιαίτερα μειωμένη λόγω της μικρής ποσότητας FeS που προστέθηκε στους περιέκτες της περίπτωσης 3, και λόγω του γεγονότος ότι ο θειούχος σίδηρος δεν είναι τόσο ευδιάλυτος στις συνθήκες pH στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Πίνακας 34: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3

<i>Αβιοτική δράση με προσθήκη FeS</i>	
<i>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</i>	<i>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total}</math> (<math>d^{-1}</math>)</i>
1 <sup>η</sup>	0.402 ± 0.021
2 <sup>η</sup>	0.095 ± 0.002
3 <sup>η</sup>	0.18 ± 0.004
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	0.126 ± 0.021

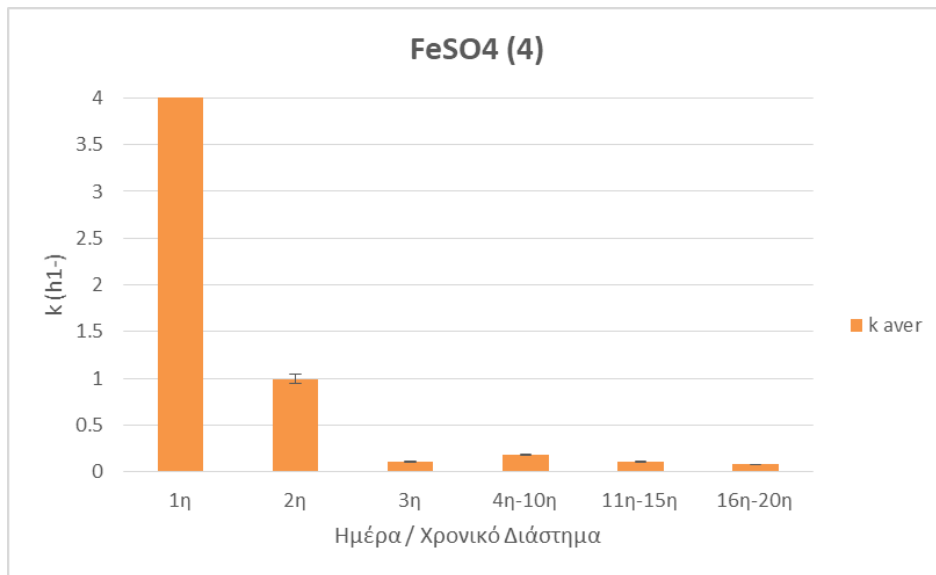


Σχήμα 4-11: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 3

Στην περίπτωση 4 (Πίνακας 35 και Σχήμα 4.12), παρατηρείται στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πολύ υψηλή τιμή ρυθμού απομάκρυνσης, η οποία οφείλεται καθαρά στην χημική αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου από τον δισθενή σίδηρο που προστέθηκε μέσω του διαλύματος επταένυδρου θειικού σιδήρου. Στη συνέχεια, ο ρυθμός μειώνεται πολύ απότομα σε διάστημα μιας ημέρας, και ακόμη περισσότερο μέσα στους επόμενους 3 πειραματικούς κύκλους.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4

<b>Αβιοτική δράση με προσθήκη FeSO<sub>4</sub></b>	
<b>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</b>	<b>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total}</math> (d<sup>-1</sup>)</b>
1 <sup>η</sup>	14.756 ± 0.0
2 <sup>η</sup>	0.995 ± 0.016
3 <sup>η</sup>	0.108 ± 0.006
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	0.183 ± 0.001
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	0.111 ± 0.004
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	0.08 ± 0.009



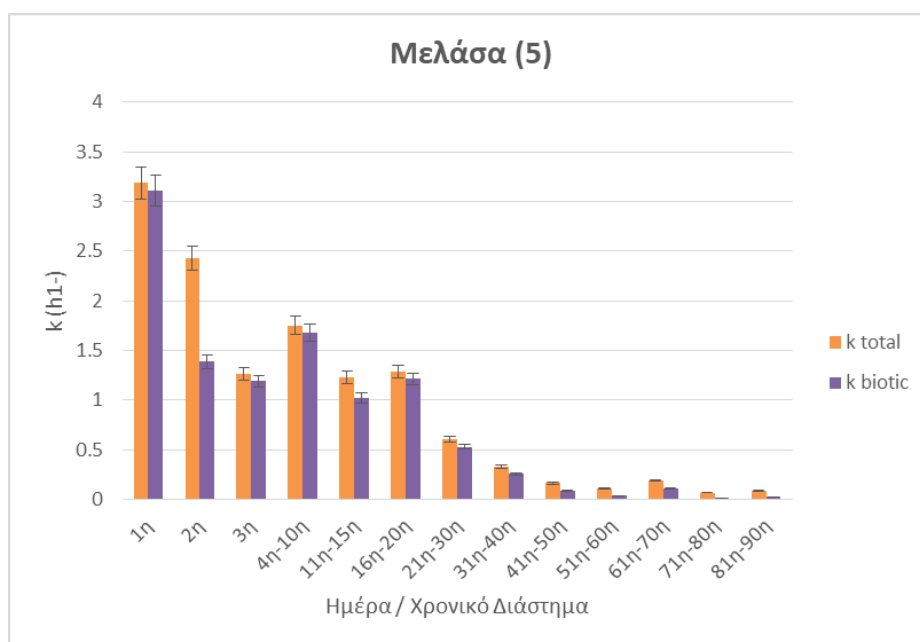
Σχήμα 4-12: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 4

#### 4.3.4. Βιολογική δράση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Περιπτώσεις 5 και 6)

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν η μελέτη της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με την προσθήκη οργανικών ενώσεων (μελάσα και ΕΝΟ), οι οποίες διαδραματίζουν το ρόλο της τροφής για τους μικροοργανισμούς. Παράλληλα, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της κάθε τροφής ξεχωριστά. Τα πειράματα και στις δύο περιπτώσεις διήρκησαν περίπου ενενήντα (90) ημέρες. Στον 1<sup>ο</sup> κύκλο η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν ίση με 1mg/L, ενώ στο 2<sup>ο</sup> αυξήθηκε στα 2mg/L. Από τον 6<sup>ο</sup> κύκλο μέχρι και το πέρας των πειραμάτων η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) κάθε κύκλου ήταν ίση με 3mg/L.

Πίνακας 36: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5

<b>Βιοτική δράση με προσθήκη μελάσας</b>		
<b>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</b>	<b>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total} (d^{-1})</math></b>	<b>Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης <math>k_{biotic} (d^{-1})</math></b>
1 <sup>η</sup>	3.186 ± 0.87	3.11 ± 0.87
2 <sup>η</sup>	2.434 ± 0.84	1.385 ± 0.0
3 <sup>η</sup>	1.266 ± 0.21	1.19 ± 0.21
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.00	1.677 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	1.229 ± 0.34	1.02 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	1.289 ± 0.53	1.213 ± 0.53
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	0.604 ± 0.22	0.529 ± 0.22
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.329 ± 0.07	0.253 ± 0.07
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.162 ± 0.03	0.086 ± 0.03
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.112 ± 0.01	0.036 ± 0.01
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.189 ± 0.00	0.112 ± 0.002
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.066 ± 0.00	0.01 ± 0.001
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.082 ± 0.03	0.026 ± 0.003



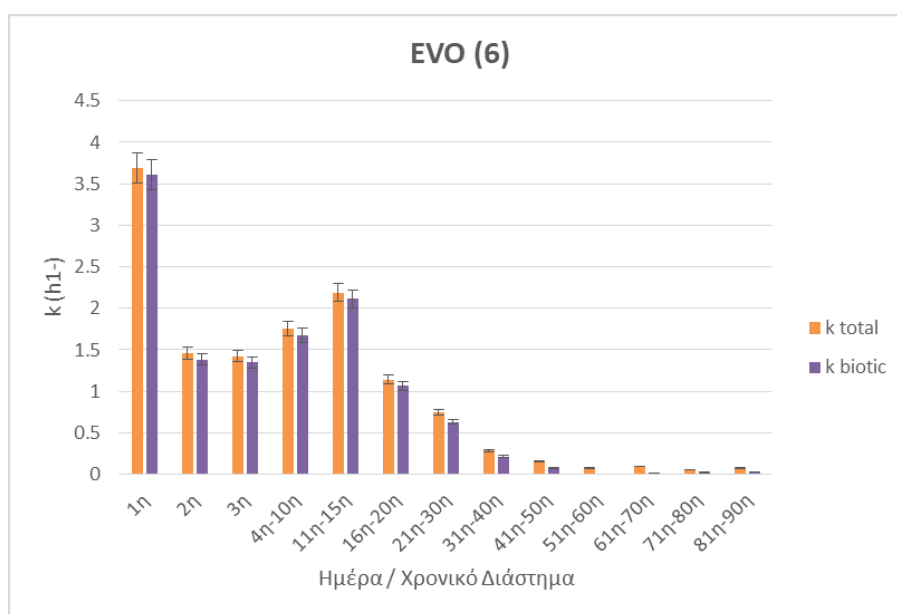
Σχήμα 4-13: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 5

Όσον αφορά το σχήμα 4.13, παρατηρείται ότι στην περίπτωση 5, μετά την προσθήκη μελάσας ως τροφή των μικροοργανισμών η βιολογική δράση είναι η επικρατέστερη. Οι διαφορές μεταξύ του συνολικού ρυθμού απομάκρυνσης και του βιοτικού ρυθμού είναι σχεδόν αμελητέες, σε όλους τους πειραματικούς κύκλους. Αυτό επιβεβαιώνει αρχικά τα αποτελέσματα της περίπτωσης 2, και το γεγονός ότι η προσρόφηση μέσω εδάφους με απουσία τροφής είναι πολύ μικρή, ενώ παράλληλα υποδεικνύει ότι με

την προσθήκη τροφής προκαλείται πολλαπλασιασμός των μικροοργανισμών και έτσι τελικά επιτυγχάνονται αυξημένοι ρυθμοί βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Πίνακας 37: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6

<b>Βιοτική δράση με προσθήκη EVO</b>		
<b>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</b>	<b>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total} (d^{-1})</math></b>	<b>Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης <math>k_{biotic} (d^{-1})</math></b>
1 <sup>η</sup>	3.689 ± 0.0	3.613 ± 0.0
2 <sup>η</sup>	1.461 ± 0.0	1.385 ± 0.0
3 <sup>η</sup>	1.425 ± 0.05	1.349 ± 0.051
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.00	1.677 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	2.191 ± 0.0	2.115 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	1.142 ± 0.64	1.066 ± 0.64
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	0.746 ± 0.32	0.632 ± 0.26
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.288 ± 0.16	0.212 ± 0.16
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.149 ± 0.02	0.073 ± 0.02
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.078 ± 0.006	-
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.095 ± 0.001	0.019 ± 0.001
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.055 ± 0.006	0.021 ± 0.006
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.076 ± 0.035	0.025 ± 0.001



Σχήμα 4-14: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 6

Ως επί το πλείστον παρατηρήθηκε πολύ μεγάλη βιολογική δράση, και στις δύο περιπτώσεις (περίπτωση 5 και 6), καθώς όμοια με την περίπτωση 5, έτσι και στην

περίπτωση 6, όπως φανερώνει ο πίνακας 37 και το σχήμα 4.14 οι ρυθμοί βιοτικής απομάκρυνσης είναι σχεδόν ίσοι με εκείνους της συνολικής απομάκρυνσης.

#### **4.3.5. Συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με προσθήκη αναγωγικού μέσου (Περιπτώσεις 7, 8, 9 και 10)**

Όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 3.3, με σκοπό τη διερεύνηση της συζευγμένης βιολογικής και χημικής (αβιοτικής) δράσης, με την προσθήκη διαφορετικών αναγωγικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής αντιδραστήρες.

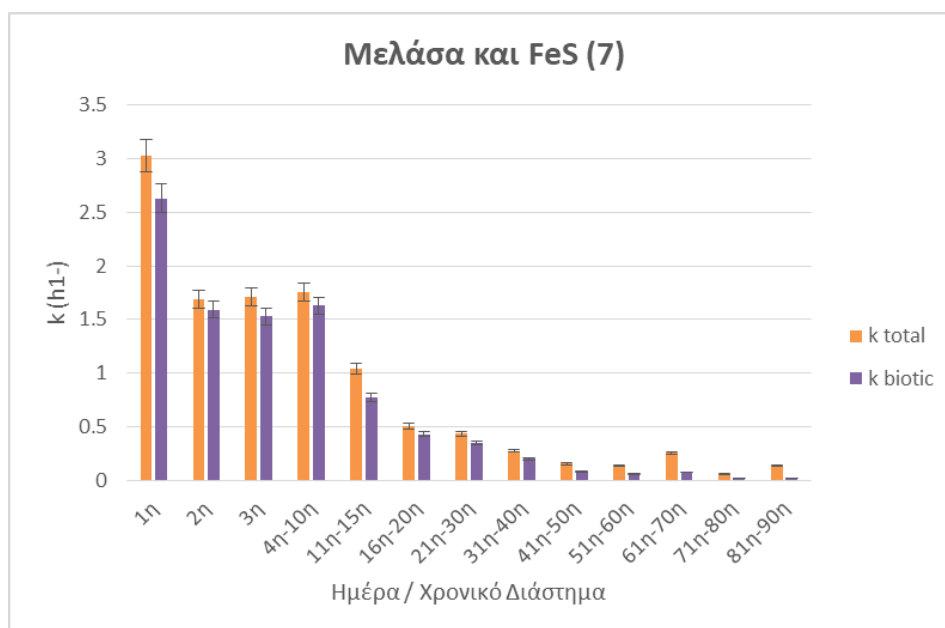
- Τρεις (3) αντιδραστήρες στους οποίους προστέθηκε διάλυμα μελάσας και θειούχος σίδηρος (FeS) με εξαίρεση τον τρίτο από αυτούς στον οποίο δεν γινόταν περαιτέρω τροφοδοσία  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Περίπτωση 7),
- Δύο (2) αντιδραστήρες με μελάσα και διάλυμα  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Περίπτωση 8),
- Δύο (2) αντιδραστήρες στους οποίους προστέθηκε γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) και θειούχος σίδηρος (FeS) (Περίπτωση 9), και
- Ένας (1) αντιδραστήρας με γαλακτωματοποιημένο φυτικό έλαιο (EVO) και διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Περίπτωση 10).

### Περίπτωση 7 : Μελάσα και Θειούχος σίδηρος FeS

Πραγματοποιήθηκαν αρκετοί πειραματικοί κύκλοι, κατά τους οποίους οι αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας εξασθενούς χρωμίου συμπίπτουν με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Παρακάτω φαίνονται οι ρυθμοί συνολικής και βιοτικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 38: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7

Μελάσα και FeS		
Ημέρα / Χρονικό Διάστημα	Ρυθμός Total απομάκρυνσης $k_{total} (d^{-1})$	Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης $k_{biotic} (d^{-1})$
1 <sup>η</sup>	3.033 ± 1.14	2.631 ± 0.07
2 <sup>η</sup>	1.685 ± 1.09	1.59 ± 0.31
3 <sup>η</sup>	1.706 ± 1.06	1.526 ± 0.3
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.0	1.627 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	1.036 ± 0.65	0.774 ± 0.43
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	0.504 ± 0.39	0.428 ± 0.39
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	0.432 ± 0.1	0.347 ± 0.1
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.272 ± 0.06	0.196 ± 0.059
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.152 ± 0.02	0.076 ± 0.02
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.131 ± 0.03	0.055 ± 0.03
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.253 ± 0.13	0.071 ± 0.05
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.057 ± 0.02	0.02 ± 0.02
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.131 ± 0.06	0.021 ± 0.005



Σχήμα 4-15: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 7

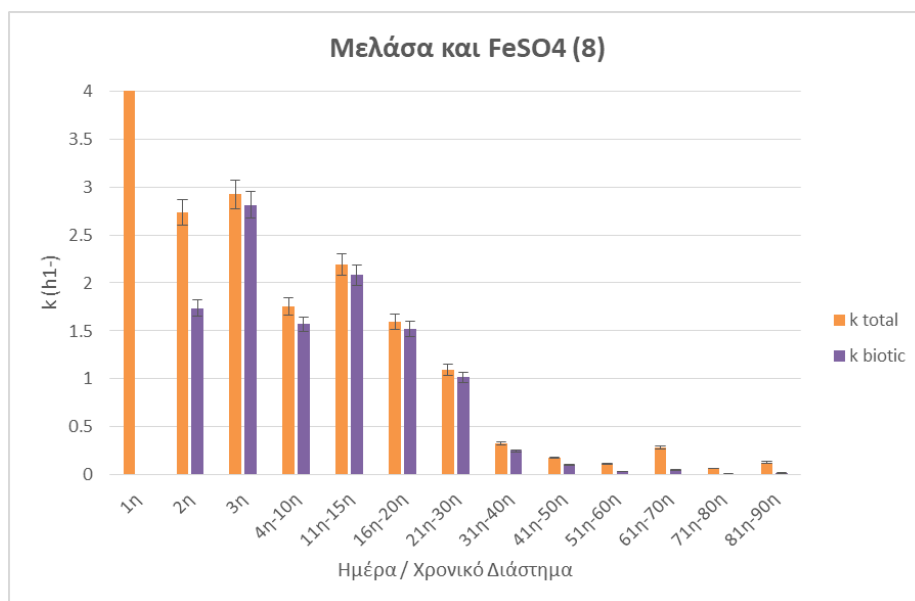


### **Περίπτωση 8: Μελάσα και διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )**

Πραγματοποιήθηκαν πειραματικοί κύκλοι, όπου στον 1<sup>ο</sup> η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 1mg/L, στο 2<sup>ο</sup> ήταν 2mg/L, ενώ από τον 6<sup>ο</sup> και μετά αυξήθηκε στα 3mg/L. Στον Πίνακα 38 φαίνονται οι ταχύτητες συνολικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, καθώς και οι ταχύτητες απομάκρυνσής του μέσω βιολογικής δράσης. Παρατηρείται ότι η συγκεκριμένη περίπτωση συνδυασμού αναγωγικών μέσων δίνει πολύ μεγάλους ρυθμούς απομάκρυνσης σε μικρό χρονικό διάστημα, άρα κρίνεται αρκετά αποτελεσματική. Το γεγονός ότι στον 1<sup>ο</sup> κύκλο ο συνολικός ρυθμός απομάκρυνσης ισούται με 14.756 d<sup>-1</sup>, ενώ οι επόμενοι κυμαίνονται μεταξύ του 2.733 d<sup>-1</sup> έως 0.131 d<sup>-1</sup>, οφείλεται στην άμεση αντίδραση του Fe<sup>2+</sup> με το Cr(VI).

Πίνακας 39: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8

<b>Μελάσα και <math>\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>		
<b>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</b>	<b>Ρυθμός Total απομάκρυνσης <math>k_{total} (d^{-1})</math></b>	<b>Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης <math>k_{biotic} (d^{-1})</math></b>
1 <sup>η</sup>	14.756 ± 0.0	-
2 <sup>η</sup>	2.733 ± 0.0	1.738 ± 0.03
3 <sup>η</sup>	2.921 ± 0.0	2.813 ± 0.0
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.0	1.57 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	2.191 ± 0.0	2.08 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	1.596 ± 0.0	1.516 ± 0.0
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	1.094 ± 0.2	1.017 ± 0.2
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.325 ± 0.03	0.249 ± 0.03
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.178 ± 0.02	0.102 ± 0.02
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.114 ± 0.02	0.038 ± 0.02
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.288 ± 0.24	0.052 ± 0.06
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.068 ± 0.002	0.009 ± 0.002
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.131 ± 0.097	0.02 ± 0.006



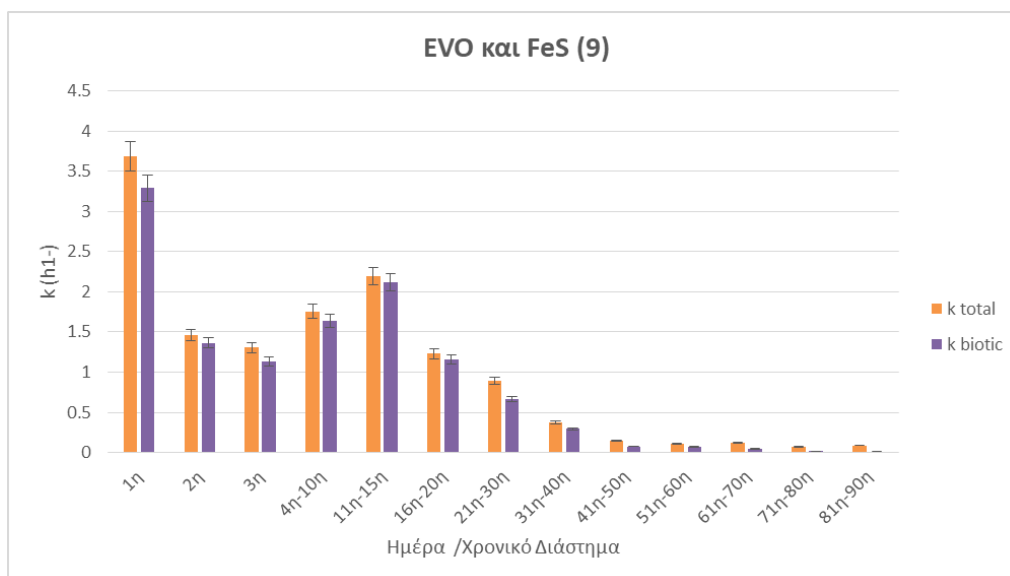
Σχήμα 4-16: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 8

### Περίπτωση 9: EVO και θειούχος σίδηρος FeS

Πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα και οι αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του Cr(VI) ήταν πανομοιότυπες με τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Πίνακας 40: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9

EVO και FeS		
Ημέρα / Χρονικό Διάστημα	Ρυθμός Total απομάκρυνσης $k_{total} (d^{-1})$	Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης $k_{biotic} (d^{-1})$
1 <sup>η</sup>	3.689 ± 0.0	3.287 ± 0.0
2 <sup>η</sup>	1.461 ± 0.0	1.366 ± 0.0
3 <sup>η</sup>	1.307 ± 0.22	1.127 ± 0.22
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.0	1.633 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	2.191 ± 0.0	2.115 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	1.229 ± 0.52	1.153 ± 0.52
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	0.892 ± 0.48	0.669 ± 0.27
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.372 ± 0.22	0.296 ± 0.22
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.144 ± 0.04	0.077 ± 0.04
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.114 ± 0.02	0.068 ± 0.04
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.124 ± 0.06	0.048 ± 0.06
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.072 ± 0.04	0.019 ± 0.02
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.09 ± 0.01	0.014 ± 0.01



Σχήμα 4-17: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 9

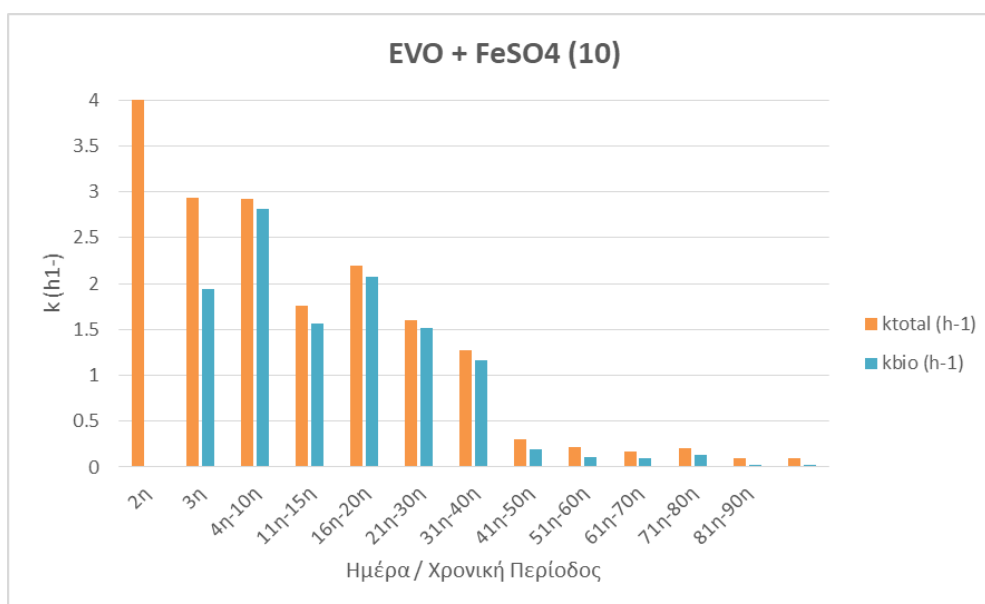
#### **Περίπτωση 10: EVO και διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O)**

Στην περίπτωση 10 έλαβαν χώρα αρκετοί πειραματικοί κύκλοι, και η τροφοδοσία με εξασθενές χρώμιο πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο όπως σε όλες τις περιπτώσεις. Στο Πίνακα 41 και στο Σχήμα 4.18 φαίνονται οι μεταβολές των ρυθμών απομάκρυνσης του Cr(VI) συνολικά αλλά και βιοτικά, ενώ διαπιστώνεται ότι στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο ο ρυθμός ήταν ιδιαίτερα αυξημένος. Αυτό οφείλεται στην άμεση αντίδραση που παρουσιάζει ο δισθενής σίδηρος (Fe<sup>2+</sup>) με το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)).

Πίνακας 41: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10

**EVO και FeSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O**

Ημέρα / Χρονικό Διάστημα	Ρυθμός Total απομάκρυνσης $k_{total} (d^{-1})$	Ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης $k_{biotic} (d^{-1})$
1 <sup>η</sup>	14.756 ± 0.0	-
2 <sup>η</sup>	2.932 ± 0.0	1.937 ± 0.0
3 <sup>η</sup>	2.923 ± 0.0	2.815 ± 0.0
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	1.753 ± 0.0	1.57 ± 0.0
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	2.191 ± 0.0	2.08 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	1.596 ± 0.0	1.516 ± 0.0
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	1.268 ± 0.0	1.159 ± 0.0
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.307 ± 0.0	0.193 ± 0.0
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.219 ± 0.0	0.11 ± 0.0
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	0.175 ± 0.0	0.099 ± 0.0
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.207 ± 0.0	0.131 ± 0.0
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.096 ± 0.0	0.02 ± 0.0
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	0.099 ± 0.0	0.024 ± 0.0



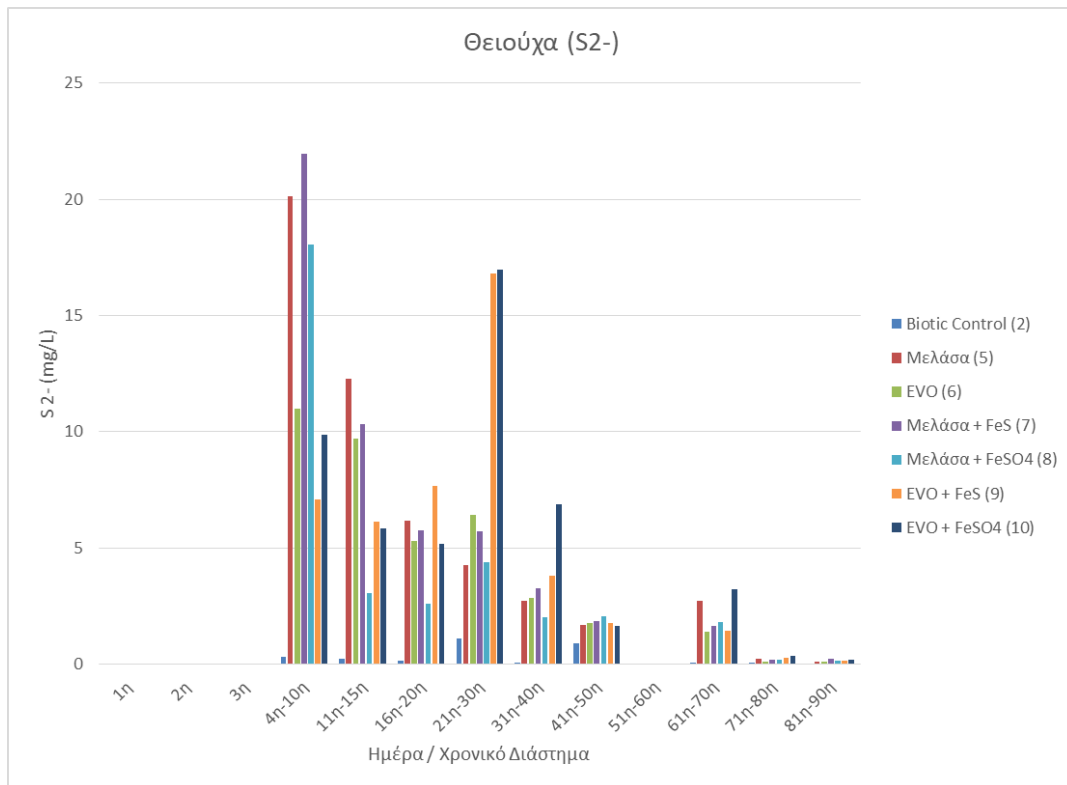
Σχήμα 4-18: Αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) περίπτωσης 10

#### 4.3.6. Άλλες παράμετροι πειραμάτων μικρόκοσμου

Με στόχο την παρακολούθηση των πειραμάτων, εκτός από τις μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις των θειούχων ιόντων ( $S^{2-}$ ) σε mg/L. Στον Πίνακα και στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων, ανά χρονικό διάστημα και ανά περίπτωση.

Πίνακας 42: Αποτελέσματα μετρήσεων για τα θειούχα ( $S^{2-}$ )

<i>Θειούχα (<math>S^{2-}</math>) σε mg/L</i>							
<i>Ημέρα / Χρονικό Διάστημα</i>	<i>Biotic Control (2)</i>	<i>Μελάσα (5)</i>	<i>EVO (6)</i>	<i>Μελάσα + FeS (7)</i>	<i>Μελάσα + FeSO<sub>4</sub> (8)</i>	<i>EVO + FeS (9)</i>	<i>EVO + FeSO<sub>4</sub></i>
1 <sup>η</sup>	-	-	-	-	-	-	-
2 <sup>η</sup>	-	-	-	-	-	-	-
3 <sup>η</sup>	-	-	-	-	-	-	-
4 <sup>η</sup> – 10 <sup>η</sup>	0.33 ± 0.2	20.13 ± 3.0	11 ± 0.6	21.95 ± 0.5	18.07 ± 0.3	7.09 ± 0.7	9.87 ± 4.8
11 <sup>η</sup> – 15 <sup>η</sup>	0.24 ± 0.0	12.28 ± 0.0	9.7 ± 0.0	10.31 ± 0.0	3.08 ± 0.0	6.14 ± 0.0	5.84 ± 0.0
16 <sup>η</sup> – 20 <sup>η</sup>	0.16 ± 0.0	6.17 ± 0.0	5.3 ± 0.0	5.77 ± 0.0	2.6 ± 0.0	7.66 ± 0.0	5.16 ± 0.0
21 <sup>η</sup> – 30 <sup>η</sup>	1.12 ± 1.5	4.27 ± 2.0	6.44 ± 2.9	5.74 ± 4.4	4.41 ± 1.4	16.8 ± 16.3	16.99 ± 17.2
31 <sup>η</sup> – 40 <sup>η</sup>	0.07 ± 0.0	2.72 ± 0.0	2.87 ± 0.0	3.26 ± 0.0	2.03 ± 0.0	3.79 ± 0.0	6.86 ± 0.0
41 <sup>η</sup> – 50 <sup>η</sup>	0.92 ± 1.2	1.67 ± 0.13	1.78 ± 0.8	1.88 ± 0.4	2.06 ± 0.02	1.78 ± 0.5	1.64 ± 2.1
51 <sup>η</sup> – 60 <sup>η</sup>	-	-	-	-	-	-	-
61 <sup>η</sup> – 70 <sup>η</sup>	0.08 ± 0.0	2.74 ± 0.0	1.38 ± 0.0	1.66 ± 0.0	1.83 ± 0.0	1.45 ± 0.0	3.23 ± 0.0
71 <sup>η</sup> – 80 <sup>η</sup>	0.05 ± 0.0	0.22 ± 0.0	0.12 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.21 ± 0.0	0.28 ± 0.0	0.34 ± 0.0
81 <sup>η</sup> – 90 <sup>η</sup>	-	0.13 ± 0.0	0.13 ± 0.0	0.24 ± 0.0	0.17 ± 0.0	0.14 ± 0.0	0.18 ± 0.0

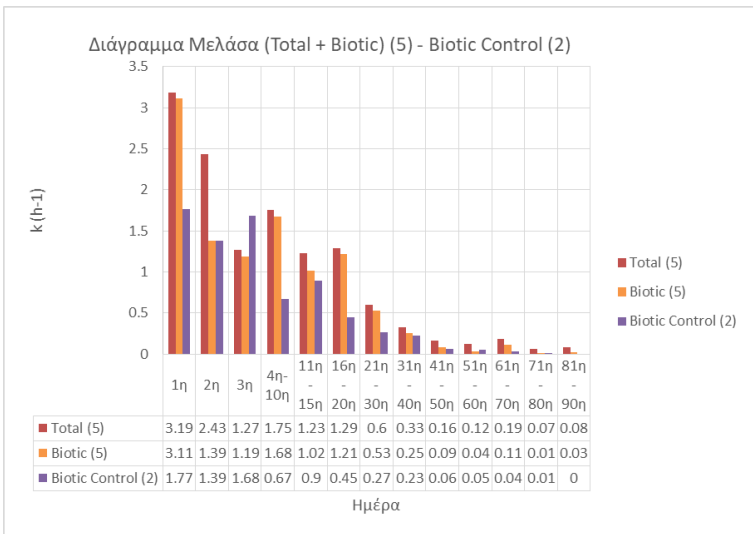


Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θειούχων ιόντων παρατηρούνται στις περιπτώσεις που οι περιέκτες έχουν τροφοδοτηθεί με μελάσα (Περίπτωση 5, 7 και 8). Πιο συγκεκριμένα, σε μετρήσεις που έγιναν στο χρονικό διάστημα της 4<sup>ης</sup> μέχρι και την 10<sup>η</sup> ημέρα, οι συγκεντρώσεις είναι ίσες με 20.13 mg/L, 21.95 mg/L και 18.07 mg/L αντίστοιχα. Ωστόσο, από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι μετά την 30<sup>η</sup> ημέρα έχουν μειωθεί αρκετά, και η τιμή τους είναι κοντά στα 2 mg/L. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε EVO σαν πηγή οργανικού άνθρακα, σε συνδυασμό με τη προσθήκη χημικού μέσου (Περίπτώσεις 9 και 10), οι συγκεντρώσεις των θειούχων, ενώ ήταν χαμηλές στην αρχή των μετρήσεων, στη συνέχεια παρουσίασαν σταδιακή αύξηση μέχρι το χρονικό διάστημα της 21<sup>ης</sup>-30<sup>ης</sup> ημέρας, κατά το οποίο έφτασαν στην μέγιστη τιμή τους (16.8 mg/L και 16.99 mg/L, αντίστοιχα). Τα θειοαναγωγικά βακτήρια που αναπτύσσονται μέσα στους περιέκτες, κατά τη διάρκεια της οξείδωσης που προκαλούν στις οργανικές ενώσεις (Μελάσα και EVO), παράγουν προϊόντα όπως το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), το οποίο έχει τη δυνατότητα να ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III) και στη συνέχεια να σχηματίζει ενώσεις, όπως το Cr(OH)<sub>3</sub>, είτε θειούχες ενώσεις, οι οποίες έχουν την τάση να κατακρημνίζονται, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που παρουσιάστηκαν στο Υποκεφάλαιο 2.10.2 (ενότητα των θειοαναγωγικών βακτηρίων).

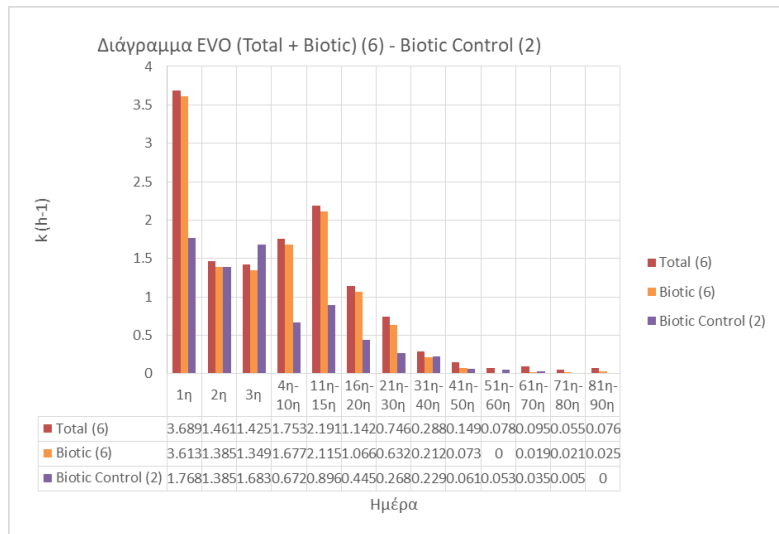
#### **4.4. Σύγκριση – Σχολιασμός αποτελεσμάτων μικρόκοσμων**

##### **4.4.1. Σύγκριση βιολογικής απομάκρυνσης των περιπτώσεων 5, 6, 7, 8, 9 και 10 με την περίπτωση 2 (Biotic Control)**

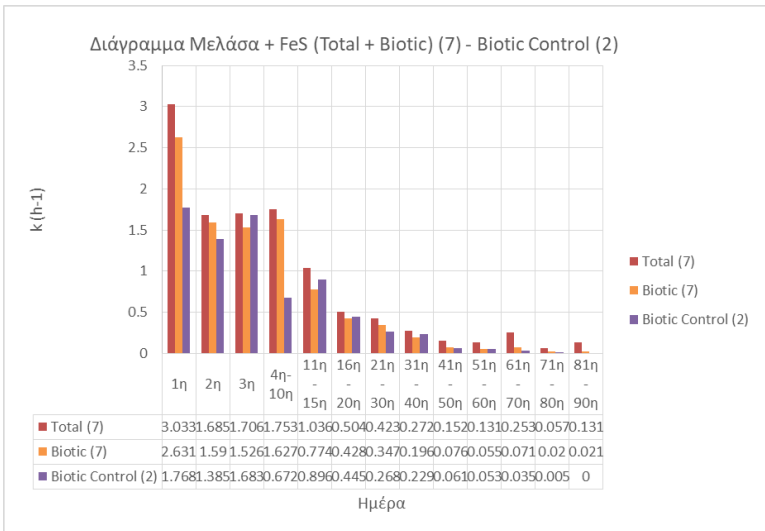
Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.3.2. η περίπτωση 2 πραγματοποιήθηκε με σκοπό να εξεταστεί η ικανότητα των μικροοργανισμών να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου. Συγκρίνοντας ξεχωριστά όλες τις περιπτώσεις που υπάρχει βιολογική αναγωγή του Cr(VI) (Περιπτώσεις 5, 6, 7, 8, 9 και 10) με την control βιολογική αναγωγή (Περίπτωση 2) προέκυψαν τα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24).



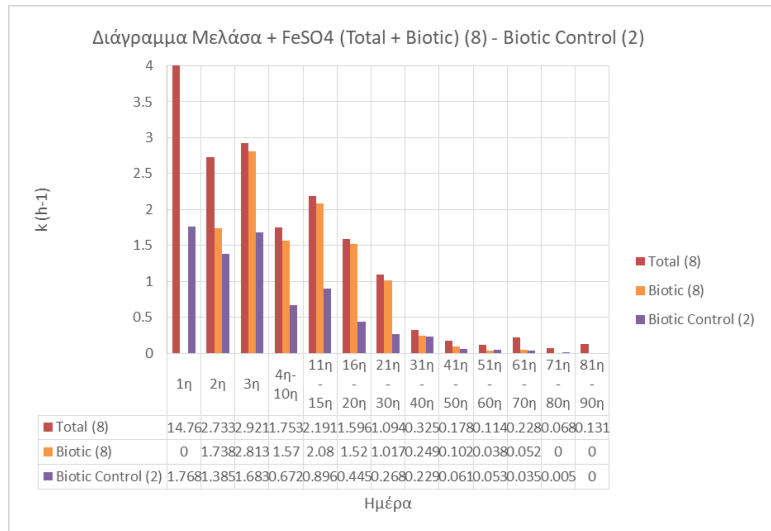
Σχήμα 4-19: Σύγκριση Περίπτωσης 5 – Περίπτωσης 2



Σχήμα 4-20: Σύγκριση Περίπτωσης 6 – Περίπτωσης 2

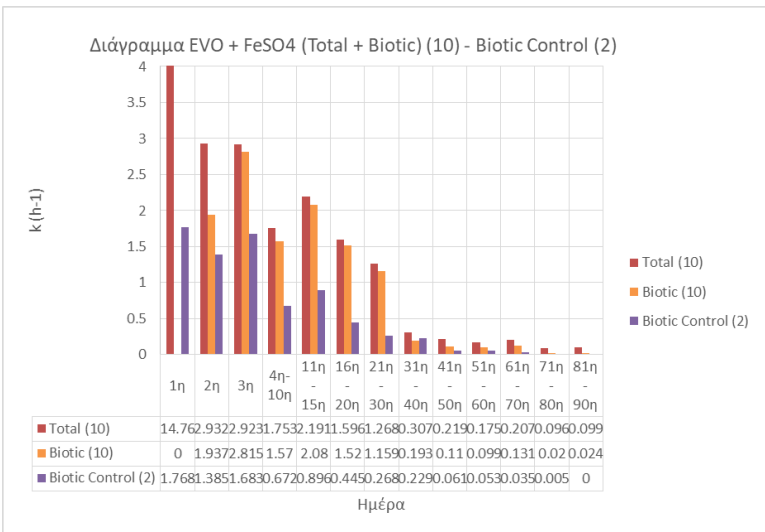
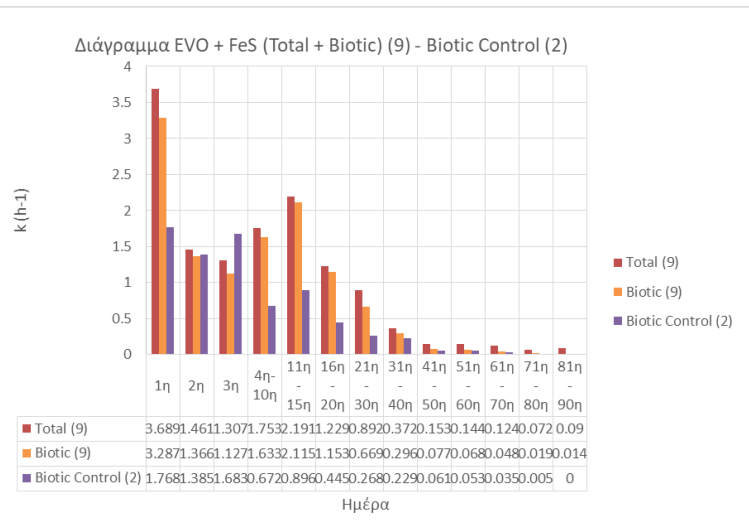


Σχήμα 4-21: Σύγκριση Περίπτωσης 7 – Περίπτωσης 2



Σχήμα 4-22: Σύγκριση Περίπτωσης 8 – Περίπτωσης 2





Σχήμα 4-23: Σύγκριση Περίπτωσης 9 – Περίπτωσης 2

Σχήμα 4-24: Σύγκριση περίπτωσης 10 – Περίπτωσης 2

Στα Σχήματα 4.19 και 4.20 παρατηρείται ότι στον 1<sup>ο</sup> κύκλο των περιπτώσεων 5 και 6, μόλις γίνεται προσθήκη τροφής (Μελάσα και EVO) στους αντιδραστήρες και τροφοδοτούνται με εξασθενές χρώμιο, ο ρυθμός βιολογικής αναγωγής είναι σχεδόν διπλάσιος συγκριτικά με εκείνον της περίπτωσης του Biotic Control. Γενικότερα, με την προσθήκη τροφής, δηλαδή οργανικού άνθρακα, επιτυγχάνεται η αύξηση των δοτών ηλεκτρονίων, οπότε οι ρυθμοί αναγωγής αυξάνονται απότομα, μέχρι να καταναλωθεί ένα μεγάλο μέρος τροφής από τους μικροοργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, τα θειοαναγωγικά βακτήρια που έχουν αναπτυχθεί, κατά τη διάρκεια της οξειδωσης που προκαλούν στις οργανικές αυτές ενώσεις, παράγουν προϊόντα, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) με μεγάλες ταχύτητες. Έτσι, περισσότερη τροφή για τους μικροοργανισμούς συνεπάγεται και μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης. Παράλληλα, λόγω της αναγωγής που υφίστανται τα θειικά ιόντα που υπάρχουν μέσα στους περιέκτες, παράγεται υδρόθειο, το οποίο με τη σειρά του ανάγει το εξασθενές χρώμιο, σε τρισθενές και στη συνέχεια προκαλεί το σχηματισμό ενώσεων, όπως το Cr(OH)<sub>3</sub>, είτε θειούχες ενώσεις που έχουν την τάση να κατακρημνίζονται.

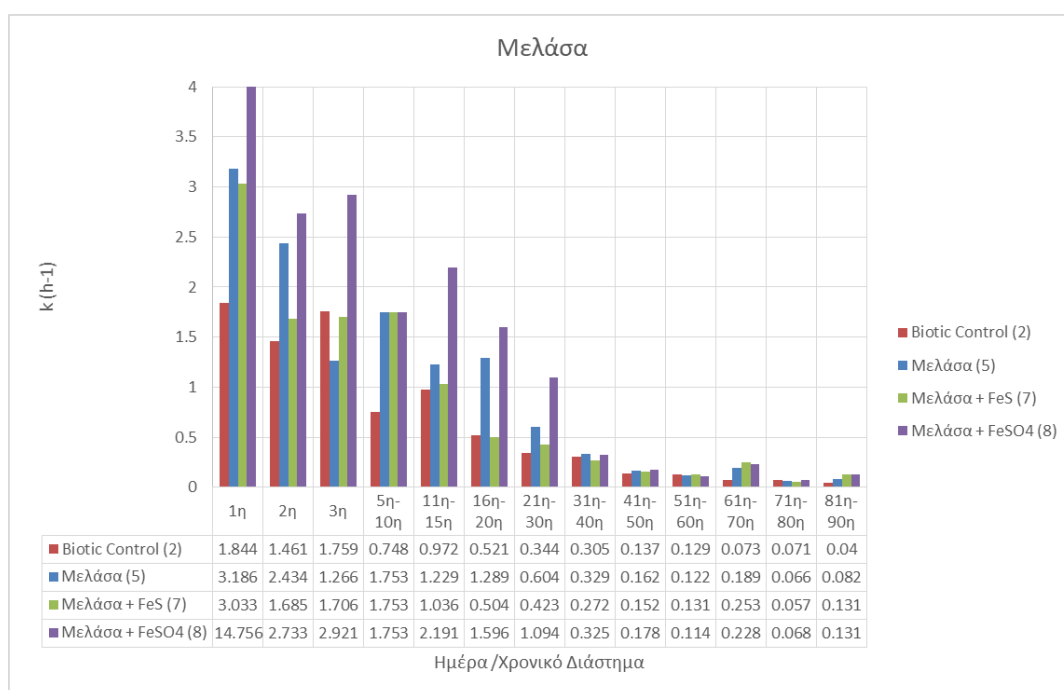
Στο Σχήμα 4.21 φαίνεται πως στον 1<sup>ο</sup> κύκλο της περίπτωσης 7, μετά δηλαδή την προσθήκη μελάσας, θειούχου σιδήρου και εξασθενούς χρωμίου, ο ρυθμός απομάκρυνσης μέσω βιολογικής δράσης σχεδόν ισούται με εκείνον του 1<sup>ου</sup> κύκλου της περίπτωσης 2, δηλαδή με την ικανότητα των μικροοργανισμών να ανάγουν το Cr(VI) χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου, ενώ είναι ο μισός του συνολικού ρυθμού. Ουσιαστικά, στον 1<sup>ο</sup> κύκλο παρατηρείται, εκτός από βιολογική αναγωγή και χημική, της οποίας ο ρυθμός ισούται με εκείνον της βιολογικής. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανάπτυξης σιδηροαναγωγικών βακτηρίων, τα οποία έχουν προέλθει από την προσθήκη του θειούχου σιδήρου και της μελάσας στους αντιδραστήρες. Ο δισθενής σίδηρος αντιδρά χημικά με το εξασθενές χρώμιο και τελικά προκαλεί την αναγωγή του σε τρισθενές, με τελικό στάδιο την κατακρήμνισή του με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί ο διαθέσιμος βιογενής Fe(II). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.21 μετά την 4<sup>η</sup> μέρα των πειραμάτων ο ρυθμός βιολογικής απομάκρυνσης τείνει να είναι ίσος με το συνολικό ρυθμό απομάκρυνσης, οπότε είναι φανερό ότι έχει καταναλωθεί όλος ο διαθέσιμος δισθενής σίδηρος οπότε έχει σταματήσει η χημική αναγωγή. Από τον 4<sup>ο</sup> κύκλο και μετά παρατηρείται ότι ο ρυθμός βιολογικής απομάκρυνσης είναι ο διπλάσιος συγκριτικά με εκείνον της περίπτωσης 2, και αυτό οφείλεται στην ύπαρξη της τροφής.

Στα Σχήματα 4.22 και 4.24, όπου συγκρίνεται η περίπτωση 8 με την 2, και η 10 με τη 2 αντίστοιχα, φανερώνεται στον 1<sup>ο</sup> κύκλο ένας υπερβολικά αυξημένος ρυθμός συνολικής απομάκρυνσης του Cr(VI), ενώ παράλληλα η βιοτική απομάκρυνση ισούται με το μηδέν. Στον συγκεκριμένο κύκλο υπάρχει μόνο χημική αναγωγή και κατανάλωση όλου του διαθέσιμου δισθενούς σιδήρου που περιέχει το διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου που προστέθηκε στον αντιδραστήρα. Από τον 2<sup>ο</sup> κύκλο μέχρι και το πέρας των εργαστηριακών μετρήσεων διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης σχεδόν ισούται με τον ολικό, και η μικρή διαφορά που έχουν οφείλεται στην προσρόφηση του εδάφους. Επίσης, είναι περίπου ο διπλάσιος συγκριτικά με εκείνον του Biotic Control, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη πηγής άνθρακα, οπότε και μεγαλύτερης δράσης των μικροοργανισμών.

Στο Σχήμα 4.23, όπου απεικονίζονται οι περιπτώσεις 9 και 2, φαίνεται ότι αμέσως μετά την προσθήκη ΕΝΟ, θειούχου σιδήρου και εξασθενούς χρωμίου, ο ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης είναι αυξημένος, ισούται με τον συνολικό, και είναι ο διπλάσιος της περίπτωσης 2. Λόγω της προσθήκης του ΕΝΟ ως πηγή άνθρακα, και του FeS ως χημικό μέσο, προκύπτει η ραγδαία ανάπτυξη των σιδηροαναγωγικών και των θειοαναγωγικών βακτηρίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για τον αυξημένο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Στον 2<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> παρουσιάζεται μια μικρή μείωση του ρυθμού, λόγω της εξάντλησης του δισθενούς σιδήρου, ενώ στη συνέχεια μια απότομη αύξηση (5<sup>ος</sup> κύκλος) μέχρι την εξάντληση των αναγωγικών μέσων και τη φθορά των μικροοργανισμών, όπου ο ρυθμός μειώθηκε αισθητά.

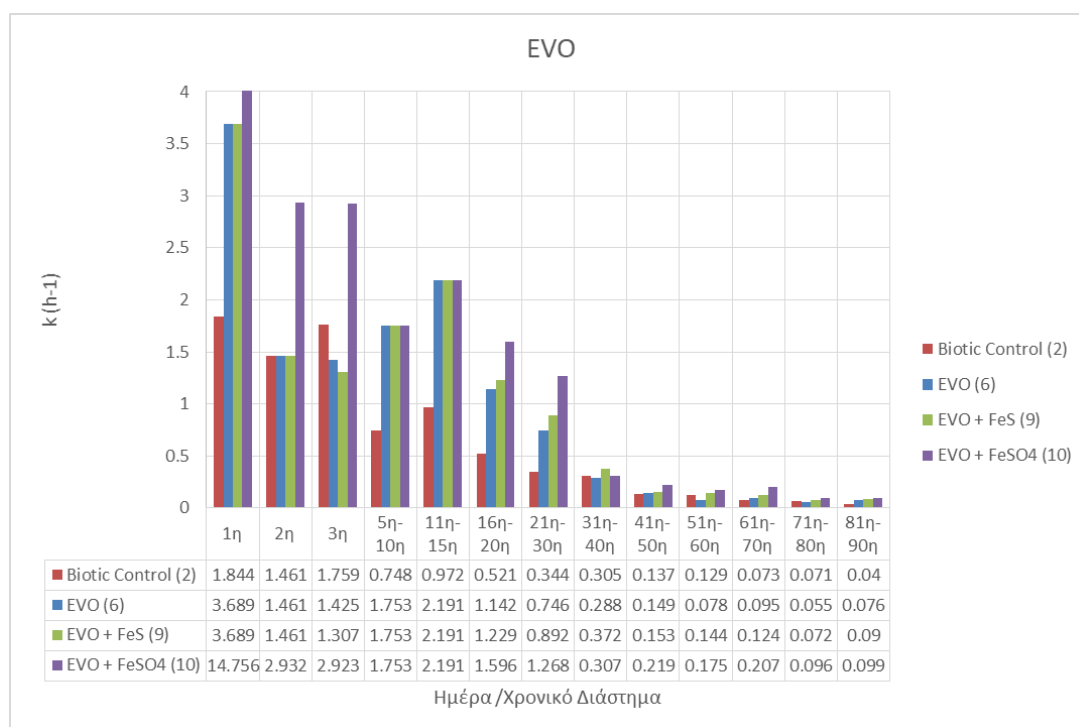
#### 4.4.2. Επίδραση του χημικού μέσου

Στο Σχήμα 4.25 παραθέτονται όλες οι περιπτώσεις που περιέχουν ως πηγή άνθρακα τη μελάσα, έτσι ώστε να αποδειχτεί ποιός συνδυασμός αποφέρει τους μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Είναι προφανές ότι η προσθήκη μελάσας και διαλύματος επταένυδρου θειικού σιδήρου στους αντιδραστήρες (Περίπτωση 8) παρουσιάζει τους υψηλότερους ρυθμούς απομάκρυνσης.



Σχήμα 4-25: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν Μελάσα

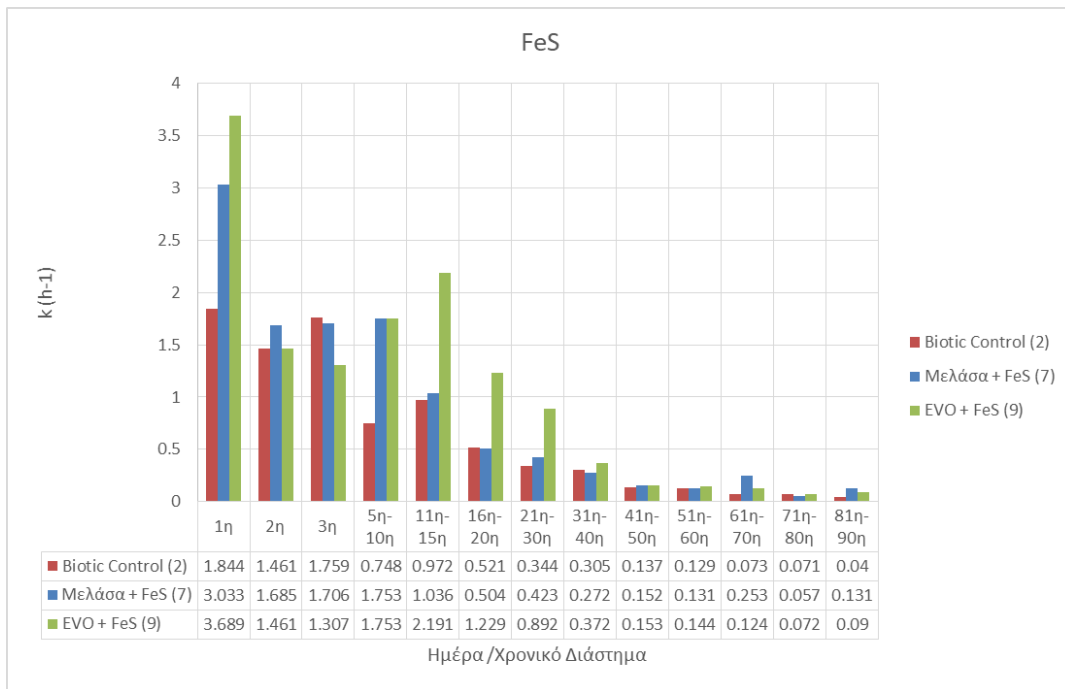
Το Σχήμα 4.26 απεικονίζει τους συνολικούς ρυθμούς αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου των περιπτώσεων που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό τους την προσθήκη EVO (γαλακτωματοποιημένου φυτικού ελαίου). Ο αντιδραστήρας που κρίνεται πιο αποτελεσματικός, όμοια με το Σχήμα 4.26, είναι εκείνος της Περίπτωσης 10 που περιέχει EVO και FeSO<sub>4</sub>.



Σχήμα 4-26: Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν EVO

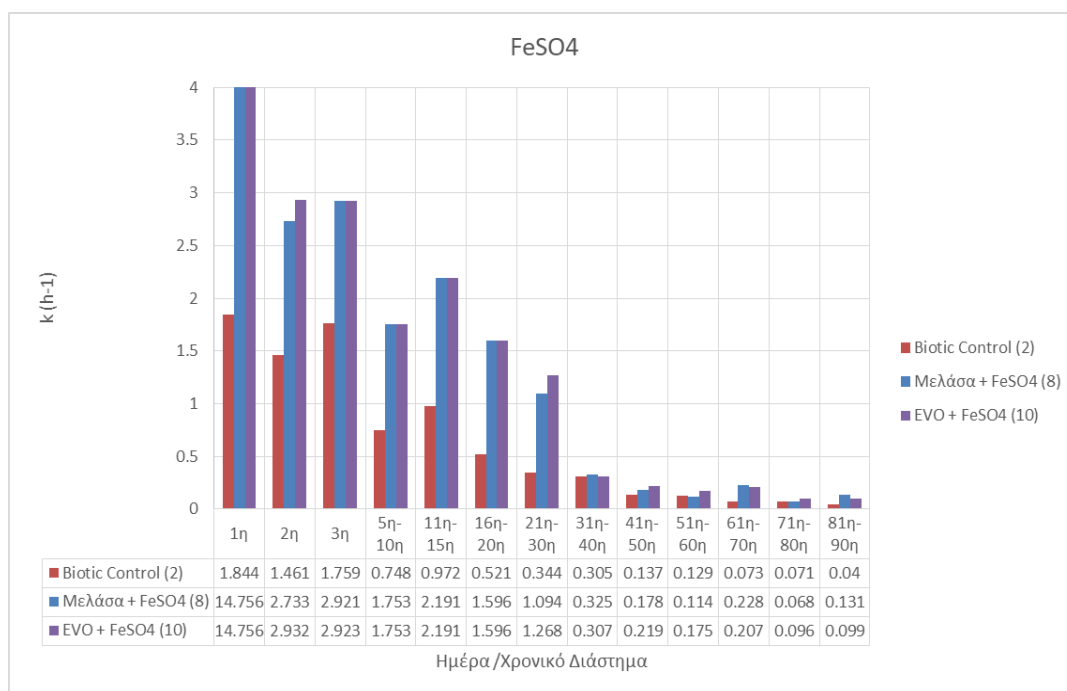
#### 4.4.3. Επίδραση του δότη ηλεκτρονίων

Στην συνέχεια, στο Σχήμα 4.27 παρουσιάζονται οι δύο περιπτώσεις που τροφοδοτήθηκαν με θειούχο σίδηρο. Ως επί το πλείστον, ο συνδυασμός EVO και FeS φαίνεται να είναι ο πιο αποτελεσματικός από τους δύο. Παρ' όλα αυτά, στο 2<sup>ο</sup> και στον 3<sup>ο</sup> κύκλο, ο συνδυασμός μελάσας και FeS φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, λόγω του γεγονότος ότι η μελάσα είναι ευκολοδιασπάσιμη τροφή και έτσι καταναλώνεται πολύ γρήγορα από τους μικροοργανισμούς. Συνολικά όμως, από τα αποτελέσματα όλων των πειραματικών κύκλων μαζί η περίπτωση 9 (EVO + FeS), αποφέρει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης.



**Σχήμα 4-27:** Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν FeS

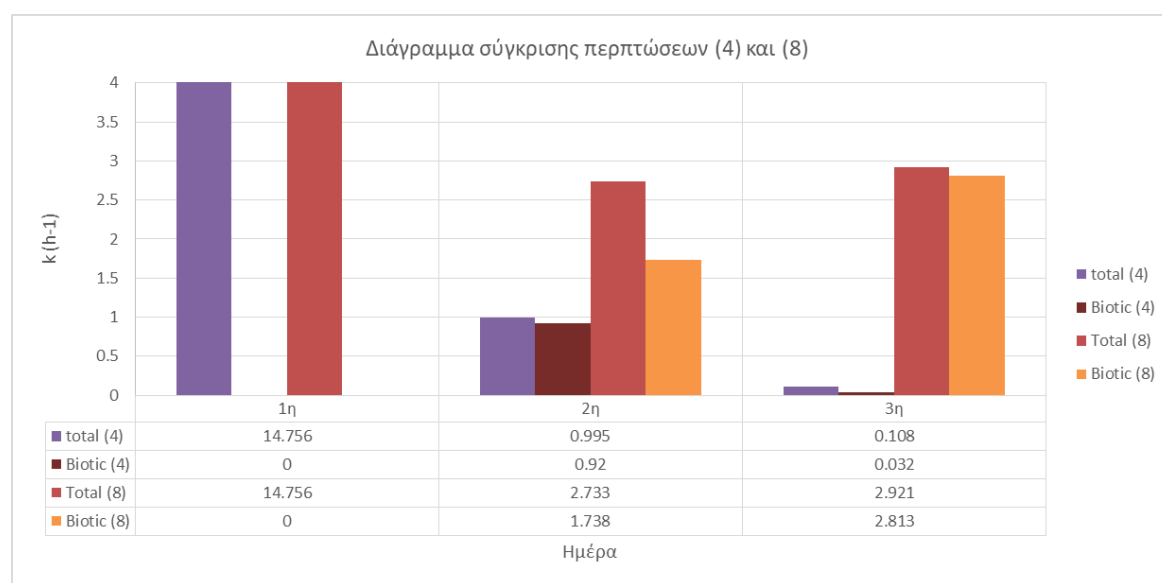
Τέλος, στο Σχήμα 4.28 αναλύονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου των περιπτώσεων που έχουν σαν κοινό γνώμονα την ύπαρξη διαλύματος επταένυδρου θεικού σιδήρου. Οι ρυθμοί και στις δύο περιπτώσεις είναι αρκετά αυξημένοι, ενώ η περίπτωση 10 κρίνεται η πιο αποτελεσματική, χωρίς βέβαια να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από την περίπτωση 8.



**Σχήμα 4-28:** Σύγκριση περιπτώσεων που περιέχουν FeSO<sub>4</sub>

#### 4.4.4. Σύγκριση Περίπτωσης 4 – Περίπτωσης 8

Η περίπτωση 4 αναφέρεται σε δύο περιέκτες με αποστειρωμένο νερό και αποστειρωμένο έδαφος στους οποίους έχει προστεθεί σκόνη δισθενούς σιδήρου, ενώ η περίπτωση 8 σε δύο περιέκτες με νερό και έδαφος που προέρχεται από τη μητρική, αλλά και με μελάσα και σκόνη δισθενούς σιδήρου, η οποία προέρχεται από διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Στο παρακάτω Σχήμα 4.29 φαίνονται οι 3 πρώτες μέρες, οι 3 πρώτοι πειραματικοί κύκλοι δηλαδή, και παρουσιάζονται οι συνολικοί αλλά και οι βιολογικοί ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τις 2 προαναφερθείσες περιπτώσεις.

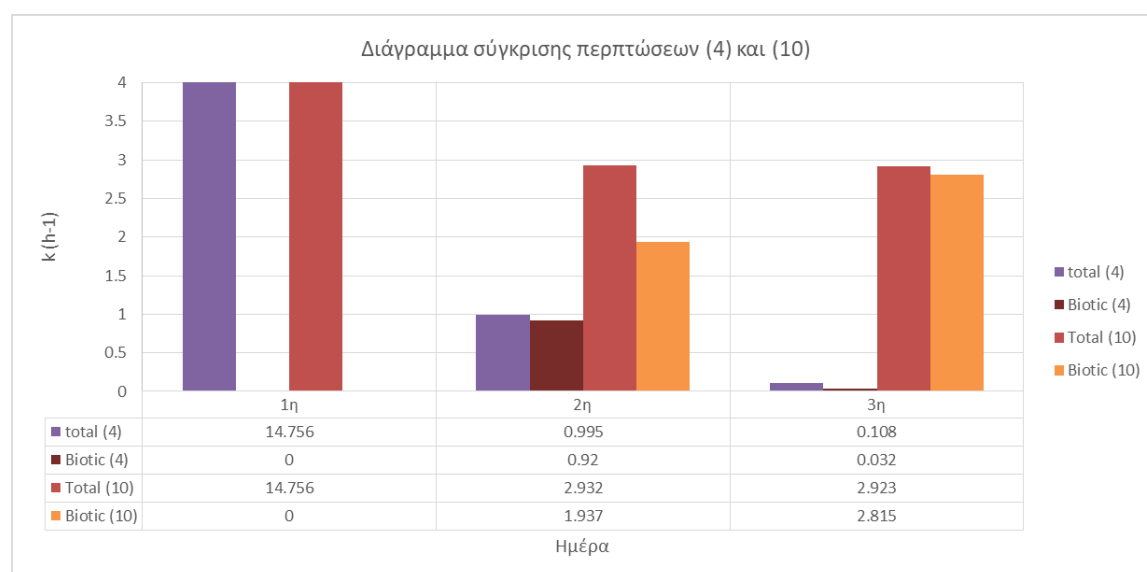


Σχήμα 4-29: Σύγκριση Περιπτώσεων 4 και 8

Από το Σχήμα 4.29 αυτό φαίνεται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης και των δύο περιπτώσεων στον 1<sup>ο</sup> κύκλο οφείλεται εξ ολοκλήρου στη χημική αναγωγή, λόγω της άμεσης αντίδρασης του δισθενούς σιδήρου με το εξασθενές χρώμιο, μέχρι την εξάντλησή του. Στη συνέχεια, ο ρυθμός στην περίπτωση 4 φαίνεται να μειώνεται ακαριαία και να προσεγγίζει το μηδέν στο διάστημα των δύο επόμενων ημερών. Αντίθετα, στην περίπτωση 8, με την ύπαρξη τροφής, προκύπτει και η άμεση ανάπτυξη των μικροοργανισμών μέσω της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων. Επίσης, παρατηρείται ότι ο ρυθμός βιολογικής απομάκρυνσης δεν έχει μεγάλη διαφορά συγκριτικά με τον συνολικό ρυθμό, το οποίο θεωρείται λογικό, λόγω της εξάντλησης του  $\text{Fe}^{2+}$  και του γεγονότος ότι η προσρόφηση του εδάφους είναι αρκετά μικρή, που τείνει στο μηδέν.

#### 4.4.5. Σύγκριση Περίπτωσης 4 – Περίπτωσης 10

Η περίπτωση 4 αναφέρεται σε δύο περιέκτες με αποστειρωμένο νερό και αποστειρωμένο έδαφος στους οποίους έχει προστεθεί σκόνη δισθενούς σιδήρου, ενώ η περίπτωση 10 σε έναν περιέκτη με νερό και έδαφος που προέρχεται από τη μητρική, αλλά και με EVO και σκόνη δισθενούς σιδήρου, η οποία προέρχεται από διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζονται οι συνολικοί αλλά και οι βιολογικοί ρυθμοί απομάκρυνσης του εξαθενούς χρωμίου για τις 2 προαναφερθείσες περιπτώσεις, τις 3 πρώτες μέρες των πειραμάτων.



Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.4.5, ο ρυθμός απομάκρυνσης και των δύο περιπτώσεων στον 1ο κύκλο οφείλεται εξ ολοκλήρου στη χημική αναγωγή. Στην περίπτωση 10, λόγω της ύπαρξης και τελικά της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα, προκύπτει και η άμεση ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός βιολογικής απομάκρυνσης δεν έχει μεγάλη διαφορά συγκριτικά με τον συνολικό ρυθμό, το οποίο θεωρείται λογικό, λόγω της εξάντλησης του  $\text{Fe}^{2+}$  και του γεγονότος ότι η προσρόφηση του εδάφους είναι αρκετά μικρή, που τείνει να φτάσει στο μηδέν.

#### 4.4.6. Συνολικά αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης

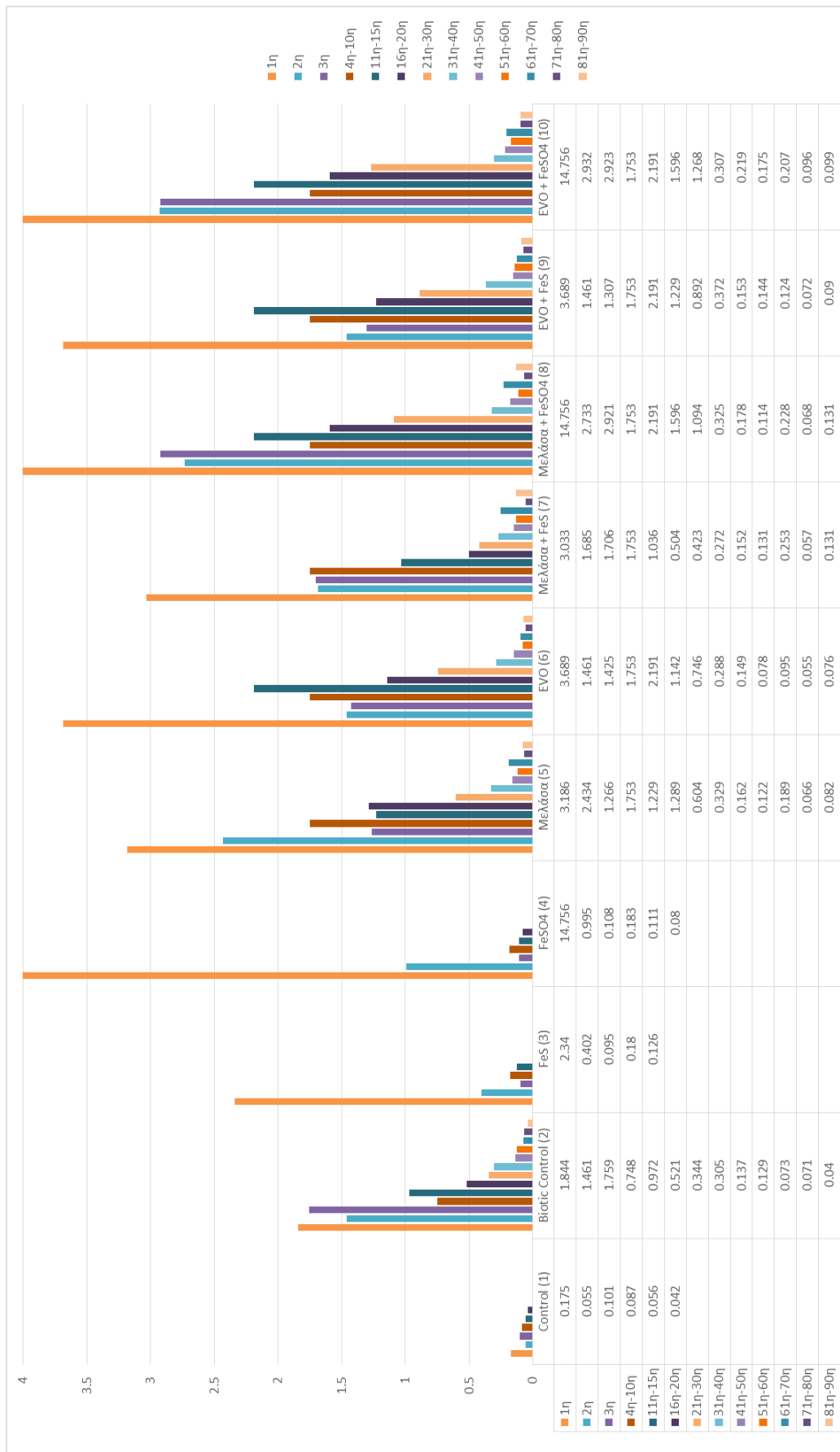
Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Στις περιπτώσεις 1, 3 και 4 οι ρυθμοί που προέκυψαν από τα πειράματα ήταν πολύ χαμηλοί, με εξαίρεση τον 1<sup>ο</sup> κύκλο κάθε περίπτωσης, λόγω του γεγονότος

ότι το νερό και το έδαφος που είχε χρησιμοποιηθεί στους αντιδραστήρες των περιπτώσεων αυτών είχε υποστεί αποστείρωση, άρα και αναχαίτηση των μικροοργανισμών. Οι διαφορές στους πρώτους κύκλους οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις που συνέβησαν λόγω προσθήκης χημικών μέσων, και κυριότερα στον 1<sup>ο</sup> κύκλο της περίπτωσης 4, που έγινε προσθήκη  $Fe^{2+}$  (με τη μορφή  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), και για το λόγο αυτό παρατηρείται πολύ υψηλός ρυθμός.

- Παρατηρήθηκε ότι η χημική αναγωγή χωρίς τη προσθήκη τροφής (Περιπτώσεις 3 και 4) δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική, λόγω της εξάντλησης του αναγωγικού μέσου μέσα σε λίγες ημέρες.
- Στην περίπτωση της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου (Περίπτωση 2) παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός βιοτικής απομάκρυνσης είναι σχεδόν ίσος με την συνολική απομάκρυνση, ενώ η διαφορά τους είναι η απομάκρυνση μέσω προσρόφησης του εδάφους.
- Στους αντιδραστήρες που περιέχουν σαν αναγωγικό μέσο τη μελάσα (Περιπτώσεις 5,7 και 8) οι ρυθμοί απομάκρυνσης είναι πιο αργοί συγκριτικά με τους αντιδραστήρες των περιπτώσεων που περιλαμβάνουν EVO (Περιπτώσεις 6, 9 και 10). Η μελάσα θεωρείται ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς, και παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στο σύστημα λόγω της διαλυτότητάς της, σε αντίθεση με το EVO, το οποίο χαρακτηρίζεται δύσκολα διασπάσιμη τροφή, λόγω των λιπών που περιέχει και συγκρατείται στους πόρους του εδάφους.
- Συγκρίνοντας τις περιπτώσεις μεταξύ τους παρατηρήθηκε ότι για την ίδια πηγή οργανικού άνθρακα, οι περιέκτες που περιείχαν διάλυμα επταένυδρου θεικού σιδήρου (Περιπτώσεις 8 και 10) παρουσίασαν μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, σε σχέση με εκείνους που περιείχαν θειούχο σίδηρο (Περιπτώσεις 7 και 9).
- Συμπερασματικά, με βάση τα παραπάνω η μεγαλύτερη απομάκρυνση προέκυψε από τον συνδυασμό της περίπτωσης 10, δηλαδή την προσθήκη EVO και  $FeSO_4$  στους αντιδραστήρες.





Σχήμα 4-30: Συνολικά αποτελέσματα ρυθμών απομάκρυνσης

## 5. Συμπεράσματα

### 5.1. Συμπεράσματα πειραμάτων στήλης

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα, όπως προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειράματα των εδαφικών στηλών. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της ικανότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, μέσω βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο εδαφικές στήλες και εξετάστηκαν δύο διαφορετικές περιπτώσεις (Α και Β).

- Όσον αφορά την περίπτωση Α (Control), στην οποία δεν πραγματοποιήθηκε προσθήκη αναγωγικού μέσου, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης, αλλά ο ρυθμός της ήταν αρκετά χαμηλός. Με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1mg/L απομακρύνθηκαν φυσικά από το έδαφος 0.82mg<sub>Cr(VI)</sub> και 0.71mg<sub>Cr(VI)</sub> της στήλης 1 και 2, αντίστοιχα.
- Οι στήλες στην περίπτωση Β (Βιολογική αναγωγή) τροφοδοτήθηκαν με μίγμα μελάσας και EVO συγκεντρώσεων 200mg/L και 800mg/L αντίστοιχα. Η αρχική συγκέντρωση τροφοδοσίας των στηλών με εξασθενές χρώμιο ήταν 1mg/L και πραγματοποιήθηκαν 7 κύκλοι ανακυκλοφορίας. Η ικανότητα απομάκρυνσης και των δύο στηλών ήταν 110 ημέρες, μετά από τις οποίες τα πειράματα διακόπηκαν λόγω πιθανής εξάντλησης οργανικού άνθρακα, άρα και της αναγωγικής τους ικανότητας.
- Συνολικά η στήλη 1 απομάκρυνε 22.41mgCr(VI) (34,53mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>εδάφους</sub>), και οι ρυθμοί απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν κυμαίνονται από 0.48 – 3.33 d<sup>-1</sup>, ενώ αντίστοιχα η στήλη 2 απομάκρυνε 21.07mgCr(VI) (31.45mg<sub>Cr(VI)</sub>/kg<sub>εδάφους</sub>), και οι ρυθμοί απομάκρυνσης κυμαίνονται από 0.49 – 3.15 d<sup>-1</sup>.
- Συγκρίνοντας τις δύο (2) περιπτώσεις που εξετάστηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, παρατηρείται ότι οι μάζες που απομακρύνθηκαν μέσω βιολογικής δράσης ήταν σχεδόν 30 φορές μεγαλύτερες από εκείνες που απομακρύνθηκαν φυσικά από το έδαφος, γεγονός που οφείλεται στην ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών. Συγκριτικά, είναι φανερό πως η προσθήκη τροφής δίνει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης, τα οποία είναι

μεγαλύτερα από εκείνα του control, ακόμα και στον τελευταίο κύκλο ανακυκλοφορίας.

- Σε σύγκριση με αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι η απομάκρυνση μέσω προσρόφησης του εδάφους, είναι η λιγότερο αποτελεσματική μέθοδος, ενώ η χημική αναγωγή έδωσε μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης. Η βιολογική απομάκρυνση με την προσθήκη τροφής και την επακόλουθη ενεργοποίηση, και δράση των μικροοργανισμών αποδείχθηκε ικανοποιητική μέθοδος, ενώ η μέθοδος που εξασφάλισε τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης αποδείχθηκε πως ήταν η συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση, με ρυθμούς που κυμαίνονταν μεταξύ 1.13 και 4.43 d<sup>-1</sup>.

## 5.2. Συμπεράσματα πειραμάτων μικρόκοσμου

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα όπως προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειραμάτων των μικρόκοσμων. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της βέλτιστης πηγής οργανικού άνθρακα καθώς και αναγωγικού μέσου, αλλά και ο συνδυασμός αυτών.

- Η φυσική απομάκρυνση μέσω προσρόφησης του εδάφους αποδείχθηκε ως μη αποτελεσματική μέθοδος, το οποίο υποδηλώνεται στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες. Ο μέσος ρυθμός προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος ισούται με  $0.076 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$ .
- Η χημική αναγωγή, χωρίς προσθήκη πηγής οργανικού άνθρακα δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς το αναγωγικό μέσο εξαντλείται μέσα σε μία με δύο ημέρες, αλλά η προσθήκη Fe<sup>2+</sup> μέσω του διαλύματος FeSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O παρουσιάζει πάρα πολύ αυξημένο ρυθμό απομάκρυνσης στον 1<sup>ο</sup> κύκλο, συγκριτικά με την προσθήκη θειούχου σιδήρου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι λογικά διότι ο θειούχος σίδηρος είναι ιζημα και δεν διασπάται τόσο εύκολα ή γρήγορα, όσο το διάλυμα επταένυδρου θειικού σιδήρου, κάτω από τις συνθήκες pH στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα batch πειράματα. Συγκριτικά με την απομάκρυνση μέσω προσρόφησης του εδάφους, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στους ρυθμούς απομάκρυνσης του

εξασθενούς χρωμίου μόνο με την προσθήκη χημικού μέσου σε αποστειρωμένο νερό και έδαφος.

- Η βιολογική αναγωγή από τους γηγενείς μικροοργανισμούς ενός υδροφορέα, χωρίς την προσθήκη τροφής ή αναγωγικού μέσου, είναι μια διεργασία με ρυθμούς απομάκρυνσης πιο υψηλούς συγκριτικά με εκείνους της προσρόφησης του εδάφους, οι οποίοι όμως πέφτουν υπό του  $1 \text{ h}^{-1}$  μέσα στις 3 πρώτες ημέρες. Σαράντα (40) μέρες μετά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν είτε την γρήγορη εξάντληση της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών, είτε την αναχαίτισή τους, εφόσον δεν υπάρχει πηγή οργανικού άνθρακα, ή δότης ηλεκτρονίων, και έτσι οι ρυθμοί απομάκρυνσης είναι ιδιαίτερα χαμηλοί ( $0.005$  έως  $0.061 \text{ h}^{-1}$ ).
- Με την προσθήκη αναγωγικού μέσου (Μελάσα και EVO), και συγκρίνοντας αυτούς τους δύο δότες ηλεκτρονίων, παρατηρείται ότι με το EVO επιτυγχάνονται μεγαλύτεροι ρυθμοί απομάκρυνσης, λόγω του γεγονότος ότι η μελάσα είναι μια ευκολοδιασπάσιμη τροφή που καταναλώνεται γρήγορα από τους μικροοργανισμούς, ενώ το EVO χαρακτηρίζεται δύσκολοδιασπάσιμη τροφή και παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα στους πόρους του εδαφικού υλικού.
- Η συζευγμένη βιοτική και αβιοτική απομάκρυνση με παράλληλη προσθήκη αναγωγικού μέσου, θεωρείται η πιο αποτελεσματική μέθοδος αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Αν συγκριθούν όλες οι περιπτώσεις μεταξύ τους, εκείνη που συνδυάζει μη αποστειρωμένο νερό και έδαφος, καθώς και προσθήκη EVO και διαλύματος επταένυδρου θειικού σιδήρου στους βιοαντιδραστήρες της θεωρήθηκε η καταλληλότερη (Περίπτωση 10).

### 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 ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) ή ο στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI).
- Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας διαφορετικών δοτών ηλεκτρονίων, όπως το οξικό οξύ, η γλυκόζη, κλπ.
- Διερεύνηση της απόδοσης των μικροοργανισμών με την προσθήκη δέκτη ηλεκτρονίων πχ. θεικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ή νιτρικών σε υψηλές συγκεντρώσεις, που μπορεί να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά με το Cr(VI).

## 6. Βιβλιογραφία

### 6.1. Ξένη Βιβλιογραφία

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.

Al-Mutaz I.S., I. Al-Anezi, 2004. Silica removal during lime softening in water treatment plant, International Conference on Water Resources & Arid Environment, King Saud University, Riyadh.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 1999 TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH. 1999.

Astarita G, Savage DW and Bisio AL (1983) Gas Treating with Chemical Solvents. Wiley.

Balch, W.E., Schoberth, S., Tanner, R.S., Wolfe, R.S., 1977. Acetobacterium, a New Genus of Hydrogen-Oxidizing, Carbon Dioxide-Reducing, Anaerobic Bacteria. International Journal of Systematic Bacteriology 27, 355-361. <https://www.microbiologyresearch.org/content/journal/ijsem/10.1099/00207713-27-4-355>

Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardave, M., Romero-Romo, M., (2003). A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. Radiation Physics 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– 224.

California Environmental Protection Agency. State Water Resources Control Board. Chromium-6 Drinking Water MCL. [Ηλεκτρονικό] [https://www.waterboards.ca.gov/drinking\\_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html](https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html)

Coates J., Ellis D., Blunt-Harris E., Gaw C., Roden E., Lovley D., 1998, Recovery of humic reducing bacteria from a diversity of environments. Applied and Environmental Microbiology 64, 1504-1509.

Coutinho Brum, M., Leixas Capitaneo, J. and Farias Oliveira, J., 2010. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite, Minerals Engineering 23(3), 270-272.

Cruz D.C., (2012), "Production of Bio-coal and Activated Carbon from Biomass", Electronic Thesis and Dissertation Repository, Western University, Ontario.

Davis, S. N., Thompson, G. M., Bentley, H. W. and Stiles, G. (1980). Ground-water tracers--A short review, *Ground Water*, 18(1): 14-23.

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.

Dermatas D., Bonaparte R., Chrysochoou M. and Moon D.H. (2005), "Chromite Ore Processing Residue (COPR): Hazardous Contaminated Soil or Solid Waste?", *Journal of ASTM International*, Vol. 2, No. 10, November/December 2005.

Dermatas D., Chrysochoou M., Moon D.H., Grubb D.G., Wazne M., Christodoulatos C. (2006), "Ettringite-Induced Heave in Chromite Ore Processing Residue (COPR) upon Ferrous Sulfate Treatment", *Environmental Science and Technology*, ACS, Vol. 40, Issue 18, September 15, 2006, pp 5786-5792.

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.

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

Fournier RL (1999) *Basic Transport Phenomena in Biomedical Engineering*. Taylor & Francis.

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.

Garg, K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud Djiraj, 2007. Removal of hexavalent chromium form aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*.

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

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.

Hubicki, Z. and Kołodyńska, D. 2012. Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods.

Hulbert Olbrich, 1963, 'The molasses. Principles of sugars Technology 3, Fermentation Technologies.

K.H.Cheng, Ji-Dong Gu. "Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review". *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007, Vol.59, Issue 1.

LaGrega M.D., P.L. Buckingham and J.C. Evans, 2001, *Hazardous Waste Management*, 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill, New York, 2001.

LaGrega, M., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (2014) *Hazardous Waste Management*.

Lovley, D. R. (1993). Dissimilatory metal Reduction. *Annu. Rev. Microbiol.*47:263-290

Lovley, D.R., (1995). Microbial reduction of iron, manganese, and other metals: *Advances in Agronomy*, v. 54, p. 175-231.

M.R.M. Abu-Zahra, P.H.M. Feron, in *Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide*, 2016, Commercial liquid absorbent-based PCC processes.

Mohan G., 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.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Pocket Guide to Chemical Hazards*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. Cincinnati, OH. 1997.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). *Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances*. Code of Federal Regulations. 29 CFR 1910.1000. 1998.

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.

Saha, B. and Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews* 254(23-24), 2959-2972.

SAIC. *PM/Toxics Integration: Addressing Co-Control Benefits*. Submitted to U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. 1998.

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.

Sedlak, D. L., and Chan, P. G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 2185–2192.



Sharma, D.C., Forster, C.F., 1996. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water S.A.*, 22(2), 153–160.

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.

Sinha, R.K., Valani, D., Sinha, S., Singh, S. and Herat, S., (2009). Bioremediation of contaminated sites: a low-cost nature's biotechnology for environmental clean up by versatile microbes, plants & earthworms, In: *Solid Waste Management and Environmental Remediation*.

Smith JM and Van Ness H (2004) *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill.

Smillie, R.H., Hunter, K., Loutit, M. (1981) Reduction of chromium(VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment. *Water Research: Volume 15, Issue 12: 1351-1354*.

Somasundaram, V., Philip, L., Bhallamudi, S.M. (2011). Laboratory scale column studies on transport and biotransformation of Cr(VI) through porous media in presence of CRB, SRB and IRB, *Chemical Engineering Journal* 171: 572– 581.

Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K., 2002. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 48, 427-435.

Tandoi, V., Pinto A., Majone M., Tome, M., 1995. Reductive Dechlorination of PCE (Perchloroethene) by an anaerobic bacterial consortium. *Med. Fac. Landbouww Univ Gent* 60, 2527-2534.

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.

Tate, RL, *Soil microbiology*, 2nd edition, John Wiley & Sons, UK, 2000.

U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Trivalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1998.

U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1998.

U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.

U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium VI. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium III. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

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

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. In situ bioremediation of uranium with emulsified vegetable oil as the electron donor. Environmental science & technology, 2013, 47, 12, pp.6440-6448.

Widdel, F., 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In biology of anaerobic microorganisms. A.J.B. Zahnder, John Wiley & Sons.

World Health Organization. Chromium. Environmental Health Criteria 61. Geneva, Switzerland. 1988.

Zeikus, J.G., 1977. The Biology of Methanogenic Bacteria. Bacteriological Reviews 41, 514-541.

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.

## **6.2. Ελληνική Βιβλιογραφία**

Αποστόλου Μάριος, Διπλωματική Εργασία, 'Πειραματική προσομοίωση της επιτόπου αποκατάστασης των υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο', Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2019.

Αραβαντινός Κωνσταντίνος, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, 'Προσθήκη πυρολυμένης βιομάζας (BIOCHAR) για τη βελτίωση αστικών εδαφών', 2016.

Αργυροπούλου Δάφνη, Διπλωματική εργασία, 'Μελέτη του μηχανισμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε έναν καινοτόμο βιοαντιδραστήρα', 2016.

Γκέκας, Β., Φραντζεσκάκης, Ν., Κατσιβελα, Ε. (2002): Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα.

Δεληγιώργης Θ. Αναστάσιος, Μεταπτυχιακή εργασία, 'Ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς σε ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο', 2007.

Ίσαρη Ε.Χ., (2015), «Ανάπτυξη και αξιολόγηση συνθέτων υλικών ενεργού άνθρακα και οξειδίων σιδηρού για την ρόφηση υδράργυρου και φαινανθρενίου», Μεταπτυχιακή Διπλώματος Ειδίκευσης Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα.

Κιόρραϊ Ρενίσα, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, 'Βιολογική και φυσικοχημική επί τόπου αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο', Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Διατμητικό – Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, ΕΜΠ, 2019.

Λέκκας, Δ.Θ. (1996): «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Technograph, Αθήνα.

Παναγιωτάκης, Η., 2010. Επιτόπου Βιολογική Εξυγίανση Υπόγειων Υδροφορέων Ρυπασμένων με Χλωριωμένα Αιθυλένια: Επίδραση Δότη Ηλεκτρονίων και Θεικών. Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών.

### **6.3. Ηλεκτρονικές πηγές**

<https://www.webelements.com/>

<https://www.microbiologyresearch.org/content/journal/ijsem/10.1099/00207713-27-4-355>

[https://www.waterboards.ca.gov/drinking\\_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html](https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html)