ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ Μ/Υ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ – ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ SEVERITY FACTOR

Γκαντέλα Χρυσούλα

κ. Σιδηράς Δημήτριος (Επιβλέπων)
κα. Πολίτη Δωροθέα (Συνεπιβλέπουσα)

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Περιεχόμενα

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ Η ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΖΩΗ 8
1.1. Βαρέα μέταλλα 9
1.2. Ανίχνευση βαρέων μετάλλων 10
1.3. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων 10
1.4. Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου 11
1.4.1. Τρισθενές χρώμιο 12
1.4.2. Εξασθενές χρώμιο 12
1.5. Εφαρμογές και χρήσεις του χρωμίου 13
1.6. Το χρώμιο στο περιβάλλον 15
1.6.1. Ατμόσφαιρα 16
1.6.2. Έδαφος 17
1.6.3. Νερό 19
1.6.4. Φυτά 22
1.7. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία 23
1.7.1. Αναπνευστική οδός 24
1.7.2. Γαστρεντερική οδός 25
1.7.3. Επιδερμική οδός 25
1.7.4. Οφθαλμολογική οδός 26
1.7.5. Αιματολογικές επιδράσεις 26
1.8. Η νομοθεσία για τις εκπομπές χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον στην Ευρώπη και σε άλλα μέρη 26
1.8.1. Εισαγωγή 26
1.8.2. Κανονισμοί στην Ευρώπη 27
1.8.3. Συστάσεις από διεθνείς οργανισμούς 30
1.8.4. Η νομοθεσία στον υπόλοιπο κόσμο 31
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ 35
2.1. Τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου 35
2.1.1. Φυσικά γεωφράγματα χαμηλής διαπερατότητας 35
2.1.2. Χημικά διαπερατά φράγματα 36
2.1.3. Στερεοποίηση – Σταθεροποίηση 36
2.1.4. Υαλοποίηση 37
2.2. Τεχνολογίες απομάκρυνσης του ρύπου 37
2.2.1. Χημικές μέθοδοι 38
2.2.2. Φυσικοχημικές μέθοδοι 39
2.2.3. Βιολογικές μέθοδοι 44

2.3. Επίδραση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 47
2.3.1. Χημικά χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων 48
2.3.2. Η επίδραση του pH 49
2.3.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας 51
2.3.4. Η επίδραση του χρόνου αλληλεπίδρασης 52
2.3.5. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος 52
2.3.6. Η επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης 53
2.4. Τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητας 53
2.4.1. Φυτοαποκατάσταση 54
2.4.2. Χημική αναγωγή 55
2.5. Μέθοδοι τροποποίησης της βιομάζας 55
2.5.1. Φυσική προεπεξεργασία 56
2.5.2. Χημική προεπεξεργασία 57
2.5.3. Φυσικοχημική προεπεξεργασία 60
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ 63
3.1. Η μέθοδος της προσρόφησης 63
3.2. Προσροφητικά υλικά 63
3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση 63
3.3.1. Χαρακτηριστικά προσροφούμενης ουσίας 64
3.3.2. Χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού 64
3.3.3. Συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα 64
3.3.4. pH του υδατικού διαλύματος 64
3.3.5. Θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος 65
3.3.6. Χρόνος επαφής 65
3.3.7. Δόση προσροφούμενου μέσου και αρχική συγκέντρωση ρύπων 65
3.3.8. Ομάδες επιφάνειας προσροφητή 66
3.4. Βιομηχανικά απόβλητα ως προσροφητικά υλικά 66
3.5. Μοντελοποίηση της προσρόφησης 67
3.5.1. Κινητική της προσρόφησης 68
3.5.2. Ισόθερμες της προσρόφησης 70
3.6. Μηχανισμός της προσρόφησης 73
3.7. Παράγοντας σοβαρότητας (Severity factor) 75
3.7.1. Θεωρητικό υπόβαθρο 76
3.7.2. Παραδοχές 77
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 79
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ 98

Βιβλιογραφία 101

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021 – 2022. Η διεξαγωγή της εργασίας έγινε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κου Δημήτριου Σιδηρά.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων Καθηγητή κ. Σιδηρά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση ενός τόσο ελκυστικού θέματος, αλλά και για την επιστημονική υποστήριξη που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω και στη Δρ. κα. Πολίτη Δωροθέα για την πολύτιμη καθοδήγησή της έως την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τόσο την οικογένειά μου όσο και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια του κύκλου των σπουδών μου.

Περίληψη

Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο περιβάλλον από τις βιομηχανίες υφασμάτων, πλαστικών, καθώς και από εξορυκτικές, ηλεκτρολυτικές και μεταλλουργικές διεργασίες. Τα βαρέα μέταλλα εκ φύσεως δε βιοδιασπώνται, αντιθέτως παραμένουν στο περιβάλλον για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα, βρίσκεται και το χρώμιο, το οποίο απαντάται κυρίως σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις [Cr(III), Cr(IV)]. Το χρώμιο είναι αρκετά τοξικό και συσσωρεύτεται στην τροφική αλυσίδα επηρεάζοντας τους ζόντες οργανισμούς του οικοσυστήματος. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαία η επεξεργασία του ρυπασμένου, από Cr(VI), νερού με σκοπό την απομάκρυνσή του.

Διάφορες τεχνολογίες μελετώνται για την απομάκρυνση του Cr(VI) μεταξύ των οποίων είναι και η προσρόφηση. Η συμβατική επεξεργασία ορίζει ως μέσο προσρόφησης τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Όμως, η διεργασία αυτή χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλό λειτουργικό κόστος, καθώς και από παραγωγή ανεπιθύμητης ιλύος. Για αυτούς τους λόγους, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων προσροφητών με ικανοποιητικές ικανότητες προσρόφησης.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης πριονιδιού ελάτης, έπειτα από προκατεργασία με οργανικό διαλύτη με σκοπό την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Τα σχετικά πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασίες 160, 180, 200, 220 ^{o}C, σε ισοθερμοκρασιακούς χρόνους 0 και 50 min σε αυτοκαταλυόμενες αντιδράσεις, καθώς και σε αντιδράσεις καταλυόμενες από θειικό οξύ. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προκατεργασίας της βιομάζας, υπολογίστηκε ο παράγοντας σοβαρότητας (severity factor, SF), συσχετίστηκε με την ικανότητα προσρόφησης, όπως αυτή υπολογίστηκε από την εξίσωση Langmuir (εξίσωση 14) και συγκρίθηκε με αντίστοιχα πειράματα στη διεθνή βιβλιογραφία.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα και συγκεκριμένα το Σχήμα 1δ, παρατηρείται ότι η μέγιστη προσρόφηση συμβαίνει όταν ο SF κυμαίνεται από 2,01 έως 2,46. Ο συνδυασμένος SF προκύπτει από το συνδυασμό τριών διαφορετικών παραμέτρων (θερμοκρασία, pH, ισοθερμοκρασιακός χρόνος). Επομένως, για την επίτευξη του SF αυτού του εύρους, υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί αυτών των παραμέτρων.

Η διεργασία ήταν πιο αποδοτική για pH 1,73–3,42. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g) πραγματοποιήθηκε για pH 1,73.

Οι μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης παρατηρήθηκαν για θερμοκρασία ≥180 ^{o}C. Ωστόσο, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασία 180 ^{o}C.

Βάσει των πειραματικών δεδομένων, οι μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης παρατηρήθηκαν για χρόνο επαφής 50 min.

Επίσης, οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης Cr(VI) σημειώθηκαν όταν η βιορποσροφητής περιείχε κυτταρίνη 54,73% και λιγνίνη 38,83%, ενώ η ειδική επιφάνεια ήταν 2,026 m^2/g.

Abstract

Heavy metals enter into the environment from the textile and plastics industries, as well as from mining, electroplating and metallurgical processes. Heavy metals are not biodegradable by nature, as they remain in the environment for a very long time. Among heavy metals is chromium, which mainly exists in two oxidation states, [Cr(III), Cr(IV)]. Chromium is quite toxic and accumulates in the food chain affecting the living organisms of the ecosystem. Therefore, it is necessary to treat the water contaminated by Cr(VI) in order to remove it.

Various technologies are being studied for Cr(VI) removal, including adsorption. Conventional treatment defines granular activated carbon as the adsorbent. However, this process is characterized by relatively high operating costs, as well as by the generation of unwanted sludge. For these reasons, it is necessary to develop new adsorbents with efficient adsorption capacities.

In the present work, the adsorption capacity of spruce sawdust was studied, after pretreatment with an organic solvent in order to remove Cr(VI) from aqueous solutions. The relevant experiments took place at temperatures of 160, 180, 200, 220 ^{o}C, at isothermal times of 0 and 50 min in autocatalyzed reactions, as well as in reactions catalyzed by sulfuric acid. In order to find the optimal pretreatment conditions for biomass, the severity factor (SF) was calculated, correlated with the adsorption capacity, as calculated by the Langmuir equation, and compared to similar experiments in the international literature.

Taking into account the experimental data and in particular Figure 1d, it is observed that the maximum adsorption occurs when the SF ranges from 2.01 to 2.46. The SF results from the combination of three different parameters (temperature, pH, isothermal time). Therefore, to achieve the SF of this range, there are many combinations of these parameters.

The process was more efficient for pH 1.73–3.42. Maximum adsorption capacity (318.31 mg/g) was performed for pH 1.73.

The highest adsorption capacities were observed for temperature ≥180 ^{o}C. However, the maximum adsorption capacity was achieved for a temperature of 180 ^{o}C.

Based on the experimental data, the highest adsorption capacities were observed for an isothermal time of 50 min.

Also, the maximum adsorption capacities of Cr (VI) were observed when the biorosorbent contained 54.73% of cellulose and 38.83% of lignin, while the specific surface area was 2.026 m^2/g.

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ Η ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΖΩΗ

Το νερό είναι μια εξαιρετικά σημαντική πηγή για την παρουσία ζωής στη γη. Η ποιότητα του νερού έχει επηρεαστεί σοβαρά από παράγοντες, όπως ο υπερπληθυσμός, οι ανθρώπινες δραστηριότητες, η γρήγορη εκβιομηχάνιση, η ανειδίκευτη αξιοποίηση των φυσικών υδάτινων πόρων και η απρογραμμάτιστη αστικοποίηση. Τα βαρέα μέταλλα είναι μια ομάδα μετάλλων και μεταλλοειδών με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από τα 4.000 kg/m^3. Τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά στη φύση, γεγονός που προκαλεί σοβαρές ασθένειες στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων, ακόμη και σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Αυτά τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο υδάτινο σύστημα μέσω της γεωργικής απορροής και των βιομηχανικών απορρίψεων. Διατίθενται διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το υδάτινο περιβάλλον με διαφορετικό βαθμό επιτυχίας η καθεμία. Σε κάθε περίπτωση, βασικά μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων επεξεργασίας αποτελούν η παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων, το υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης κ.ά. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν ισχυρές, φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμες μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το υδάτινο σύστημα και την προστασία του περιβάλλοντος (Vardhan et al., 2019).

Μεγάλοι όγκοι λυμάτων, μολυσμένα με ιόντα βαρέων μετάλλων και οργανικές ενώσεις, παράγονται καθημερινά από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων βιομηχανικών, γεωργικών, κυκλοφοριακών και αστικών δραστηριοτήτων (Dinesh et al., 2014; Genç-Fuhrman et al., 2016; Noradoun et al., 2005). Τα περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την απελευθέρωση ρυπασμένων λυμάτων, έχουν γίνει μια εξέχουσα ανησυχία και λαμβάνουν όλο και μεγαλύτερη προσοχή παγκοσμίως. Τα ιόντα βαρέων μετάλλων στα λύματα, που παράγονται από τήξη μετάλλων, ηλεκτρόλυση, επιμετάλλωση και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, δεν μπορούν να αποδομηθούν μικροβιακά και ως εκ τούτου μεταφέρονται μέσω του εδάφους, του νερού και του αέρα, μολύνοντας το πόσιμο νερό και την τροφική αλυσίδα. Η έκθεση σε βαρέα μέταλλα μπορεί να βλάψει τον άνθρωπο λόγω της μεταλλαξιογένεσης και της καρκινογένεσής τους και πολυάριθμες μελέτες τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτύξει επιτυχημένες μεθόδους για την απομάκρυνση των τοξικών ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό (Chang et al., 2018; Garrido-Baserba et al., 2018; Liu et al., 2018; Son et al., 2018; Thompson et al., 2016). Ωστόσο, η συνύπαρξη παραγόντων συμπλοκοποίησης (φυτοφάρμακα, λιπάσματα, απορρυπαντικά, πλαστικοποιητές, φαρμακευτικά προϊόντα, έλαια κ.λπ.) καθιστά τη σύνθεση βαρέων μετάλλων, που περιέχονται στα λύματα, πιο περίπλοκη. Τα ιόντα βαρέων μετάλλων μπορούν εύκολα να συμπλέκονται με συνήθεις ουσίες, όπως κιτρικό οξύ, αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), νιτριλοτριοξικό οξύ (NTA), κυανίδιο, αντιβιοτικά, ουσίες χουμικού οξέος (HA) και άλλα υποκατάστατα, για να σχηματίσουν σταθερά μεταλλικά σύμπλοκα με διαφορετικές δομές και τοξικότητα. Ένα σύμπλεγμα ορίζεται ως «ένα είδος που σχηματίζεται από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων απλούστερων ειδών, όπου το καθένα είναι ικανό για ανεξάρτητη ύπαρξη» (Wang et al., 2018; Wu et al., 2017; Xu et al., 2017). Περισσότερο από το 90% των μεταλλικών ιόντων που συμπλέκονται σε υδάτινα ή εδαφικά περιβάλλοντα, είναι ιδιαίτερα σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών pH. Για αυτόν το λόγο, η απομάκρυνσή τους με

τις περισσότερες υπάρχουσες τεχνολογίες είναι δύσκολη. Για παράδειγμα, τα λύματα που υποβάλλονται σε επεξεργασία με απλές χημικές μεθόδους εξουδετέρωσης και καθίζησης, δεν πληρούν γενικά τα πρότυπα εκπομπών (EDTA: 0,6 mg/L, NTA: 0,2 mg/L, Atrazine: 0,1 mg/L, κ.λπ. που αναφέρονται στον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, Κατευθυντήριες γραμμές για ποιότητα πόσιμου νερού). Αναμφίβολα, η επεξεργασία σύνθετων βαρέων μετάλλων έχει καταστεί κρίσιμο ζήτημα στην προστασία του περιβάλλοντος (Strawn et al., 2009).

1.1. Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία, που χαρακτηρίζονται από υψηλή ατομική μάζα και υψηλή πυκνότητα. Παρόλο που συνήθως απαντώνται σε χαμηλή συγκέντρωση, μπορεί να βρεθούν παντού στο φλοιό της γης. Συνήθως, όταν το μέταλλο έχει πυκνότητα τουλάχιστον 4 g/cm^3, εντάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Άλλοι ορισμοί των βαρέων μετάλλων απαιτούν ατομική μάζα μεγαλύτερη από 23 ή ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20.

Μερικά βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία, με απαραίτητες λειτουργίες για διάφορες βιολογικές διεργασίες, με κυρίαρχο ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Το βαρύ μέταλλο κοβάλτιο δρα ως το κεντρικό άτομο στο σύμπλεγμα της βιταμίνης B_{12}. Μερικά βαρέα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, κ.ά., έχουν εξέχουσα τεχνολογική σημασία. Διάφορα βαρέα μέταλλα δρουν ως το κεντρικό άτομο σε τεχνητά σχεδιασμένους βιοργανικούς καταλύτες για ειδικούς χημικούς μετασχηματισμούς. Επιπλέον, ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα υπάρχουν πολύτιμα ευγενή στοιχεία, όπως ο χρυσός, το ασήμι, το ρόδιο, το ιρίδιο και ο λευκόχρυσος. Από την άλλη μεριά, πολλά από τα βαρέα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο, το αρσενικό, το χρώμιο, το θάλλιο, ο μόλυβδος, κ.ά., αντιπροσωπεύουν τη «σκοτεινή πλευρά της χημείας», καθώς έχουν τοξική δράση ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση.

Τυπικά, τα βαρέα μέταλλα απαντώνται στο φλοιό της γης σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις στο εύρος από μερικά ppb (ευγενή μέταλλα) έως και 5% (σίδηρος). Τα βαρέα μέταλλα συνήθως βρίσκονται χημικά συνδεδεμένα με ανθρακικό άλας, θειικό άλας, οξείδια, πυριτικά πετρώματα ή βρίσκονται στη μεταλλική, στοιχειακή τους μορφή. Οι καιρικές συνθήκες και η διάβρωση οδήγησαν στην έκπλυσή τους και τον μετριασμό τους στο έδαφος, τα ποτάμια και τα υπόγεια ύδατα. Πριν από περίπου 4-5 δισεκατομμύρια χρόνια, όπου ο μανδύας της γης ήταν ακόμα υγρός, τα βαρέα μέταλλα βυθίστηκαν στο κέντρο της γης και σχημάτισαν το φλοιό της, ο οποίος σήμερα αποτελείται κυρίως από τα βαρέα μέταλλα του σιδήρου και του νικελίου.

Αξίζει να τονιστεί ότι υπάρχουν μερικά ιχνοστοιχεία ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για βιολογικές διεργασίες και βρίσκονται κυρίως στην τέταρτη περίοδο του περιοδικού πίνακα. Για τα αυστηρά αερόβια όντα, όπως ο άνθρωπος, δε θα ήταν δυνατή η επιβίωση κυτοχρώματα, τα οποία συμβάλλουν στην αναπνοή των αερόβιων οργανισμών. Το χρώμιο, το αρσενικό και το νικέλιο, γνωστά ως τοξικά στοιχεία, συμμετέχουν στη λειτουργία του μεταβολισμού. Έχει εκτιμηθεί ότι το «φορτίο των βαρέων μετάλλων» στον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί μόλις

το 0,01% της μάζας του ανθρώπινου σώματος. Τα τέσσερα στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι ο σίδηρος (περίπου 5 g σε άτομο βάρους 70 kg), ψευδάργυρος (2 g), μόλυβδος και χαλκός (0,1-0,2 g ανά μέταλλο). Τα υπόλοιπα μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα.

Πλέον, υπάρχει παγκόσμια ανησυχία για τις δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και τις αρνητικές και μακροχρόνιες επιπτώσεις στα βιοσυστήματα. Μερικά βαρέα μέταλλα αναφέρονται ή υπάρχουν βάσιμες υποψίες να είναι καρκινογόνα (εξασθενές χρώμιο, αρσενικό, κοβάλτιο, νικέλιο, αντιμόνιο, βανάδιο, υδράργυρος), μεταλλαξιογόνα (αρσενικό, βανάδιο), τερατογόνα (αρσενικό), αλλεργιογόνα (νικέλιο) (Hosam et al., 2018).

1.2. Ανίχνευση βαρέων μετάλλων

Η ποσοτικοποίηση των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνει καλά αναπτυγμένες τεχνικές, όπως υγρές χημικές μεθόδους (βαρυμετρικές, ογκομετρικές, χρωματομετρικές), επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα/φασματοσκοπία ατομικής εκομπής (ICP/AES), επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα/φασματοσκοπία μάζας (ICP/MS) ή φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS). Επίσης, διάφορα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση μετάλλων. Στη σημερινή εποχή, μελετώνται νέα, ευαίσθητα, επιλεκτικά, οικονομικά και γρήγορα οπτικά, χημικά και βιολογικά συστήματα σιθητήρων. Αυτά τα πλεονεκτήματα στην αναλυτική χημεία συνδέονται με τη νανοτεχνολογία. Επιπλέον, αναπτύχθηκε ο λεγόμενος αισθητήρας «εργαστήριο σε χαρτί» (lab-on-paper) για την ανίχνευση υδραργύρου, χαλκού, χρωμίου, μολύβδου και νικελίου. Αυτός ο αισθητήρας λειτουργούσε μέσω ενός ακινητοποιημένου ενζύμου και ενός μετατροπέα και αποτελεί παράδειγμα των βιοαισθητήρων, όπου συνδυάζουν τα επιστημονικά πεδία της βιοτεχνολογίας και της μικροηλεκτρονικής. Την πιο πρόσφατη τεχνολογικά αναπτυγμένη λύση αποτελούν οι γενετικά κωδικοποιημένοι φθορίζοντες αισθητήρες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρακακολούθηση των βαρέων μετάλλων εντός των βιολογικών κυττάρων, καθώς και για την ανίχνευση μετάλλων, όπως ψευδάργυρος, χαλκός, μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος και αρσενικό (Hosam et al., 2018).

1.3. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Μία ουσία καλείται τοξική όταν είναι σε θέση να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις σε οποιοδήποτε βιολογικό σύστημα, ενώ τοξικότητα ονομάζεται το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα που προκαλείται από τη δράση μιας ή περισσότερων χημικών ουσιών στο βιολογικό υλικό. Η δράση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό δεσμών (αντιστρπτών ή μη-αντιστρπτών) ανάμεσα στη χημική ένωση και τους υποδοχείς του βιολογικού υλικού.

Η τοξικότητα των μετάλλων εντείνεται όταν συνδέονται με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Από βιοχημική σκοπιά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης των μετάλλων προέρχεται από την ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων με το θείο. Τα ένζυμα συχνά αποτελούνται από σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες έχουν ως κύριο ρόλο τους τον έλεγχο της ταχύτητας των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα. Οι ομάδες αυτές ενώνονται εύκολα με τα

κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν από την τροφή ή με τις ενώσεις που περιέχουν μέταλλα. Ο δεσμός, που προκύπτει ανάμεσα στο μέταλλο και το θείο, επηρεάζει τη δράση του ενζύμου και αυτό δε δύναται να δράσει φυσιολογικά με αποτέλεσμα ακόμη και τη θανατηφόρα κατάληξη του ανθρώπινου οργανισμού.

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται κυρίως από τη συγκεκριμένη χημική μορφή του στοιχείου (speciation). Όταν οι μορφές του μετάλλου είναι σχεδόν αδιάλυτες, διέρχονται μέσα από το ανθρώπινο σώμα χωρίς να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα. Αντίθετα, όταν οι μορφές του μετάλλου είναι διαλυτές, χαρακτηρίζονται ως πιο επικίνδυνες και μπορούν να προκαλέσουν άμεση ασθένεια ή ακόμα και θάνατο, καθώς αυτές οι μορφές μπορούν να διαπεράσουν την προστατευτική μεμβράνη του εγκεφάλου ή του αναπτυσσόμενου εμβρύου.

Στα φυσικά νερά η εμφάνιση των μετάλλων γίνεται με διαφορετικές μορφές (διάφορα σθένη). Η τοξικότητα του μετάλλου μπορεί να προσδιοριστεί από τις διαφορετικές χημικές μορφές του. Ο όρος “speciation”, ο οποίος χαρακτηρίζει τη διάκριση μορφών ενός μετάλλου, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως:

- «Οργανομεταλλική διάκριση μορφών», κατά την οποία διακρίνονται οι οργανικές και ανόργανες μορφές που χαρακτηρίζονται από διαφορετική τοξικότητα, ευκινησία, κ.ά.
- «Ανόργανη διάκριση μορφών», κατά την οποία διακρίνονται οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις ενός στοιχείου.

Τα μέταλλα συμμετέχουν σε βιογεωχημικούς κύκλους. Για αυτό, η ισορροπία μεταξύ των μορφών με τις οποίες εμφανίζονται τα μέταλλα στη βιόσφαιρα δεν είναι σταθερή. Αυτό επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση μετάλλων σε διάφορα τμήματα της βιόσφαιρας (νερό, ιζήματα, πετρώματα, φυτά και ζώα) (Αλμπάνης, 2009).

1.4. Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου

Τα είδη του χρωμίου στο νερό εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως την οργανική ύλη, τις οξειδω-αναγωγικές συνθήκες και τα επίπεδα του pH. Γενικά, οι υψηλότερες τιμές pH ευνοούν την οξείδωση, ενώ οι χαμηλότερες τιμές ευνοούν την αναγωγή (Tumolo et al., 2020). Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο που σχηματίζεται φυσικά και εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξείδωσης από (-II) έως (+VI). Ωστόσο, οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις είναι:

- το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο πήξης, άοσμο, μη-πτητικό, που δε συναντάται στη φύση,
- το τρισθενές χρώμιο Cr(III), η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, που συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης και
- το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, που συναντάται σπάνια στη φύση και κυρίως οφείλεται στην ανθρώπινη δράση.

1.4.1. Τρισθενές χρώμιο

Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του στοιχείου σε ένα συγκεκριμένο περιβαλλοντικό διαμέρισμα, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Όταν δεν υπάρχουν άλλοι παράγοντες συμπλοκοποίησης, εκτός από το νερό ή τα υδροξείδια, το χρώμιο επικρατεί ως $Cr(H_2O)_6^{3+}$ και ως τα προϊόντα υδρόλυσής του. Το $Cr(H_2O)_6^{3+}$ είναι ένα συγκρατημένο ισχυρό οξύ και οι αποπρωτωνιομένες μορφές που σχηματίζει $CrOH^{2+}$ (aq) (χημική αντίδραση 1), $Cr(OH)_2^+$ (aq) (χημική αντίδραση 2), $Cr(OH)_3$ (aq) (χημική αντίδραση 3), επικρατούν επιτυχώς σε συνθήκες pH 4-10.

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+$$ **(Χημική αντίδραση 1)**

$$Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_3O^+$$ **(Χημική αντίδραση 2)**

$$Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3\ (aq) + H_3O^+$$ **(Χημική αντίδραση 3)**

Όμως, το $Cr(OH)_3$ (aq) έχει περιορισμένη διαλυτότητα σε εύρος pH 5,5-12,0 που επικαλύπτει σημαντικά το εύρος του pH των φυσικών υδάτων (pH 4,0-9,0). Συνεπώς, στα φυσικά νερά, αναμένεται να κυριαρχούν τα σύμπλοκα υδροξυλίου $Cr(OH)_2^+$ (aq) και $CrOH^{2+}$ (aq). Το $Cr(OH)_3$ (aq) εμφανίζει επαμφοτερίζων χαρακτήρα και σε pH> 12,0 μετατρέπεται εύκολα στη διαλυτή τετρα-υδροξυσυμπλοκοποιημένη μορφή $Cr(OH)_4^-$ (χημική αντίδραση 4). Το $Cr(H_2O)_6^{3+}$ υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες μόνο όταν το pH των υδάτων είναι pH< 4,0.

$$Cr(OH)_3(s) + 2H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_4^- + H_3O^+$$ **(Χημική αντίδραση 4)**

Όταν η συγκέντρωση του χρωμίου σε ένα διάλυμα αυξηθεί (C> 10^{-6} M), τότε μπορούν να σχηματιστούν και τα πολυμερή υδρολυτικά προϊόντα $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_3(OH)_2^{5+}$ και $Cr_2(OH)_6^{6+}$. Επομένως, συμπεραίνεται ότι τα είδη του τρισθενούς χρωμίου παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα σε pH μεταξύ 7 και 10 (Kotas & Stasicka, 2000). Τα ιόντα $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ (aq) και $Cr(OH)_4$ μπορεί να προσδίδουν πράσινο χρώμα στο νερό (Tumolo et al., 2020).

1.4.2. Εξασθενές χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο, όπως και το τρισθενές, εμφανίζεται σε διάφορα είδη. Τα κυρίαρχα είδη που επικρατούν σε κάθε περιβαλλοντικό διαμέρισμα, εξαρτώνται από τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, καθώς επίσης και από τις συνθήκες pH. Το χρωμικό οξύ, H_2CrO_4, ανήκει στην κατηγορία των ισχυρών οξέων και σε όξινα pH (pH >1,0) επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες του μορφές. Σε διαλύματα με τιμές pH >6,0, επικρατεί μόνο το CrO_4^{2-} (χημική αντίδραση 5) σε όλο το έυρος συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Όταν όμως, 1,0< pH< 6,0, το $HCrO_4^-$ (χημική αντίδραση 6) είναι η κυρίαρχη μορφή μέχρι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου να φτάσει 10^{-2} M. Όταν η συγκέντρωση αυτή αυξηθεί, παράγεται το πορτοκαλί-κόκκινο διχρωμικό ιόν $Cr_2O_7^{2-}$ (χημική αντίδραση 7).

$$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO_4^-$$ **(Χημική αντίδραση 5)**

$$HCrO_4^- \leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-}$$ **(Χημική αντίδραση 6)**

$$2HCrO_4^- \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$$ **(Χημική αντίδραση 7)**

Στο pH των φυσικών υδάτων (4,0< pH< 9,0), οι μορφές του εξασθενούς χρωμίου, που αναμένεται να υπάρχουν, είναι οι $HCrO_4^-$ και CrO_4^{2-}. Αυτές οι μορφές συναντούν ενώσεις αρκετά διαλυτές και για αυτόν το λόγο έχουν μεγάλη κινητικότητα στο περιβάλλον. Επιπλέον, τα χρωμικά άλατα αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι πολύ διαλυτά σε νερό. Τα χρωμικά άλατα των αλκαλικών γαιών, όπως του ασβεστίου, είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό, ενώ τα αντίστοιχα του ψευδαργύρου (ΙΙ) και του μολύβδου είναι αδιάλυτα σε ψυχρό νερό. Παρόλα αυτά, τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται ταχύτατα σε τρισθενή από ουσίες δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι η οργανική ουσία ή κάποιοι ανόργανοι αναγωγικοί παράγοντες που βρίσκονται στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Στα φυσικά όμως ύδατα, που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς είναι σταθερές.

Το χρώμιο μπορεί να μεταβεί από τη μία κατάσταση στην άλλη, δηλαδή από τρισθενές σε εξασθενές αλλά και αντίστροφα, ανάλογα τις τιμές pH του περιβάλλοντος. Το Cr(III) κατά την οξείδωσή του χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε Cr(VI), ενώ το Cr(VI) δέχεται τρία ηλεκτρόνια και ανάγεται σε Cr(III) (Βουτσαδάκη, 2009).

1.5. Εφαρμογές και χρήσεις του χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στον κόσμο, παρουσιάζοντας μεγάλο πλήθος εφαρμογών, τόσο στη χημική βιομηχανία, όσο και στις βιομηχανίες μετάλλου, παράγοντας χιλιάδες καταναλωτικά προϊόντα. Το χρώμιο χρησιμοποιείται κυρίως στον ανοξείδωτο και τον επιχρωμιωμένο χάλυβα προς παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών (αυξάνοντας την αντοχή των μετάλλων στην οξείδωση και τη διάβρωση). Οι δύο αυτές εφαρμογές αποτελούν σήμερα το 90 % της εμπορικής χρήσης του χρωμίου. Το 5 % χρησιμοποιείται σε πυρίμαχα υλικά (σιδήρου και χάλυβα, τσιμέντου, γυαλιού, κεραμικών) και το άλλο 5 % ως χημικό (βυρσοδεψεία, χρυσοχοΐα, συντήρηση ξύλου και χρωστική). Άλλες εφαρμογές είναι στην παραγωγή χρωστικών και καταλυτών, στις μαγνητοταινίες, στην κλωστοϋφαντουργία, στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων. Στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί και ως μυκητοκτόνο.

Στη μεταλλουργική βιομηχανία, η μεγαλύτερη ποσότητα μεταλλικού χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Οι χάλυβες χρωμίου, οι οποίοι προκύπτουν με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13-30 %, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον σε σχέση με τον κοινό χάλυβα. Οι βιομηχανίες μετάλλων χρησιμοποιούν διάφορες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ως επιστρώσεις για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση (anti-corrosion and conversion coatings). Η συγκεκριμένη διεργασίαοδηγεί στην μετατροπή μέρους της μεταλλικής επιφάνειας σε αδρανή επίστρωση με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο (Dhal et al., 2013).

Μία ακόμη σημαντική εφαρμογή του χρωμίου αποτελεί η εισαγωγή του στη σύνθεση διαφόρων κραμάτων (πίνακας 1). Περίπου το 60-70 % των μεταλλευμάτων του χρωμίου χρησιμοποιούνται στα κράματα. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες περιέχουν σίδηρο (Fe), χρώμιο (Cr), και νικέλιο (Ni) σε διάφορες αναλογίες, ώστε να εκπληρώνονται οι απαιτήσεις των προϊόντων. Ουσίες όπως το νικέλιο (Ni), μαγγάνιο (Mn), και μικρές ποσότητες μολυβδαινίου (Mo), βολφραμίου (W), ή παλλαδίου (Pd) προστίθενται στο χρώμιο για να ενισχύσουν τις διάφορες φυσικές ιδιότητες των κραμάτων. Το χρώμιο μπορεί να γίνει εξαιρετικό στιλβωτικό μέσον και είναι ανθεκτικό στην προσβολή από συνεχόμενη οξείδωση, με αποτέλεσμα τα κράματά του να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Το χρώμιο στα υπερ-κράματα χρησιμοποιείται για να βελτιωθεί η ροή της θερμότητας και να αυξηθεί η αντίσταση στη φθορά και τη διάβρωση. Ακόμη, σε μια εξειδικευμένη ιατρική του χρήση, συνδυάζεται με τιτάνιο (Ti) στην κατασκευή υποκατάστατων ανθρωπίνων αρθρώσεων (στις Η.Π.Α. και τη Μεγάλη Βρετανία), καθώς επίσης και σε οδοντιατρικά συνθετικά υλικά (Μιχαηλίδης, 2015).

Πίνακας 1: Κράματα χρωμίου και χρήσεις τους (Μιχαηλίδης, 2015).

Κράματα χρωμίου	Περιεκτικότητα	Χρήσεις
Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε Cr	1% - 3% Cr 0,5% - 1,5 % C	Μαχαιροπήρουνα, εργαλεία
Χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε Cr	10% Cr, 1% C 13% Cr, 2% C Cr, Co ή Cr, Si, Bo	Χάλυβες τριβείων, εργαλείων χαμηλής παραμόρφωσης, χάλυβες κατασκευής βαλβίδων
Ανοξείδωτοι χάλυβες, πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε C	13% - 20% Cr, 7% - 15% Ni, προσμίξεις (Mo, Ti, Nb)	Εξαρτήματα βιομηχανίας τροφίμων, ιατρικά όργανα, μαχαιροπήρουνα
Πυρίμαχοι χάλυβες	30% Cr, Al, Si, Mn, Mo, Bo	Τμήματα καμίνων, ηλεκτρικές αντιστάσεις, στοιχεία λεβήτων, εξαρτήματα μηχανών
Πυρίμαχοι χυτοσίδηροι	30% Cr	Εσχάρες φούρνων
Χυτοσίδηροι (ανθεκτικοί στη φθορά)	0.7% – 2% Cr	Κύλινδροι ελασματουργίας, οδοντωτοί τροχοί, σκαπτικά γεωργικά εργαλεία

Στη χημική βιομηχανία, το χρώμιο χρησιμοποιείται ως παράγοντας επιμετάλλωσης, ως χρωστική ύλη προσδίδοντας χρώμα στο γυαλί και στην παραγωγή συνθετικού σμαραγδιού. Το πράσινο χρώμα του σμαραγδιού και το κόκκινο του ρουμπινιού οφείλονται στην παρουσία ποσοτήτων οξειδίων του χρωμίου στη δομή του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Το κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow), το οποίο αποτελείται κυρίως από χρωμικό μόλυβδο ($PbCrO_4$), είναι μια κίτρινη χρωστική υψηλής ποιότητας, που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του καουτσούκ και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του, η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Στο

χρωμικό μόλυβδο οφείλονται και άλλες χρωστικές, όπως το λαμπερό κόκκινο. Το πράσινο οξείδιο του χρωμίου Cr_2O_3, είναι η σταθερότερη γνωστή πράσινη χρωστική ύλη που χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά, αλλά και στην κεραμική.

Ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως θειώδη άλατα: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12(H_2O)$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$, αλλά και φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα, χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Χάρη σε αυτές τις ενώσεις, η δέψη απαιτεί λιγότερο χρόνο από ό,τι με φυτικές ταννίνες, ενώ τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για ρούχα και δερμάτινες τσάντες. Περίπου το 40 % του χρησιμοποιημένου χρωμίου αποβάλλεται ως Cr (VI) και Cr (III) στην έξοδο της βιομηχανίας.

Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52 % της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (Chromated Copper Arsenate, CCA). Το CCA αποτελείται από μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού (As_2O_5) (National Toxicology Program). Τα χρωμικά βασικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και του αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα.

Άλλη εφαρμογή των ενώσεων χρωμίου είναι η χρήση τους ως καταλύτες στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Παράδειγμα αποτελούν οι καταλύτες Phillips, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην παρασκευή πολυαιθυλενίου, και είναι μείγματα χρωμίου και διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) ή μείγματα χρωμίου, τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3).

Η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και το υψηλό σημείο τήξης καθιστούν το χρωμίτη ($FeCr_2O_4$) και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) χρήσιμα στην κατασκευή υψικαμίνων, τσιμεντοκαμίνων, καλουπιών για την παρασκευή τούβλων, αλλά και ως άμμο χυτηρίου. Στις εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά από μίγμα χρωμίτη και ανθρακικού μαγνησίου ($MgCO_3$). Η χρήση αυτή βέβαια, έχει μειωθεί λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανό σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου (Μιχαηλίδης, 2015).

1.6. Το χρώμιο στο περιβάλλον

<u>Τρόπος εισαγωγής και μεταφορά του χρωμίου στο περιβάλλον</u>

Το χρώμιο στο φλοιό της γης βρίσκεται σε μέση συγκέντρωση στα 100 ppm και είναι το 21° πιο άφθονο στοιχείο. Δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης ($FeCr_2O_4$). Ο χρωμίτης εξορύσσεται σε πάνω από 20 χώρες, όμως το 97% της παραγωγής συγκεντρώνεται σε 4 χώρες: στη Νότια Αφρική, το Καζακστάν, τη Ζιμπάμπουε και την Ινδία. Εκτός από τη φυσική πηγή χρωμίου στο περιβάλλον από τους γεωλογικούς σχηματισμούς, όπως σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οφιόλιθοι, το συναντάμε και από ανθρωπογενείς πηγές, εξαιτίας της χρήσης του χρωμίου στις διάφορες βιομηχανίες (κυρίως χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες, παράγοντας υγρά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο) (Μιχαηλίδης, 2015).

1.6.1. Ατμόσφαιρα

Το χρώμιο που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς, αλλά και από φυσικές πηγές. Η ποσότητα που εκπέμπεται στον αέρα από ανθρωπογενείς πηγές εκτιμάται ότι αποτελεί το 60-70% του συνολικού χρωμίου, ενώ το αντίστοιχο της φυσικής προέλευσης αντιστοιχεί στο 30-40%. Στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, που μπορεί να απελευθερώνουν χρώμιο στην ατμόσφαιρα, περιλαμβάνονται οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων υλικών, οι ηλεκτρολύτες, η καύση καυσίμων, η παραγωγή χημικών προϊόντων χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά, χρωστικές ουσίες, τριοξείδιο χρωμίου, άλατα χρωμίου), τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος σε θερμικές κατεργασίες, η επένδυση φρένων, η επεξεργασία δέρματος, η καύση απορριμμάτων και η ιλύς. Η καύση γαιανθράκων ή και ορυκτέλαιων, καθώς και η διαδικασία παραγωγής χάλυβα αυξάνουν τα ποσοστά του τρισθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα, ενώ οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου οδηγούν στην αύξηση των επιπέδων του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα. Παράλληλα η παρουσία χρωμίου στον αέρα μπορεί να προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως είναι η διάβρωση αργιλικών σχιστολίθων, αργίλων και άλλων πετρωμάτων από τον αέρα, καθώς επίσης και από ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και από καπνό πυρκαγιών σε δάση. Σε χώρες όπου πραγματοποιείται εξόρυξη του χρωμίου, οι παραγωγικές διεργασίες μπορεί να αποτελούν μια επιπλέον πολύ σημαντική πηγή. Οι συγκεντρώσεις μετάλλου στην ατμόσφαιρα κατά μέσο όρο κυμαίνονται από 1 ng/m^3 σε αγροτικές περιοχές έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες αστικές (Shanker et al., 2005).

Η ατμόσφαιρα αποτελεί την κύρια οδό μεταφοράς του μετάλλου σε διάφορα οικοσυστήματα σε μεγάλες αποστάσεις. Σωματίδια που περιέχουν χρώμιο, μεταφέρονται σε ποικίλες αποστάσεις από τον άνεμο, πριν πέσουν στο έδαφος ή σε επιφανειακά νερά και η απόσταση της μεταφοράς εξαρτάται από μετεωρολογικούς παράγοντες, την τοπογραφία και τη βλάστηση.

Το χρώμιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κυρίως με τη μορφή μορίων, όμως η φυσικά εμφανιζόμενη αέρια μορφή είναι σπάνια. Επομένως, η μεταφορά του χρωμίου μέσω της ατμόσφαιρας λαμβάνει χώρο σε μεγάλο βαθμό στην υγρή και τη στερεά φάση (δηλαδή σταγονίδια και σωματίδια) και όχι αέρια. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, όχι μόνο για τη μεταφορά του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, αλλά και για τις επιπτώσεις στην υγεία, διότι τα σωματίδια με διάμετρο 0,2 έως 10,0 μm είναι εισπνεόμενα και η παραμονή τους στους πνεύμονες αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου. Τα μόρια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εναποτίθενται στο έδαφος και το νερό μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Στην ξηρή εναπόθεση, τα σωματίδια είτε καθιζάνουν λόγω βαρύτητας σε επιφανειακά νερά και το έδαφος, είτε προσκρούουν είτε παρακρατούνται. Η υγρή εναπόθεση είναι η διαδικασία όπου τα σωματίδια παρασύρονται από την ατμοσφαιρική υγρασία, όπως χιόνι, βροχή ή ομίχλη.

Όπως και στα άλλα οικοσυστήματα, έτσι και στην ατμόσφαιρα, οι δύο σταθερές μορφές του χρωμίου είναι Cr(III) και Cr(IV). Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι παρόμοια με αυτήν των υδατικών συστημάτων, με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και οξειδωαναγωγής να

επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των δύο παραπάνω οξειδωτικών μορφών. Σε χαμηλές τιμές pH τα είδη του τρισθενούς χρωμίου που κυριαρχούν είναι τα $Cr(H_2O)_6^{3+}$ και $CrOH^{2+}$, ενώ αντίστοιχα οι πιο άφθονες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι οι $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$. Σε μεγαλύτερες τιμές pH λαμβάνει χώρα καταβύθιση της ένωσης $Cr(OH)_3$ (aq), ενώ απουσία ενώσεων σιδήρου, σχηματίζονται μικτά υδροξείδια Cr-Fe. Παρουσία χλωριδίων και φθοριδίων σχηματίζονται σύμπλοκα χρωμίου με χλώριο και φθόριο, αντίστοιχα, τα οποία είναι ευδιάλυτα.

Οι τυπικές ατμοσφαρικές συνθήκες ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία και τις συγκεντρώσεις αναγωγικών παραγόντων, όπως Fe^{2+}, H_2S, HSO_3^-, NO_2^- και την οργανική ύλη, αλλά και στην οξύτητα της ατμόσφαιρας. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί ταχύτατα στην ατμόσφαιρα (Seigneur & Constantinou, 1995). Πειράματα έδειξαν ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές κυμαίνεται από 16,0 ώρες έως 4,8 ημέρες. Τα λίγα στοιχεία που μπορούν να οξειδώσουν το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές, όπως το όζον, βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, επομένως δεν μπορούν να προκαλέσουν την όποια μεταβολή (Grohse et al., 1988).

1.6.2. Έδαφος

Στο φλοιό της γης το χρώμιο βρίσκεται συνδεδεμένο κυρίως με βασικά και υπερβασικά πετρώματα και υπάρχει σε φυσική αφθονία. Τα όξινα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζουν μικρότερες ποσότητες χρωμίου μεταξύ 5 και 120 ppm, ενώ οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στα αργιλούχα ιζήματα (Ιωάννου, 2001). Το χρώμιο στα υπερβασικά πετρώματα φιλοξενείται στο χρωμίτη, ένα ορυκτό που διαλύεται πάρα πολύ δύσκολα. Ενώ σε μικρότερη αναλογία, το χρώμιο φιλοξενείται στα πυριτικά ορυκτά (ολιβίνης, πυρόξενος, σερπεντίνης).

Η διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες από τις συνήθεις, τότε αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης προέρχεται από την ξηρή εναπόθεση και την έκπλυση των σωματιδίων του χρωμίου από την ατμόσφαιρα, καθώς επίσης και από τη ρύπανση που προκαλούν τα απόβλητα των βιομηχανιών. Λόγω της διαλυτότητας των ενώσεων του χρωμίου, πολύ μικρές ποσότητες απελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση από τα νερά της βροχής. Το χρώμιο που βρίσκεται στα εδάφη, προσκολλάται έντονα στους εδαφικούς κόκκους με αποτέλεσμα να μη μετακινείται εύκολα προς τα υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, ένα μέρος του χρωμίου προσλαμβάνεται από τα φυτά.

Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από τον ξενιστή και τις συνθήκες οξείδωσης (Eh) και οξύτητας (pH). Οι κυρίαρχες μορφές χρωμίου στο έδαφος είναι οι τρισθενείς, ενώ το εξασθενές βρίσκεται επίσης σε υψηλά επίπεδα, κυρίως με τη μορφή ανιόντων $HCrO_4^-$ και CrO_4^{2-}. Το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλυτότητα και δραστικότητα, ενώ το εξασθενές παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα και κινητικότητα και θεωρείται τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς (Οικονόμου, 2010). Τα χαρακτηριστικά ρόφησης του εδάφους επηρεάζουν την κινητικότητα του διαλυτού χρωμίου στο έδαφος. Η σχετική κατακράτηση των διαφόρων μετάλλων από το έδαφος

ακολουθεί την εξής σειρά: μόλυβδος > αντιμόνιο > χαλκός > χρώμιο > ψευδάργυρος > νικέλιο > κοβάλτιο > κάδμιο (Adams et al., 1968).

Η προσρόφηση του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητά του σε άργιλο και λιγότερο από την περιεκτικότητά του σε οξείδια σιδήρου και σε οργανικά. Καταλυτικό ρόλο παίζουν και οι συνθήκες pH. Το χρωμικό ιόν (CrO_4^{2-}) και το χρωμικό ιόν υδραργύρου ($HCrO_4^-$) είναι οι μορφές του χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος, επομένως μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά και να εισχωρήσουν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους προκαλώντας ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Αντίθετα, το χρώμιο που έχει προσληφθεί αμετάκλητα στο έδαφος, δεν είναι βιοδιαθέσιμο για τα φυτά και τα ζώα κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες, καθώς επίσης αδυνατεί να φτάσει στα υπόγεια ύδατα. Γενικά, το τρισθενές χρώμιο φαίνεται να είναι πιο ισχυρά προσροφημένο στο έδαφος σε σχέση με το εξασθενές. Η παρουσία ιόντων χλωρίου και νιτρικών στα ύδατα έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ τα θειικά και φωσφορικά ιόντα τείνουν να εμποδίζουν την προσρόφηση (Shanker et al., 2005).

Μέρος του εξασθενούς χρωμίου που υπάρχει στο έδαφος υφίσταται αναγωγή, είτε κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είτε κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους, ή τέλος από συστατικά του εδάφους, όπως Fe^{2+} και S^{2-}, και μετατρέπεται σε τρισθενές. Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στον κύκλο του χρωμίου, καθώς οδηγεί στη μετατροπή των τοξικών μορφών του στοιχειακού Cr(VI) σε μη τοξικές Cr(III). Η αναγωγή ευνοείται από την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών αλλά και από το χαμηλό pH, διότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από χουμικές ενώσεις προκαλεί κατανάλωση υδρογόνου, συνεπώς ευνοείται από όξινες συνθήκες. Κάτω από τις κατάλληλες θερμοδυναμικές συνθήκες, το Cr(VI) μπορεί να υπάρξει ακόμα και σε αναερόβιες ζώνες ορισμένων εδαφών. Η οργανική ύλη έχει προσδιοριστεί ως ο σημαντικότερος δότης ηλεκτρονίων, δηλαδή ως ο κυριότερος παράγοντας αναγωγής (Shanker et al., 2005).

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές στο έδαφος, αν και πραγματοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό, διευκολύνεται από την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων, όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του μαγγανίου, η υγρασία, καθώς και οι υψηλές θερμοκρασίες του εδάφους σε περιπτώσεις πυρκαγιών (Calder, 1988). Ευκολότερη είναι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου που είναι δεσμευμένο σε χημικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, καθώς είναι και η μοναδική μορφή τρισθενούς χρωμίου που μπορεί να κινητοποιηθεί και να αντιδράσει με τα οξείδια του μαγγανίου. Το διαλυτό τρισθενές χρώμιο οξειδώνεται εν μέρει σε εξασθενές από οξείδια μαγγανίου, που χρησιμεύουν ως δότες ηλεκτρονίων, και η διαδικασία αυτή ενισχύεται σε pH >6. Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση από τα οξείδια του μαγγανίου ελέγχεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των οξειδίων και έτσι την πολυφορτίζει. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία απωστικών δυνάμεων και τελικά μείωση της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου. Η οξείδωση του Cr(III) από διαλυμένο οξυγόνο είναι ασήμαντη σε σχέση με το MnO_2, το οποίο είναι το πιο πιθανό οξειδωτικό του Cr(III) στο έδαφος.

Τέλος, η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στην ατμόσφαιρα, γίνεται μέσω αερολυμάτων, ενώ η απιφανειακή απορροή από το έδαφος είναι δυνατόν να μεταφέρει διαλυτό χρώμιο, καθώς και ίζημα χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα. Επιπρόσθετα, στα υπόγεια ύδατα μπορεί να μεταφερθεί ποσότητα διαλυτού και μη απορροφημένου εξασθενούς χρωμίου και συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου. Επίσης, το χαμηλό pH της όξινης βροχής προκαλεί έκπλυση των όξινων διαλυτών ενώσεων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου (Οικονόμου, 2010).

Τα κοιτάσματα χρωμίου, που απαντώνται στα ελληνικά εδάφη, εντοπίζονται κυρίως μέσα σε δουνίτες οφιολιθικών συμπλεγμάτων και σε περιδοτίτες (υπερβασικά πετρώματα) που προέρχονται από το μανδύα της γης. Συγκεκριμένα, κατά τη σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών σημαντικό τμήμα του ωκεάνιου φλοιού καταστράφηκε και το υπόλοιπο ανεβαίνοντας στην επιφάνεια δημιούργησε τα οφιολιθικά συμπλέγματα. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα στην Ελλάδα σχηματίζουν δύο διακριτές, παράλληλες ζώνες, με γενική ΒΔ-ΝΑ κατεύθυνση, το εσωτερικό κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και το εξωτερικό κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου. Σε ορυκτά, όπως μαγνησιοχρωμίτης, χρωμίτης και μαγνητίτης εντοπίστηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου. Αντίθετα, οι ολεβίνες έχουν αρκετά μικρές συγκεντρώσεις σε χρώμιο (<70 kg), ενώ οι σερπεντίνες έχουν χρώμιο της τάξης των 100 mg/kg (Μιχαηλίδης, 2015).

1.6.3. Νερό

Το χρώμιο που βρίσκεται στα φυσικά νερά, προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η υγρή και ξηρή εναπόθεση από την ατμόσφαιρα και η απορροή από τα επίγεια συστήματα. Ωστόσο, αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να εμφανιστεί στα φυσικά νερά προερχόμενη από ανθρωπογενείς πηγές, κυρίως με απορροή βιομηχανικών αποβλήτων σε ποτάμια και επιφανειακά νερά.

Στα επιφανειακά ύδατα, το χρώμιο συναντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, σε +3 και +6. Η παρουσία και η αναλογία των δύο αυτών καταστάσεων εξαρτάται από διάφορες χημικές, φωτοχημικές, οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις, καθώς και από αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης και προσρόφησης. Αναλυτικότερα, το τρισθενές χρώμιο είναι η μόνη μορφή που συναντάται σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ το εξασθενές συναντάται σε αερόβιο υδατικό περιβάλλον. Επιπλέον, η παρουσία Cr(III) ή Cr(VI) εξαρτάται και από το pH του νερού. Υπό φυσικές και βασικές συνθήκες, το Cr(III) τείνει να σχηματίζει ίζημα, ενώ υπό συνθήκες οξύτητας τείνει να διαλυτοποιείται. Τα ιόντα του Cr(VI) είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό σε όλα τα pH. Σε νερά με ενδιάμεσες τιμές pH, ο λόγος Cr(III)/Cr(VI) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση οξυγόνου.

Η μεταφορά του χρωμίου σε επιφανειακά νερά μπορεί να γίνει μέσω ποταμών, λιμνών και ωκεανών. Οι οδοί μεταφοράς ελέγχονται από συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε οικοσύστημα συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, του βάθους, του βαθμού ανάμιξης, των συνθηκών οξείδωσης και της ποσότητας της οργανικής ύλης.

Το διαλυμένο χρώμιο που υπάρχει σε ένα ποτάμι, μειώνεται κατά τη μετάβασή του σε θολό παράκτιο περιβάλλον. Οι λίμνες γενικά έχουν υψηλά επίπεδα βιολογικής δράσης και υψηλή

αναλογία επιφάνειας ιζήματος-νερού, οι οποίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά των μετάλλων. Το υψηλό επίπεδο οργανικής ύλης, δημιουργεί το μέσο αναγωγής και το σχηματισμό συμπλόκων, ευνοώντας την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάται σε ιζήματα. Στη συνέχεια, το χρώμιο που βρίσκεται σε ιζήματα, μπορεί να μεταναστεύσει μέσω οξείδωσης ή διαλυτοποίησης των ιζημάτων. Η πιο πολύπλοκη διαδρομή μεταφοράς του χρωμίου είναι σε εποχικά αναερόβιες λίμνες, όπου τους καλοκαιρινούς μήνες, οι συνθήκες είναι αναερόβιες και υπάρχει έντονη βιολογική δραστηριότητα. Το βάθος και η εποχή επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση του χρωμίου. Το φως του ήλιου επηρεάζει, εκτός από την αναγωγή, και την οξείδωση του χρωμίου. Επιπλέον, δρα και έμμεσα βοηθώντας τη μείωση του σιδήρου που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του H_2O_2, που επηρεάζει την οξείδωση του χρωμίου, καθώς βοηθά στην οξείδωση του μαγγανίου που επίσης επηρεάζει την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου.

Το χρώμιο εισέρχεται γενικά σε ωκεανούς μέσω ποταμών και ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Η εισροή από την ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την πιο ομογενοποιημένη κατανομή του χρωμίου στο νερό των ωκεανών σε σχέση με τις εισροές από το ποτάμι. Πηγές χρωμίου σε ωκεανούς είναι ως επί το πλείστον σωματίδια. Στους ωκεανούς το διαλυμένο χρώμιο και αυτό που καθιζάνει βρίσκονται σε ισορροπία. Γενικά, διαλυμένο χρώμιο αφαιρείται από την υδατική φάση και ενσωματώνεται σε πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά, καθώς και προσροφάται σε ιζήματα. Εκτός από τις εκβολές των ποταμών, συγκεντρώσεις χρωμίου στη θάλασσα κυριαρχούν από χρωμικά άλατα, πιθανώς λόγω των εν γένει οξειδωτικών συνθηκών στους ωκεανούς και της χαμηλής συγκέντρωσης των σωματιδίων.

Η κινητικότητα του χρωμίου σε υπόγεια ύδατα εξαρτάται από τη διαλυτότητά του και την τάση να απορροφάται από το έδαφος ή από τα πετρώματα που περνά ο υδροφόρος ορίζοντας. Αυτοί οι παράγοντες με τη σειρά τους εξαρτώνται από τη χημεία των υπόγειων υδάτων και τα χαρακτηριστικά του εδάφους ή τη σύσταση των πετρωμάτων που περνά ο υδροφόρος ορίζοντας και που έρχεται σε επαφή με το χρώμιο που περιέχουν τα υπόγεια ύδατα. Οι πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι οι ίδιες με των επιφανειακών. Η ρύπανση από χρώμιο μπορεί να είναι εκτεταμένη σε διαπερατούς σχηματισμούς, όπως χαλίκι ή άμμος, γιατί η ταχύτητα των υδάτων περνώντας από αυτά τα υλικά είναι μεγάλη. Ενώ, οι ταχύτητες των υπόγειων υδροφόρων που περνούν από χαμηλής διαπερατότητας υλικά, όπως αργιλώδη, τείνουν να είναι χαμηλές, ίσως της τάξης των μερικών εκατοστών ή λιγότερο ετησίως, επομένως το χρώμιο δε θα μπορεί να επεκταθεί μακριά από την πηγή προέλευσής του.

Το τρισθενές χρώμιο τείνει να είναι σχετικά ακίνητο στα περισσότερα υπόγεια ύδατα λόγω καθίζησης των ενώσεων του Cr(III) και της χαμηλής διαλυτότητας, όπως των $Cr(OH)_3$ (s), $FeCr_2O_4$ (s), Fe_{1-x} Cr_x $(OH)_3$ (s), σε ουδέτερα ή αλκαλικά pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του χρωμίου να είναι χαμηλές. Επίσης, σε ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες (δηαλδή pH <4), το τρισθενές χρώμιο μετακινείται και προσροφάται, όπου η προσρόφησή του αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η προσρόφηση, όμως, μπορεί να εμποδιστεί εύκολα από σύμπλοκα διαλυμένων

υποκατάστατων, όπως φυσική οργανική ύλη που προκαλεί σοβαρή ρύπανση. Το τρισθενές χρώμιο εμφανίζει την τάση σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα φουλβικά, τα χουμικά και τα αμινοξέα, τα οποία έχουν την τάση να προσροφώνται σε φυσικά στερεά μειώνοντας την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Cr(III) στα φυσικά νερά (Shanker et al., 2005).

Αναλυτικότερα, τα διαλυτά είδη του τρισθενούς χρωμίου είναι Cr^{3+}, $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_3^0$ και $Cr(OH)^{4-}$. Από αυτά τα είδη, το Cr^{3+} υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες μόνο σε pH <3,6-3,8. Ομοίως, το $Cr(OH)^{4-}$ επικρατεί μόνο σε υψηλό pH (pH> 10,0-11,5). Ανάμεσα σε αυτές τις τιμές pH, το $CrOH^{2+}$ είναι κυρίαρχο σε 6,3-6,5 και το $Cr(OH)_3^0$ σε 6,3-7,0. Άλλα είδη, όπως $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_2(OH)_2^{4+}$ και $Cr_2(OH)_2^{4+}$ δεν είναι σημαντικά για το περιβάλλον παρόλο που υπάρχουν. Συμπερασματικά, τα είδη τρισθενούς χρωμίου έχουν ελάχιστη διαλυτότητα μεταξύ pH 7 και 10. Σε pH 5-6 μέχρι 12, η διαλυτότητα του Cr(III) σε υδατικά συστήματα περιορίζεται από το σχηματισμό υδροξειδίων του (Calder, 1988).

Το εξασθενές χρώμιο τείνει να έχει μέτρια έως μεγάλη κινητικότητα σε ρηχά, υπόγεια νερά. Εξασθενές χρώμιο μπορεί να υπάρχει φυσικά σε υπόγεια νερά που είναι απρόσβλητα από την τοπική βιομηχανική δραστηριότητα, με τη μορφή συνήθως χρωμικού και διχρωμικού ιόντος. Η ύπαρξη του Cr(VI) επηρεάζεται κυρίως από την ενεργό οξύτητα (pH) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Eh). Όμως, το εξασθενές χρώμιο που υπάρχει στα νερά είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης. Έχουν εκπονηθεί πολλές μελέτες σχετικά με τη μείωση του Cr(VI) μέσω διαλυμένου δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}), του υπεροξειδίου του υδρογόνου των σουλφιδίων, της διαλυμένης οργανικής ουσίας και των μικροοργανισμών. Ο Fe^{2+} είναι ο βασικότερος αναγωγικός παράγοντας του εξασθενούς χρωμίου και βρίσκεται σε αφθονία στα περισσότερα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, όπως είναι το έδαφος, το ίζημα και το νερό, ενώ μπορεί να προέρχεται από πρωτογενή πυριτικά άλατα και μίγματα οξειδίων και υδροξειδίων, καθώς επίσης και από δευτερογενή στρώματα πυριτικών αλάτων (Βουτσαδάκη, 2009).

Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και τις λίμνες κυμαίνεται μεταξύ 26 μg/L έως 5,2 mg/L, ενώ στα θαλάσσια ύδατα κυμαίνεται από 5 έως 800 μg/L. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4-8,0 μg/L. Στα φυσικά νερά το χρώμιο εμφανίζεται στις δύο σταθερότερες καταστάσεις οξειδώσεώς του, ως τρισθενές και ως εξασθενές χρώμιο.

Η ανθρωπογενής προέλευση χρωμίου στα υδάτινα συστήματα προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες (εξασθενές χρώμιο), τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τις επιχρωμιώσεις, τη βυρσοδεψία, τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής, τους πύργους ψύξης νερού και άλλες χημικές βιομηχανίες. Ο χαρακτήρας των βιομηχανικών διεργασιών καθορίζει τον αριθμό και τον τύπο των ειδών χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα (Μιχαηλίδης, 2015).

Οι Kaprara et al. (2015) μελέτησαν την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα. Πραγματοποιήθηκαν περίπου 600 δειγματοληψίες σε όλη την Ελλάδα. Σύμφωνα με τα

αποτελέσματα, υπάρχει έντονη παρουσία Cr(VI) στο πόσιμο νερό σε μεγάλο τμήμα του Ελλαδικού χώρου. Βρέθηκε ότι το Cr(VI) που βρίσκεται στα υπόγεια νερά είναι φυσικής προέλευσης, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων δε βρεθήκαν ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις μετρήσεις, το Cr(VI) αντιπροσώπευε πάνω από το 95% της συνολικής συγκέντρωσης χρωμίου, σηματοδοτώντας ότι η παρουσία χρωμίου στα φυσικά νερά θα πρέπει να αποδίδεται κυρίως στο Cr(VI). Σύμφωνα με τις μετρήσεις, οι συγκεντρώσεις Cr(VI) ανήκουν στο εύρος 1-135 μg/L. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές κυμαίνονται κάτω από το όριο των 50 μg/L. Σε πορώδεις υδροφορείς που αναπτύσσονται σε τριτογενή και τεταρτογενή ιζήματα εντοπίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα ιζήματα αυτά βρίσκονται σε επαφή με οφιολιθικά πετρώματα που τα τροφοδότησαν με υλικό από την αποσάθρωση και διάβρωσή τους και είναι πλούσια σε χρώμιο. Στους οφιολιθικούς υδροφορείς που εκφορτίζονται από πηγές ή υδρομαστεύονται από γεωτρήσεις, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 15 μg/L. Οι λόγοι στους οποίος οφείλεται αυτό είναι ο μικρός χρόνος παραμονής του νερού εντός των υδροφορέων αυτών και η μικρή επιφάνεια επαφής του νερού με το οφιολιθικό πέτρωμα, καθώς η κίνηση του νερού λαμβάνει χώρα σε δευτερογενές πορώδες που αναπτύσσεται στις ζώνες διάρρηξής του. Οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) ήταν μικρότερες των 2 μg/L ή μηδενικές σε περιοχές που εντοπίζονται ανθρακικά πετρώματα.

1.6.4. Φυτά

Οι κυριότερες πηγές προέλευσης των ιχνοστοιχείων στα φυτά, είναι τα μέσα στα οποία αυτά αναπτύσσονται, όπως είναι τα εδάφη. Έχει αποδειχθεί ότι σε δείγματα φυτών που έχουν συλλεχθεί από εδάφη με αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου, περιέχουν αντίστοιχα και αυτά υψηλές συγκεντρώσεις, σε σχέση με άλλα δείγματα από εδάφη χαμηλής περιεκτικότητας χρωμίου.

Οι ενώσεις του χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξικές για τα φυτά και επιζήμιες για την ανάπτυξή τους. Το στοιχείο αυτό είναι τοξικό και μη απαραίτητο για τα φυτά, τα οποία δε διαθέτουν ειδικούς μηχανισμούς για την πρόσληψη αυτού του βαρέου μετάλλου. Οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την ταυτοποίηση του είδους του μετάλλου, η οποία καθορίζει την πρόσληψή του, τη μεταφορά και τη βιοσυσσώρευση. Εφόσον το χρώμιο δεν αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο για τους φυσικούς οργανισμούς, η πρόσληψη του μετάλλου γίνεται μέσω ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την πρόσληψη και άλλων στοιχείων, απαραίτητων για το μεταβολισμό των φυτών, όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το σελήνιο, το μαγγάνιο και άλλα. Στη μεταφορά του εξασθενούς χρωμίου εμπλέκονται ουσίες που χρησιμοποιούνται επίσης, για τη μεταφορά ανιόντων, απαραίτητων για τη θρέψη του φυτού, όπως είναι και κάποια θειικά άλατα. Ενώ, είναι γνωστό ότι ο σίδηρος, το θείο και ο φώσφορος ανταγωνίζονται το χρώμιο, όσον αφορά τη δέσμευση στις παραπάνω ουσίες.

Η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου συνδέεται με την οξειδωτική δράση του μετάλλου και το σχηματισμό ελεύθερων ριζών κατά τη διαδικασία αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) μέσα στα κύτταρα. Ενώ, το Cr(III), λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις, οι οποίες

παρεμποδίζουν τη φυσιολογική δράση των ενζύμων, αποδεικνύεται ότι διαπερνά τις μεμβράνες των κυττάρων του φυτού και παραμένει μέσα σε αυτό, με τη μορφή των οξιανιόντων CrO_4^{2-}. Παράλληλα, το Cr(III) ανάγεται ενδογενώς σε Cr(II), μέσω της δράσης βιολογικών παραγόντων, όπως είναι η κυστεΐνη, ενώ το Cr(II), με τη σειρά του, αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και παράγει ρίζες υδροξυλίου, που καταστρέφουν τους ιστούς.

Το χρώμιο είναι πολύ επιβλαβές για την ανάπτυξη των φυτών. Αναφέρεται ότι προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στη βιοχημεία και τη φυσιολογία των καλλιεργειών. Η έκθεση των φυτών στο Cr μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις σε διάφορες βιοχημικές διεργασίες, όπως η βλάστηση των φυτών, η ανάπτυξη και το μήκος της ρίζας, η ανάπτυξη του στελέχους και η ανάπτυξη των φύλλων (Shahid et al., 2017).

Συνήθως, το υψηλότερο ποσοστό του χρωμίου συγκεντρώνεται στις ρίζες, παρά στα φυτά και τους βλαστούς. Ορισμένα φυτά από περιοχές με σερπεντίνη και κοιτάσματα χρωμίτη μπορεί να συγκεντρώσουν μέχρι 300 ppm χρωμίου. Συνήθως το χρώμιο στα φυτά κυμαίνονται στο εύρος 0,02 έως 0,20 ppm, ενώ οι φυτοτοξικές του συγκεντρώσεις εντοπίζονται κυρίως σε φυτά πάνω σε εδάφη που προέρχονται από υπερβασικά πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα, η τοξικότητα του χρωμίου διαφέρει αναλόγως του φυτικού είδους και των σταδίων ανάπτυξής του και εξαρτάται από τη βαθμίδα οξείδωσής του και τις εύκολα διαθέσιμες μορφές των χρωμικών ιόντων. Οι τοξικές τιμές της συγκέντρωσής του ανήκουν στο εύρος 5 έως 30 ppm, ενώ σε μερικά φυτικά είδη, όπως το ρύζι, μπορεί να φτάσουν τα 100 ppm. Επίσης, να σημειωθεί ότι συγκεντρώσεις Cr(VI) στα εδάφη της τάξεως των 5 ppm θεωρούνται τοξικές για τα φυτά και επηρεάζουν την ανάπτυξή τους (Megremi, 2010).

1.7. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Όπως, αναφέρθηκε και παραπάνω, το τρισθενές χρώμιο θεωρείται θρεπτικό συστατικό και είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, σε αντίθεση με το εξασθενές, που είναι ιδιαίτερα τοξικό και προκαλεί σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά οι κύριες οδοί εισόδου του χρωμίου στον οργανισμό, καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία.

Το χρώμιο (τρισθενές και εξασθενές) εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω τριών κύριων οδών:

- την αναπνευστική οδό (εισπνοή),
- τη γαστρεντερική οδό (κατάποση τροφής και νερού) και
- την επιδερμική οδό (επαφή με το δέρμα).

Το εξασθενές χρώμιο, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας και κινητικότητάς του στο νερό, εισέρχεται εύκολα στα ευκαρυωτικά και προκαρυωτικά κύτταρα, σε αντίθεση με τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου που δεν μπορούν να διεισδύσουν στην κυτταρική μεμβράνη, γεγονός που καθιστά το Cr(III) πιο αβλαβές και λιγότερο τοξικό (Jobby et al, 2018). Συνεπώς, η πρόσληψη εξασθενούς χρωμίου θεωρείται πολύ πιο εύκολη από την πρόσληψη του τρισθενούς, ενώ η τοξικότητά του

οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο μετασχηματισμό του σε διάφορες ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις, εξίσου τοξικές, όπως είναι το πεντασθενές Cr(V) και το τετρασθενές χρώμιο Cr(IV) (ATSDR, 2012).

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, αφού εισέλθουν στον οργανισμό – είτε μέσω της εισπνοής, είτε μέσω της κατάποσης, είτε ακόμη και μέσω της δερματικής διείσδυσης – απορροφώνται εύκολα. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι διότι, το εξασθενές χρώμιο σε φυσιολογικές συνθήκες pH, σχηματίζει οξυανιόντα (με πιο χαρακτηριστικό το CrO_4^{2-}), τα οποία είναι παρόμοια με τα θειϊκά (SO_4^{2-}) και τα φωσφορικά (PO_4^{3-}) ανιόντα, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η μεταφορά τους σε κάθε κύτταρο του σώματος, όπως ακριβώς μεταφέρονται τα θειικά και φωσφορικά ανιόντα (Costa, 2003).

Με βάση τον Οργανισμό Μητρώου Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών (ATSDR, 2012), ο πληθυσμός που κατοικεί κοντά σε περιοχές, όπου κυριαρχούν ανθρωπογενείς δραστηριότητες παραγωγής εξασθενούς χρωμίου (π.χ. μεταλλουργικές βιομηχανίες), είναι αρκετά επιρρεπής στην έκθεση σε αυτό μέσω της εισπνοής του περιβάλλοντος αέρα ή μέσω της κατάποσης ρυπασμένου πόσιμου νερού. Επιπλέον, αρκετά επιρρεπείς στην έκθεση σε χρώμιο θεωρούνται και όσοι απασχολούνται σε τέτοιου είδους δραστηριότητες.

Η πρόσληψη ενώσεων εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις στο αναπνευστικό, το γαστρεντερικό, το αιματολογικό, καθώς και το αναπαραγωγικό σύστημα (ATSDR, 2012). Αναφέρεται ότι μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα, όπως διάρροια, έλκη, δερματικούς ερεθισμούς, ερεθισμό στα μάτια και νεφρική δυσλειτουργία (Costa, 2003), ενώ σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC, 1996), έχει αποδειχθεί ότι η πρόσληψη ενώσεων εξασθενούς χρωμίου, κυρίως μέσω της αναπνευστικής οδού, δύναται να προκαλέσει καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι κύριοι τρόποι έκθεσης στο χρώμιο, καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλούνται σε κάθε περίπτωση.

1.7.1. Αναπνευστική οδός

Η πρόσληψη χρωμίου μέσω του αναπνευστικού συστήματος αποτελεί την κύρια οδό εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό και μπορεί να συμβεί μέσω της αερομεταφοράς του σε μορφή σωματιδίων ή μέσω διάλυσής του στο νερό της βροχής. Μερικές από τις αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου και η απορρόφησή του από τον ανθρώπινο οργανισμό, είναι οι εξής: ρινορραγία, χρόνια ρινόρροια, ρινικός κνησμός και πόνος, ρινική ατροφία του βλεννογόνου, διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονοκονίαση, μειωμένη πνευμονική λειτουργία ακόμη και πνευμονία. (ATSDR, 2012). Επιπλέον, με βάση τον IARC (1996), το εξασθενές χρώμιο που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω εισπνοής μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος και συνήθως καρκίνο των πνευμόνων και του ρινικού συστήματος. Τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα προβλήματα

εμφανίζονται κυρίως κατά την χρόνια έκθεση σε εξασθενές χρώμιο ή κατά την οξεία έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις.

1.7.2. Γαστρεντερική οδός

Οι κύριοι τρόποι εισόδου σημαντικών ποσοτήτων χρωμίου μέσω της γαστρεντερικής οδού είναι η κατανάλωση τροφίμων, η κατάποση νερού ή η κατάποση ρυπασμένου εδάφους (κυρίως από τα παιδιά). Από τη στιγμή που θα εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, ένα ποσοστό της τάξης του 2-3% απορροφάται από το γαστρικό σύστημα και αποβάλλεται μέσω των ούρων, ενώ το υπόλοιπο ανάγεται μέσω των γαστρικών υγρών από εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο. Συνεπώς δεν ανιχνεύεται Cr(VI) στο γαστρεντερικό σύστημα και για αυτό το λόγο το χρώμιο που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω κατάποσης δε θεωρείται ιδιαίτερα απειλητικό για την ανθρώπινη υγεία. Μερικές από τις επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η συστηματική κατάποση εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον εργασίας, είναι επιγαστρικός πόνος, ερεθισμός και έλκος στομάχου, έμετος και αιμορραγία (ATSDR, 2012).

Διάφορες έρευνες έχουν διεξαχθεί, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η κατάποση ενώσεων εξασθενούς χρωμίου, κυρίως μέσω του πόσιμου νερού, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του στομάχου και τα τελικά συμπεράσματα είναι αντικρουόμενα. Από τη μια πλευρά, οι Beaumont et al. (2008) έπειτα από επανεξέταση δεδομένων έρευνας που είχε διεξαχθεί σε πληθυσμό της Κίνας σχετικά με την κατάποση νερού ρυπασμένου από βιομηχανία σιδηροχρωμίου, συμπέραναν ότι υπάρχει αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του στομάχου. Επιπλέον, ο Costa M. (2003) αναφέρει ότι η κατάποση Cr(VI) μέσω του πόσιμου νερού οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης τόσο από τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και από ζώα, συγκριτικά με την κατάποση Cr(III). Συνεπώς, συμπληρώνει ότι δε μετατρέπεται όλο το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, με αποτέλεσμα να καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το εξασθενές χρώμιο οδηγεί σε καρκινογένεση στον άνθρωπο όταν εισέρχεται στον οργανισμό μέσω κατάποσης. Αντιθέτως, με βάση τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC, 1996), δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να αποδεικνύουν την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του στομάχου στον άνθρωπο κατά την κατάποση εξασθενούς χρωμίου ή ενώσεων αυτού.

1.7.3. Επιδερμική οδός

Η πρόσληψη χρωμίου μέσω της επιδερμικής οδού αποτελεί την πιο ήπια μορφή πρόσληψης, συγκριτικά με τις άλλες δύο οδούς. Η επιδερμική επαφή με χρώμιο, δύναται να προκαλέσει εξανθήματα, πληγές, δερματικές αλλεργίες, δερματίτιδα, δερματική νέκρωση, καθώς και ερεθισμό και διάβρωση του δέρματος έως και δερματικά εγκαύματα. Οι παραπάνω επιπτώσεις παρατηρούνται κυρίως κατά την χρόνια έκθεση σε ενώσεις χρωμίου σε εργασιακούς χώρους ή σε περιπτώσεις οξείας έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών. Η διείσδυση του χρωμίου στον οργανισμό γίνεται κυρίως μέσω ασυνεχειών του δέρματος και πληγών, καθώς η απευθείας απορρόφησή του από το δέρμα δεν είναι ιδιαίτερα εφικτή (ATSDR, 2012).

1.7.4. Οφθαλμολογική οδός

Η απευθείας επαφή του εξασθενούς χρωμίου με τα μάτια προκαλεί πρόβλημα. Υπάρχουν διάφορες αναφορές που αφορούν εργάτες μεταλλουργικών εργοστασίων που εμφάνισαν επιπεφυκίτιδες, εγκαύματα, πληγές, διάλυση του βολβού του ματιού, ακόμα και καταστροφή του κερατοειδούς χιτώνα (Γκιώνη, 2015).

1.7.5. Αιματολογικές επιδράσεις

Το αιματολογικό σύστημα του ανθρώπου είναι ένα από τα πιο ευπρόσβλητα συστήματα, αφού το χρώμιο που απορροφάται από τον οργανισμό, μεταφέρεται ταχύτατα σε όλο το σώμα μέσω του αίματος, ακόμα και στους πιο απομακρυσμένους ιστούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο αίμα, τα νεφρά, τους πνεύμονες, το συκώτι, τη σπλήνα και την καρδιά. Όταν έχει γίνει κατάποση υποθανατηφόρων ή θανατηφόρων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ή ακόμα και σε υπέρμετρη έκθεση, επηρεάζεται το αίμα. Ως συνέπειες αυτής της έκθεσης για τον ανθρώπινο οργανισμό αναφέρονται η εμφάνιση μικροκυτταρικής και υποχρωμικής αναιμίας, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του αιματοκρίτη, της αιμοσφαιρίνης, του μέσου όγκου του κυττάρου και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης. Τέλος, η είσοδος του εξασθενούς χρωμίου στο αίμα και η μετέπειτα αναγωγή του από αναγωγικές ουσίες και ένζυμα μπορεί να οδηγήσουν σε καταστροφή του DNA, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA (Γκιώνη, 2015).

1.8. Η νομοθεσία για τις εκπομπές χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον στην Ευρώπη και σε άλλα μέρη

1.8.1. Εισαγωγή

Το χρώμιο, καθώς και τα περισσότερα βαρέα μέταλλα που υπερβαίνουν το όριο, θεωρείται ως ισχυρός περιβαλλοντικός ρύπος, και του οποίου η απόρριψη στο υδάτινο περιβάλλον ρυθμίζεται συνήθως από διεθνή, εθνική ή τοπική νομοθεσία. Στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία, τα μέταλλα και οι ενώσεις τους (και επομένως οι ουσίες χρωμίου) περιλαμβάνονται στην ενδεικτική λίστα των κύριων ρύπων (Παράρτημα VIII της Οδηγίας για το υδάτινο πλαίσιο – Annex VIII of the Water Framework Directive). Ωστόσο, δεν έχουν προταθεί από την ΕΕ καθολικά όρια απόρριψης Cr(III) ή Cr(VI), εκτός από την υποχρέωση αναφοράς περιπτώσεων, όπου η απελευθέρωση ολικού χρωμίου σε συγκεκριμένο υδάτινο σύστημα υπερβαίνει τα 50 kg/y (Παράρτημα 1 της Απόφασης της Επιτροπής – Annex 1 to Commission Decision). Το χρώμιο δεν έχει αναγνωριστεί ως ουσία προτεραιότητας από την Ευρωπαϊκή Οδηγία για το υδάτινο πλαίσιο (Water Framework Directive). Τα μόνα μέταλλα που έχουν αναγνωριστεί ως ουσίες προτεραιότητας από τη μεταγενέστερη οδηγία είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και το νικέλιο (Ni). Διεθνείς οργανισμοί εντός της ΕΕ, όπως η Επιτροπή του Ελσίνκι (Helsinki Commission, HELCOM) και η Σύμβαση του Όσλο-Παρισιού (Oslo-Paris Convention, OSPAR) έχουν διατυπώσει συστάσεις για τα επίπεδα εκπομπών ενώσεων χρωμίου, τα περισσότερα από τα οποία έχουν εγκριθεί και εφαρμοστεί από το σχετικά

κράτη-μέλη. Εκπομπές χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον ρυθμίζονται από εθνικές νομοθεσίες σε κάθε κράτος-μέλος της ΕΕ. Τα εθνικά όρια απόρριψης για τις συγκεντρώσεις Cr(VI) και Cr(III) συχνά ποικίλλουν σε κάθε κράτος-μέλος, ανάλογα με το υδάτινο σώμα υποδοχής (θαλασσινό νερό, λίμνη, ποτάμι, αποχετευτικά συστήματα). Σε ορισμένα κράτη-μέλη, τα όρια απόρριψης συσχετίζονται με το βιομηχανικό τομέα (π.χ. υψηλότερα επιτρεπτά ανώτατα όρια για τα βυρσοδεψεία). Γενικά, το μέγιστο όριο απόρριψης στο υδάτινο περιβάλλον για τα κράτη-μέλη της ΕΕ για το Cr(VI) είναι 1 mg/L, ενώ για το ολικό χρώμιο το μέγιστο όριο απόρριψης είναι 5 mg/L. Ωστόσο, αναμένεται στο μέλλον, τα όρια απόρριψης χρωμίου να διέπονται από την έννοια της βιοδιαθεσιμότητας μετάλλων. Έτσι, τα προαναφερθέντα όρια μπορεί να συσχετίζονται με τη χημική σύσταση του υδάτινου αποδέκτη. Για παράδειγμα, έχει τεκμηριωθεί ότι η βιοσυσσώρευση Cr(VI) σε ορισμένα φυτά ενισχύεται από την παρουσία Cu(II). Αυστηρότερα όρια επιβάλλονται για τη συγκέντρωση χρωμίου στο πόσιμο νερό. Το όριο πόσιμου νερού της ΕΕ για τη συνολική συγκέντρωση χρωμίου είναι 0,05 mg/L, όπως εκφράζεται στην Οδηγία του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (Οδηγία 98/83/ΕΚ – European Council Directive 98/83/EC). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) προτείνει 0,05 mg/L για το Cr(VI), ενώ στις ΗΠΑ τα όρια έχουν οριστεί σε 0,1 mg Cr(tot)/L (δεν υπάρχει όριο για το Cr(VI) στο πόσιμο νερό σε ομοσπονδιακό επίπεδο), ενώ στη Σιγκαπούρη, την Αυστραλία και την Κίνα, οι κατευθυντήριες γραμμές επιβάλλουν όριο 0,05 mg Cr(tot)/L.

Τα όρια απόρριψης χρωμίου στην Ευρώπη μπορούν να θεωρηθούν σε τέσσερα επίπεδα: όρια που καθορίζονται από: (α) την Επιτροπή της ΕΕ, (β) τους Ευρωπαϊκούς πολυεθνικούς φορείς, (γ) την εθνική νομοθεσία και (δ) τις τοπικές αρχές (Vaiopoulou & Gikas, 2020). Ωστόσο, το τελευταίο (δ) δεν αναλύεται στην παρούσα εργασία.

1.8.2. Κανονισμοί στην Ευρώπη

<u>Ευρωπαϊκή νομοθεσία</u>

Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο δημοσίευσε μια σειρά κανονισμών που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με τα όρια εκπομπών χρωμίου. Ο πιο σημαντικοί από αυτούς τους κανονισμούς παρατίθενται παρακάτω:

- Οδηγία 67/548/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την ταξινόμηση, τη συσκευασία και την επισήμανση επικίνδυνων ουσιών,
- Οδηγία 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου (οδηγία για τις επικίνδυνες ουσίες) σχετικά με τη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος,
- Οδηγία 86/278/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την προστασία του περιβάλλοντος, και ιδιαίτερα στο έδαφος, όταν χρησιμοποιείται λυματολάσπη στη γεωργία,
- Οδηγία 89/677/ΕΟΚ του Συμβουλίου για τους περιορισμούς στο μάρκετινγκ και χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων (αρσενικό σε συντηρητικά ξύλου),
- Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την επεξεργασία αστικών λυμάτων,

- Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου για την ολοκληρωμένη πρόληψη της ρύπανσης και τον έλεγχο αυτής,
- Οδηγία 98/8/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διάθεση βιοκτόνων προϊόντων στην αγορά,
- Οδηγία 2000/53/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους,
- Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής για τα ύδατα (οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα),
- Οδηγία 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό,
- Οδηγία 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ),
- Οδηγία 2003/2/ΕΚ της Επιτροπής σχετικά με τους περιορισμούς στο Μάρκετινγκ και χρήση του αρσενικού,
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με την καταχώριση, την αξιολόγηση, την έγκριση και τον περιορισμό των χημικών (REACH).

Σύμφωνα με την Οδηγία 76/464/ΕΟΚ, για το χρώμιο και τις ενώσεις του περιλαμβάνονται στη λίστα ΙΙ, τα κράτη-μέλη πρέπει να θεσπίσουν προγράμματα μείωσης της ρύπανσης, για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από τις ουσίες της λίστας ΙΙ. Ωστόσο, η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον δεν παρακολουθείται ούτε ρυθμίζεται τόσο αυστηρά όσο για τις ουσίες που περιλαμβάνονται στη λίστα Ι της ίδιας Οδηγίας. Η εφαρμογή της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ ήταν γενικά αργή, ενώ πρόσφατα ορισμένες ενέργειες της προαναφερθείσας οδηγίας ενσωματώθηκαν στην οδηγία πλαισίου για το νερό (Water Framework Directive, WFD), 2000/60/ΕΟΚ. Τα μέταλλα και οι ενώσεις τους (και ως εκ τούτου, ουσίες χρωμίου) περιλαμβάνονται στην ενδεικτική λίστα των κύριων ρύπων (Παράρτημα VIII της Οδηγίας WFD 2000/60/EC). Από την άλλη πλευρά, όπως αναφέρεται παραπάνω, δεν έχουν προταθεί από την ΕΕ καθολικά όρια απόρριψης για το Cr(III) ή το Cr(VI), εκτός από την υποχρέωση αναφοράς περιπτώσεων όπου η συνολική ποσότητα απορριπτόμενου χρωμίου στα ύδατα και οφείλεται σε οποιαδήποτε μεμονωμένη εγκατάσταση υπερβαίνει τα 50 kg/y (Παράρτημα 1Α της απόφασης της Επιτροπής, 2000/479 / ΕΚ). Η οδηγία για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC) 91/61/EC ρυθμίζει ορισμένες βιομηχανικές δραστηριότητες, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται δραστηριότητες επεξεργασίας χρωμίου και ενώσεων χρωμίου. Τα μέταλλα και οι ενώσεις τους παρατίθενται στο Παράρτημα ΙΙΙ, της οδηγίας 91/61/ΕΟΚ, ως κύριες ρυπογόνες ουσίες, οι οποίες «πρέπει να ληφθούν υπόψη εάν σχετίζονται με τον καθορισμό των οριακών

τιμών εκπομπών». Το χρώμιο και οι ενώσεις του δεν περιλαμβάνονται στη λίστα του παραρτήματος Ι της οδηγίας 2008/105/ΕΟΚ, η οποία ρυθμίζει τις συγκεντρώσεις ουσιών με προτεραιότητα στα φυσικά νερά, με στόχο την επιβολή του συνόλου των Περιβαλλοντικών Προτύπων Ποιότητας (Environmental Quality Standards, EQS) για το υδάτινο περιβάλλον. Η ΕΕ, με την οδηγία 98/83/ΕΟΚ, έχει ορίσει τα 50 mg/L ως όριο της συνολικής συγκέντρωσης χρωμίου σε ύδατα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Με βάση τη σύσταση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων (European Chemicals Agency's, ECHA), η Επιτροπή πρόσθεσε ενώσεις χρωμίου και πολλές άλλες ουσίες που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία στη λίστα Άδειας (Παράρτημα XIV του κανονισμού REACH, 1907/2006/ΕΚ). Από το Φεβρουάριο του 2016, ο ECHA έχει ξεκινήσει μεγάλο αριθμό δημόσιων διαβουλεύσεων για αιτήσεις προς έγκριση, καλύπτοντας 36 χρήσεις για 8 χρωμικές ενώσεις, όπως το διχρωμικό νάτριο, κάλιο και αμμώνιο ($Na_2Cr_2O_2$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_2)_2Cr_2O_2$), το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_2), το χρωμικό οξύ (H_2CrO_4), το διχρωμικό tris ($CrH_2O_{4.2}/3Cr$), το χρωμικό στρόντιο ($SrCrO_4$) και το hydroxyoctaoxodizincatedichromate του καλίου $Cr_2HO_9Zn_2K$ (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

<u>Συστάσεις πολυεθνικών Ευρωπαϊκών Οργανισμών</u>

Δύο πολυεθνικοί Ευρωπαϊκοί φορείς, η Βαλτική Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Baltic Marine Environment Protection Commission), γνωστή ως η Επιτροπή του Ελσίνκι (Helsinki Commission, HELCOM) και η Συνθήκη για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος του Βορειοανατολικού Ατλαντικού (Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic), γνωστή ως η Συνθήκη του Όσλο-Παρισιού (Oslo-Paris Convention, OSPAR) έχουν εκδώσει συστάσεις σχετικά με τα όρια απόρριψης για το χρώμιο.

Τα περισσότερα κράτη-μέλη της ΕΕ, που είναι μέλη των ανωτέρω Ευρωπαϊκών φορέων, έχουν ενσωματώσει στους εθνικούς κανονισμούς τους τις συστάσεις των ανωτέρω φορέων, όπως συστάσεις HELCOM 16/7, 23/7, 23/11 και OSPAR 92/2, 93/1, 92/4. Ωστόσο, η έκταση της εφαρμογής ποικίλλει σε κάθε κράτος-μέλος (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

<u>Εθνικές νομοθεσίες στην Ευρωπαϊκή Ένωση</u>

Κάθε κράτος-μέλος της ΕΕ έχει τους δικούς του κανονισμούς για την απόρριψη χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον. Έχει γίνει προσπάθεια έτσι ώστε να υπάρξει συμμόρφωση των εθνικών νομοθεσιών, όχι μόνο με τις νομοθεσίες της ΕΕ, αλλά και με τις συστάσεις των πολυεθνικού Ευρωπαϊκών φορέων (HELCOM και OSPAR). Ορισμένα κράτη-μέλη έχουν συσχετίσει τα όρια απόρριψης με τη βιομηχανική εφαρμογή από την οποία δημιουργείται το λύμα. Οι περισσότερες χώρες της ΕΕ έχουν χωριστά όρια για τις συνολικές εκπομπές χρωμίου (Cr(tot)) και για το Cr(VI). Τέλος, τα όρια απόρριψης σε ορισμένες χώρες της ΕΕ έχουν συσχετιστεί με τα υδάτινα σώματα υποδοχής ή με τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων όπου απορρίπτονται τα λύματα. Οι διάφοροι κανονισμοί για το Cr(tot) και το Cr(VI) και αφορούν την Ελλάδα συνοψίζονται στον πίνακα

2, ενώ τα συνολικά όρια απόρριψης, σε σχέση με τον τύπο της βιομηχανίας, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 2: Εθνικά όρια απόρριψης Cr(tot) και Cr(VI) στο υδάτινο περιβάλλον για την Ελλάδα (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

Cr(tot), mg/L	Cr(VI), mg/L	Σχόλια
0,6	-	Μέσο μηνιαίο όριο απόρριψης σε λίμνες (το μέσο ημερήσιο όριο είναι διπλάσιο)
1,0	-	Μέσο μηνιαίο όριο απόρριψης σε ποτάμια (το μέσο ημερήσιο όριο είναι διπλάσιο)
1,5	-	Μέσο μηνιαίο όριο απόρριψης στα παράκτια ύδατα (το μέσο ημερήσιο όριο είναι διπλάσιο)

Πίνακας 3: Σύνοψη των ορίων εκπομπών χρωμίου και των Προτύπων Ποιότητας του Νερού (δηλαδή μέγιστη συγκέντρωση σε υδάτινα σώματα) στα κράτη μέλη της ΕΕ (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

	Όλοι οι τομείς		Μεταλλικό φινίρισμα		Χρωστικές ουσίες		Βυρσοδεψία		Πρότυπα ποιότητας νερού	
	Cr(VI)	Cr(tot)	Cr(VI)	Cr(tot)	Cr(VI)	Cr(tot)	Cr(VI)	Cr(tot)	Cr(VI)	Cr(tot)
Εύρος τιμών (mg/L)	0,1-0,2	0,2-2,0	0,05-0,50	0,3-5,0	0,2-1,0	0,5-5,0	0,05-0,50	0,1-3,0	0,00-0,01	0,0003-1,0000
Αριθμός κρατών-μελών	12	10	11	10	3	2	5	6	1	11

Σχετικά με την έννοια της ολοκληρωμένης πρόληψης και ελέγχου της ρύπανσης (Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC), η ΕΕ έχει θεσπίσει τον κανονισμό 96/61/EC ή την Οδηγία IPPC όπως είναι ευρέως γνωστή, η οποία αποσκοπεί στην πρόληψη ή τη μείωση των εκπομπών από δραστηριότητες που αναφέρονται στο παράρτημα I της οδηγίας στο πλαίσιο των Καλύτερων Διαθέσιμων Τεχνικών (Best Available Techniques, BAT). Τα περισσότερα μέλη της ΕΕ έχουν ενσωματώσει την οδηγία IPPC στην εθνική τους νομοθεσία και παρακολουθούν την απόρριψη χρωμίου. Το επίπεδο και η πρακτική εφαρμογή του IPPC διαφέρει ανάμεσα στα κράτη-μέλη (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

1.8.3. Συστάσεις από διεθνείς οργανισμούς

<u>Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας</u>

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) συσχετίζει τα όρια απόρριψης ρύπων με τη δημόσια υγεία, άρα έχει επικεντρωθεί στη συγκέντρωση ρύπων στις πηγές πόσιμου νερού. Από το 1958, ο ΠΟΥ, στα Διεθνή Πρότυπα για Πόσιμο Νερό συνέστησε τα 0,05 mg/L για Cr(VI) ως τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση, με βάση ιατρικές μελέτες (ΠΟΥ, 2003, 2019). Ωστόσο, λόγω

αναλυτικών περιορισμών στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI), η παραπάνω συγκέντρωση χρησιμοποιήθηκε για ολικό χρώμιο. Οι τρέχουσες οδηγίες του ΠΟΥ για την κατάσταση ποιότητας του πόσιμου νερού είναι: «Επειδή οι επιπτώσεις στην υγεία καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση οξείδωσης, πρέπει να ορίζονται διαφορετικές τιμές κατευθυντήριων γραμμών για το Cr(III) και το Cr(VI). Ωστόσο, οι τρέχουσες αναλυτικές μέθοδοι και η μεταβλητή διαφοροποίηση του χρωμίου στο νερό ευνοεί μια κατευθυντήρια τιμή για το ολικό χρώμιο». Κατά συνέπεια, ο ΠΟΥ προσωρινά έθεσε ενδεικτική τιμή για το Cr(tot) στο πόσιμο νερό ίση με 0,05 mg/L. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η τελευταία κατευθυντήρια γραμμή καθορίστηκε το 2003, πριν από τη δημοσίευση του Εθνικού Προγράμματος Τοξικολογίας (National Toxicology Program, NTP) και άλλων μελετών σχετικά με τις επιδράσεις του χρωμίου στην υγεία, το οποίο έδειξε καρκινογένεση σε σχετικά υψηλές δόσεις Cr(VI) μέσω της στοματικής οδού. Παρά τις μεταγενέστερες μελέτες, και λαμβάνοντας υπόψη ότι το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) στο γαστρεντερικό σύστημα, η τιμή της κατευθυντήριας γραμμής παραμένει στα 0,05 mg/L για Cr(tot) στο πόσιμο νερό (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

1.8.4. Η νομοθεσία στον υπόλοιπο κόσμο

1.8.4.1. Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.)

Το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο θεωρούνται ρύποι προτεραιότητας από το US EPA και έχουν προταθεί διάφορα κριτήρια ποιότητας του νερού, ανάλογα με το σθένος του χρωμίου, τον υδάτινο αποδέκτη ή τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη κατανάλωση και τοξικότητα. Η ποιότητα του πόσιμου νερού ρυθμίζεται από τους κρατικούς και ομοσπονδιακούς νόμους και κώδικες, οι οποίοι έχουν ορίσει τα Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης (Maximum Contaminant Levels, MCL). Η EPA είναι υπεύθυνη για τον καθορισμό προτύπων όπως απαιτείται από τη Δράση Ασφαλούς Κατανάλωσης Ποτών (Safe Drinking Water Act), που είναι ο κύριος ομοσπονδιακός νόμος στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η EPA έχει επιβάλει από το 1991 ένα πρότυπο πόσιμου νερού 0,1 mg/L για Cr(tot). Ωστόσο, η EPA εξακολουθεί να λαμβάνει υπόψη τις συγκεντρώσεις Cr(tot) και δεν κάνει διάκριση μεταξύ Cr(VI) και Cr(III), παρά τις πρόσφατες μελέτες ανάμεσα στα δύο είδη χρωμίου που επικρατούν και δείχνουν ότι το Cr(VI) είναι κατά κύριο λόγο επιβλαβές για τον άνθρωπο. Το τελευταίο βασίζεται σε δύο λόγους: Από τη μία πλευρά, η EPA υποθέτει ότι το Cr(tot) είναι κυρίως με τη μορφή Cr(VI), η οποία μπορεί επίσης να μετατραπεί σε Cr(III) στο ανθρώπινο σώμα ή στο υδάτινο περιβάλλον, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν πολύ σπάνια δεδομένα για τη συγκέντρωση Cr(VI) στο πόσιμο νερό λόγω της έλλειψης ακριβούς αναλυτικής μέθοδου για τον προσδιορισμό των χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) (στο εύρος μg/L). Ωστόσο, για το υφάλμυρο και το αλμυρό νερό, η EPA έχει θέσει διαφορετικά κριτήρια ποιότητας του νερού σχετικά με τις συγκεντρώσεις Cr(VI) και Cr(III). Τα όρια απόρριψης χρωμίου για βιομηχανικά απόβλητα σχετίζονται με τη βιομηχανική εφαρμογή. Για παράδειγμα, για τη βιομηχανία μεταλλικών επιμεταλλώσεων, που είναι μία από τις εφαρμογές που παράγονται απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, η μέγιστη συγκέντρωση Cr(tot) για οποιαδήποτε

ημέρα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 2,77 mg/L, ενώ η μέση μηνιαία συγκέντρωση δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 1,71 mg/L. Ωστόσο, για άλλους κλάδους της βιομηχανίες, όπως η βυρσοδεψία και η βιομηχανία φινιρίσματος, τα σχετικά όρια απόρριψης έχουν οριστεί ως 0,24 και 0,09 kg kkg^{-1} πρώτης ύλης, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τοπικές κοινωνίες συχνά ασκούν πίεση ζητώντας πιο αυστηρά όρια στους τοπικούς κανονισμούς, π.χ. η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Woonsocket (Woonsocket Wastewater Treatment Facility, RI), έχει ορίσει τα 66,74 μg/L ως τη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση λυμάτων είτε Cr(tot) είτε Cr(VI) (Woonsocket RWC 2013). Από το 1999, η πολιτεία της Καλιφόρνια καθιέρωσε έναν στόχο δημόσιας υγείας (Public Health Goal, PHG) στα 0,2 μg/L για το Cr(VI) και στα 2,5 μg/L για το Cr(tot) για πόσιμο νερό. Κοινωνική πίεση μαζί με προσπάθειες βελτίωσης των αναλυτικών μεθόδων για τη μέτρηση Cr(VI), για χαμηλές συγκεντρώσεις φαίνεται να σχηματίζουν την κινητήρια δύναμη για την εφαρμογή διαφορετικών ορίων συγκέντρωσης για κάθε είδος χρωμίου (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

1.8.4.2. Αυστραλία και Νέα Ζηλανδία

Η Εθνική στρατηγική διαχείρισης ποιότητας νερού της Αυστραλίας κάνει διάκριση μεταξύ Cr(III) και Cr(VI). Οι οδηγίες της Αυστραλίας και της Νέας Ζηλανδίας για την ποιότητα του φρέσκου και θαλασσινού νερού, που εκδόθηκαν το 2000, ρυθμίζουν τις εκπομπές Cr(VI) στα θαλάσσια ύδατα, αλλά όχι τις εκπομπές Cr(III). Η μέγιστη συγκέντρωση σε βιομηχανικά λύματα, προκειμένου να γίνουν αποδεκτά για επεξεργασία από τις δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας δημοτικών λυμάτων, έχουν οριστεί σε 10 mg/L Cr(tot) (για σταθμισμένες ημερήσιες ροές). Το όριο του Cr(tot) για πόσιμο νερό είναι 50 μg/L. Ωστόσο, σε περίπτωση υπέρβασης αυτού του ορίου, συνιστάται να προσδιοριστεί η συγκέντρωση Cr(VI), η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει 50 μg/L. Για νερό που χρησιμοποιείται για γεωργική άρδευση, η συγκέντρωση Cr(tot) δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 ή 1,0 mg/L, όταν το αρδευτικό νερό χρησιμοποιείται για 100 ή 20 συνεχόμενα έτη, αντίστοιχα. Επιπλέον, το 1 mg Cr(tot)/L είναι η μέγιστη τιμή επιτρεπόμενης συγκέντρωσης για πόσιμο νερό για ζώα. Σύμφωνα με το Ομοσπονδιακό Υπουργείο Περιβάλλοντος και Διατήρησης της Αυστραλίας (Australian Department of Environment and Conservation, NSW), το επαναχρησιμοποιημένο νερό (απόβλητα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αρδευτικούς σκοπούς, παρέχοντας όμως όρια μόνο για το Cr(VI), λαμβάνοντας υπόψη ότι το Cr(III) δεν ελέγχεται (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

1.8.4.3. Ασία

Οι κανονισμοί για το χρώμιο στο νερό δεν είναι κοινοί σε ολόκληρη την Ασία. Ωστόσο, οι περισσότερες χώρες, τουλάχιστον οι πιο αναπτυγμένες, ακολουθούν τις διεθνείς οδηγίες (π.χ. ΠΟΥ, FAO και ICDA) και περιστασιακά κάνουν διάκριση μεταξύ των ειδών Cr(III) και Cr(tot). Ο Σύνδεσμος Εθνών της Νοτιοανατολικής Ασίας (Association of Southeast Asian Nations, ASEAN), του οποίου μέλη είναι χώρες, όπως το Μπρουνέι, η Καμπότζη, η Ινδονησία, το Λάος, η Μαλαισία, η Μιανμάρ, οι Φιλιππίνες, η Σιγκαπούρη, η Ταϊλάνδη και το Βιετνάμ, έχει δημιουργήσει μια συνεργασία για το περιβάλλον, όπου παρουσιάζονται συστάσεις για τον έλεγχο της ρύπανσης. Η

ASEAN έχει αναπτύξει ενιαίες οδηγίες για το Cr(VI) μόνο για παράκτια ύδατα, όπου έχει καθοριστεί ως όριο το 0,05 mg/L για το υδάτινο σύστημα. Κάθε χώρα-μέλος της ASEAN έχει δική της νομοθεσία για τις εκπομπές χρωμίου. Για παράδειγμα, η Σιγκαπούρη, δεν έχει οδηγίες για τη συγκέντρωση χρωμίου στο νερό που προορίζεται για δραστηριότητες αναψυχής, ωστόσο, υπάρχουν όρια για τη μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου για απόρριψη λυμάτων σε υπονόμους (2,5 mg/L) και υδάτινα ρεύματα (0,05 mg/L), καθώς και για εμπορικά απόβλητα που απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες: 1 mg/L για υδάτινα ρεύματα και 0,05 mg/L για ελεγχόμενα υδάτινα ρεύματα (όπου ως «υδάτινα ρεύματα» χαρακτηρίζονται εκείνα που ρέουν μέσα σε «προστατευμένες περιοχές σε λεκάνης απορροής» ή εντός αστικών περιοχών, ενώ ως «ελεγχόμενα υδάτινα ρεύματα» θεωρούνται αυτά που χρησιμοποιούνται άμεσα ως πηγές πόσιμου νερού μετά από κατάλληλη επεξεργασία). Σύμφωνα με τις οδηγίες της Σιγκαπούρης για το χρώμιο στο πόσιμο νερό, έχει οριστεί ως όριο τα 0,05 mg Cr(tot)/L. Οι κανονισμοί για το πόσιμο νερό στο Χονγκ Κονγκ συμμορφώνονται με τις οδηγίες για την ποιότητα του πόσιμου νερού που δημοσιεύθηκαν από τον ΠΟΥ το 2011, τα πρότυπα για το πόσιμο νερό της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (ΕΚ) από τις οδηγίες του Συμβουλίου 80/778/ΕΟΚ και 98/83/ΕΚ και το Εθνικό Πρωταρχικό Πρότυπο για το Πόσιμο Νερό που ιδρύθηκε από την EPA των ΗΠΑ. Η Ταϊλάνδη εφαρμόζει το όριο των 0,05 mg Cr(VI)/L για πόσιμο νερό και για σχετικά καθαρό υφάλμυρο επιφανειακό νερό που χρησιμοποιούνται για: (1) ανθρώπινη κατανάλωση (μετά από συνήθη επεξεργασία) και (2) γεωργία. Στα βιομηχανικά λύματα στην Ταϊλάνδη δεν πρέπει να ξεπερνώνται τα 0,25 ή 0,75 mg/L για Cr(VI) ή Cr(III), αντίστοιχα). Άλλα μέλη της ASEAN, όπως Οι Φιλιππίνες και η Ινδονησία, διαφοροποιούν την οριακή συγκέντρωση του Cr(VI) στα θαλάσσια ύδατα σύμφωνα με την τελική χρήση ή το σκοπό του νερού. Οι Φιλιππίνες ορίζουν το όριο στα 0,05 mg Cr(VI)/L για θαλάσσια ύδατα που προορίζονται για την προστασία της υδρόβιας ζωής, εμπορικές φάρμες οστρακοειδών, τουρισμό, ζώνες θαλάσσιων πάρκων και πάρκα κοραλλιογενών υφάλων, και στα 0,1 mg Cr(VI)/L για θαλάσσια νερά που προορίζονται για δραστηριότητες αναψυχής ή βιομηχανικές χρήσεις. Η Ινδονησία εφαρμόζει επίσης ως όριο τα 0,05 mg Cr(VI)/L για θαλάσσια ύδατα που προορίζονται για την προστασία των υδρόβιων ζώων, αλλά πιο αυστηρά όρια, όπως 2 και 5 μg Cr(VI)/L, ισχύουν για θαλάσσια ύδατα που χρησιμοποιούνται για δραστηριότητες θαλάσσιου τουρισμού και θαλάσσιους βιοτόπους, αντίστοιχα.

Η Κίνα απαγορεύει «την απόρριψη σε οποιοδήποτε υδατικό σύστημα, ή την άμεση υπόγεια ταφή θανάσιμης τοξικής διαλυτής σκωρίας, υπολειμμάτων κ.λπ., που περιέχουν ουσίες όπως υδράργυρος, κάδμιο, αρσενικό, χρώμιο, μόλυβδος, κυανιούχο και κίτρινο φωσφόρο», όπως αναφέρεται στο άρθρο 31 του νόμου της Λαϊκής Δημοκρατίας της Κίνας για την πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης του νερού 1984-05-11. Οι κανονισμοί διαφέρουν για το ολικό, τρισθενές και εξασθενές χρώμιο για πόσιμο νερό, υπόγεια ύδατα, αλμυρό νερό και απόβλητα από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ενώ η εισαγωγή για πιο αυστηρά όρια απόρριψης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι επί του παρόντος υπό εξέταση. Τα όρια απόοριψης στην Κίνα από

βιομηχανικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχουν οριστεί στα 1,5 mg Cr(tot)/L και στα 0,5 mg Cr(VI)/L, ενώ το όριο για την ανθρώπινη κατανάλωση νερού είναι στα 0,05 mg Cr(VI)/L.

Το Πακιστάν δεν κάνει διάκριση στα όρια απόρριψης μεταξύ τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου. Για αυτό, έχουν οριστεί τα όρια Cr(tot) στα 0,05 mg/L για πόσιμο και ψυχαγωγικό νερό και για απόρριψη σε υδάτινο περιβάλλον, ενώ στα 0,1 mg/L για άρδευση ζώων και φυτών και βιομηχανικά ψυκτικά νερά. Από την άλλη πλευρά, η Ινδία, μια χώρα που φημίζεται για τη βιομηχανία δέρματος, έχει ορίσει χωριστά όρια για το ολικό και εξασθενές χρώμιο. Έτσι, η συγκέντρωση Cr(VI) έχει καθοριστεί στην Ινδία ως: 0,05 mg Cr(VI)/L για πόσιμο νερό, 0,1 mg Cr(VI)/L για απόρριψη σε γλυκά νερά και 1mg Cr(VI)/L για απόρριψη σε αλμυρό νερό. Τα όρια απόρριψης για Cr(tot) έχουν ρυθμιστεί στα 2 mg/L για επιφανειακά ύδατα, για τα απόβλητα σε δημόσιο υπόνομο και θαλασσινό νερό.

Η Ιαπωνία επιτρέπει την απόρριψη χρωμίου σε συστήματα δημόσιων υδάτων με συγκεντρώσεις έως 0,5 mg Cr(VI)/L και 2 mg Cr(tot)/L, ενώ τα όρια πόσιμου νερού έχουν οριστεί στα 0,05 mg Cr(tot)/L. Το Καζακστάν εφαρμόζει πιο αυστηρό όριο για εξασθενές χρώμιο σε 0,005-0,03 mg Cr(VI)/L, ενώ τα όρια πόσιμου νερού έχουν οριστεί σε 0,05 mg Cr(tot)/L (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

1.8.4.4. Λατινική Αμερική και Αφρική

Ενδεικτικά, παρατίθενται οι κανονισμοί για τα όρια απόρριψης χρωμίου για τη Βραζιλία, την Αργεντινή και τη Νότια Αφρική ως παραδείγματα χωρών της Λατινικής Αμερικής και της Αφρικής, αντίστοιχα. Η Νότια Αφρική ρυθμίζει την απόρριψη λυμάτων χρωμίου στα 0,02-0,05 mg Cr(VI)/L, ανάλογα με την αγωγιμότητα του αποδέκτη. Τα όρια απόρριψης για τη συγκέντρωση ολικού χρωμίου έχουν οριστεί σε 0,5 mg Cr(tot)/L, ενώ οι μέγιστες συγκεντρώσεις στα γεωργικά αρδευτικά ύδατα είναι 0,1 mg Cr(VI)/L. Στη Νότια Αφρική, το μέγιστο όριο συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για πόσιμο νερό είναι 0,05 mg Cr(VI)/L. Στα πρότυπα της Βραζιλίας η απόρριψη χρωμίου είναι 0,1 mg Cr(VI)/L και 1,0 mg Cr(III)/L για άμεση απόρριψη σε υδάτινα σώματα χωρίς να προσδιορίζεται ο τύπος του υδάτινου αποδέκτη, ενώ στα πρότυπα του Μεξικού η απόρριψη χρωμίου είναι 0,5 mg Cr(VI)/L. Άλλες χώρες, όπως η Χιλή και η Τυνησία, καθορίζουν ένα εύρος για τα όρια απόρριψης ανάλογα με τον τύπο του νερού (0,05-0,20 και 0,01-0,50 mg Cr(VI)/L, αντίστοιχα). Στα πρότυπα πόσιμου νερού της Αργεντινής αναφέρεται το όριο των 0,05 mg Cr(tot)/L, ενώ τα όρια απόρριψης στο υδάτινο περιβάλλον είναι λιγότερο αυστηρά, στα 0,2 mg Cr(VI)/L και 2,0 mg Cr(III)/L, για άμεση απόρριψη σε υδάτινα σώματα χωρίς να προσδιορίζεται ο τύπος του υδάτινου αποδέκτη, όπως σημειώνεται στο Ley No: 26.221 / 2007 (Vaiopoulou & Gikas, 2020).

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων είναι ένα περίπλοκο και δυσεπίλυτο πρόβλημα στο οποίο καλείται να δώσει λύση ο σύγχρονος άνθρωπος. Η αντιμετώπισή του επιτυγχάνεται είτε μέσω της πρόληψης, είτε μέσω της εφαρμογής κατάλληλων μεθόδων απορρύπανσης κατά περίπτωση. Η επιλογή της μεθόδου γίνεται βάσει κριτηρίων που αφορούν στις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή εφαρμογής, στο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της μεθόδου, στη δυνατότητα εγκατάστασης, ελέγχου και συντήρησής της και σαφώς στην αξιοπιστία της. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες αναλόγως τον τρόπο με τον οποίο αντιμετωπίζουν το ρύπο. Επομένως, έχουμε τις μεθόδους που περιορίζουν το ρύπο σε συγκεκριμένη περιοχή και τον ακινητοποιούν, τις μεθόδους που στοχεύουν στο να απομακρύνουν το ρύπο από υπόγειο νερό και έδαφος και, τέλος, εκείνες που έχουν στόχο να μειώσουν την τοξικότητά του. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης παρουσιάζονται εκτενώς στη συνέχεια.

2.1. Τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου

Οι τεχνολογίες αυτές επιτυγχάνουν τον περιορισμό του ρύπου με δύο τρόπους: με παρεμπόδιση της εξάπλωσής του μέσω φυσικών γεωφραγμάτων ή με χημική ακινητοποίησή του κατά την οποία ο ρύπος λαμβάνει μορφή μη διαλυτή και συνεπώς δυσκίνητη. Τελικά, η ρυπασμένη ζώνη απομονώνεται και το ρυπασμένο νερό οδηγείται σε μια γραμμή επεξεργασίας ή απλώς παρεμποδίζεται ο ρύπος από το να εξαπλωθεί σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα (Guertin, 2005).

2.1.1. Φυσικά γεωφράγματα χαμηλής διαπερατότητας

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία των φυσικών φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας περιλαμβάνουν μπετονίτη, ενέματα (πηλός ασβέστη ή τσιμέντου) και συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα συνεχές επίχωμα – τοίχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια γεωφράγματα για να εμποδίσουν την κάθετη ροή.

Για την κατασκευή τους, αρχικά, σκάβεται μια κάθετη τάφρος με πλάτος περίπου 0,6 έως 1,0 m και βάθος 11 έως 15 m και στη συνέχεια γίνεται επίχωση με λάσπη για τη σταθεροποίηση της τάφρου, ώστε να μην καταρρεύσει. Τα πιο συνηθισμένα μίγματα επίχωσης αποτελούνται από χώμα και μπετονίτη ή τσιμέντο και μπετονίτη. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιοι έλεγχοι συμβατότητας για να ερευνηθεί η σταθερότητα των επιχωμάτων στις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Για παράδειγμα, η παρουσία οξέων, βάσεων, αλάτων ή οργανικών ενώσεων μπορεί να «αποξηράνει» την τσιμεντολάσπη του γεωφράγματος, οδηγώντας σε πιθανό ράγισμα.

Η χρήση ενεμάτων λαμβάνει χώρα σε εδάφη μεγάλου πορώδους και αυτό γιατί αποτελούνται από μόρια μεγάλα σε μέγεθος, τα οποία σχηματίζονται από υλικά, όπως ο πηλός, ο μπετονίτης, το

τσιμέντο ή ο συνδυασμός αυτών. Αντίθετα, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα, που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Σε αυτήν την περίπτωση, πρώτα ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές, σκληραίνει το υλικό. Το ιξώδες τους είναι αρχικά χαμηλό, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Τέλος, για τον περιορισμό του υπόγειου ρυπασμένου νερού χρησιμοποιούνται συνθετικά φράγματα υψηλής πυκνότητας σε πολυαιθυλένιο (HDPE) (Guertin, 2005).

2.1.2. Χημικά διαπερατά φράγματα

Τα διαπερατά φράγματα δεν εμποδίζουν τη ροή του νερού, αλλά την κινητικότητα του ρύπου. Χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν, να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο και να προκαλέσουν κατακρήμνιση, μειώνοντας έτσι την τοξικότητα και την κινητικότητά του. Τα διπερατά αυτά τοιχώματα κατασκευάζονται από υλικά, όπως Fe(0), Fe_2O_3, CaS, FeS, τα οποία ανάγουν το εξασθενές χρώμιο. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά υλικά, όπως οι ζεόλιθοι, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή τα πολυμερή.

Το ρυπασμένο υπόγειο νερό περνάει από μία σειρά διαπερατών ζωνών επεξεργασίας (gates), οι οποίες έχουν βάθος 12 έως 15 m. Το συνολικό πλάτος των τοιχωμάτων επεξεργασίας πρέπει αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής που απαιτείται από την επεξεργασία του νερού. Προκαταρκτικές δοκιμές με χρήση ενός «τοίχου» από Fe(0) στην πόλη Elizabeth των Η.Π.Α. έδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, μείωσε τη συγκέντρωση των χρωμικών κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Τέλος, η κατασκευή ενός χημικού φράγματος απαιτεί την εφαρμογή πειραμάτων με τα οποία θα ελέγχεται αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής ευνοούν την κατασκευή του. Η έρευνα αυτή απαιτείται καθώς υπάρχουν πολλές παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από Fe(II) με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH. Όμως, αυτό το χαμηλό pH μπορεί να εμποδίσει την κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου. Από την άλλη, αν προστεθεί βάση για την αύξηση του pH και το σύστημα είναι αερόβιο, ο Fe(II) θα οξειδωθεί από το O_2 (Guertin, 2005).

2.1.3. Στερεοποίηση – Σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση αφορά στην επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή ενός στερεού μίγματος μέσω ενός πρόσθετου στοιχείου, όπως είναι το τσιμέντο, ενώ η σταθεροποίηση αφορά στο σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός αυτών των τεχνολογιών είναι η μακροπρόσθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου.

Παρόλα αυτά, μερικές φορές το εξασθενές χρώμιο μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι Allan και Kukacha, οι οποίοι το 1995 παρατήρησαν ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας – τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα εξασθενούς χρωμίου

όση με το τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Μάλιστα, με την αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που πλενόταν (Allan & Kukacka, 1995).

Τέλος, η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση εφαρμόζονται σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m), ενώ το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προ-κατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin, 2005).

2.1.4. Υαλοποίηση

Η τεχνική της υαλοποίησης, η οποία αποτελεί μια μέθοδο που εφαρμόζεται απευθείας, είναι ιδανική σε περιοχές, όπου η απομάκρυνση της ρύπανσης δεν είναι δυνατή λόγω βάθους ή λόγω άλλων φυσικών περιορισμών. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: τοποθετείται μια διάταξη ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος, η οποία στέλνει ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό και «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μίγμα. Η θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω, καθώς το λιωμένο χώμα παρέχει περαιτέρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμνεο ρεύμα.

Αυτό όμως που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην τεχνική υαλοποίησης είναι το ενεργειακό κόστος και οι συνθήκες του εδάφους. Για παράδειγμα, αν το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά συνέπεια, η υαλοποίηση χρησιμοποιείται σπάνια, λόγω του υψηλού κόστους, ενώ ένα ακόμα μειονέκτημά της είναι η εναπομένουσα υαλώδης μάζα, που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin, 2005).

2.2. Τεχνολογίες απομάκρυνσης του ρύπου

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του χρωμίου εμφανίζονται κατά κύριο λόγο σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών όπου εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και άλλων ρύπων. Παραδείγματα αποτελούν τα βυρσοδεψεία, οι βιομηχανίες επιμεταλλώσεων και επεξεργασίας ξύλου. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Αυτές κατηγοριοποιούνται σε χημικές, φυσικοχημικές και βιολογικές (βιοχημικές) (Madhavi et al., 2013).

Πίνακας 4: Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Madhavi et al., 2013).

Κατηγορία μεθόδων	Μέθοδοι
Χημικές	Ιοντοανταλλαγή
	Αναγωγή
Φυσικοχημικές	Καθίζηση ή χημική καθίζηση
	Κροκίδωση
	Προσρόφηση
	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι – Ηλεκτροδιάλυση
	Διήθηση μέσω μεμβρανών
	Επίπλευση
	Φωτοκατακρήμνιση
Βιολογικές	Βιορόφηση
	Βιοαναγωγή
	Βιοσυσσώρευση
	Βιοκαταβύθιση

2.2.1. Χημικές μέθοδοι

Στις χημικές μεθόδους κατατάσσονται οι μέθοδοι της ιοντοανταλλαγής και της αναγωγής.

2.2.1.1. Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικά απόβλητα όπου τα ιόντα που περιέχονται σε αυτά εναλλάσσονται εύκολα. Σε αυτήν την κατηγορία ιόντων ανήκουν τα βαρέα μέταλλα (Γρηγοροπούλου, 2007). Η ιοντοανταλλαγή αποτελεί μια φυσική διεργασία, όπου ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής, δηλαδή της ρητίνης, αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν προσδεμένο στη ρητίνη. Το νερό καθώς έρχεται σε επαφή με τη ρητίνη, τα διαλυμένα ιόντα Cr(VI) προσροφώνται στη ρητίνη αντικαθιστώντας τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl^- και OH^-). Για την απομάκρυνση Cr(VI), συνήθως χρησιμοποιούνται ρητίνες από φυσικούς ανόργανους ζεόλιθους, όπως ο κλινοπτιλόλιθος και τα πυριτικά ορυκτά, ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα (Madhavi et al., 2013).

Η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής προσφέρει υψηλή απόδοση, καθώς είναι δυνατή η μείωση του Cr(VI) σε μη ανιχνεύσιμες τιμές συγκεντρώσεων. Οι ρητίνες είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το Cr(VI) απαντάται με τις μορφές $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ και όχι ως CrO_4^{2-}. Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος χρωμίου είναι 1:1, ενώ στην τρίτη είναι 2:1 (Guertin, 2005).

Καθώς το νερό διέρχεται από τις ρητίνες, συσσωρεύονται ιόντα χρωμίου σε υψηλό ποσοστό και χρειάζεται αυτές να αναγεννηθούν. Οι ρητίνηες αναγεννώνται συνήθως με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Κατά τη διαδικασία της αναγέννησης απελευθερώνεται χρώμιο, το οποίο στη συνέχεια είτε απορρίπτεται σε συμπυκνωμένες μορφές είτε ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση (Vaiopoulou, 2020).

Οι ρητίνες, όταν εξαντληθεί η προσροφητική τους ικανότητα, μπορούν να αναγεννηθούν μετά την απελευθέρωση των προσροφημένων ιόντων από την επιφάνειά τους. Παρόλα αυτά, αν και μέσω της αναγέννησης οι ρητίνες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, η διαδικασία αυτή αποτελεί πηγή δευτερογενούς ρύπανσης (Madhavi et al., 2013).

2.2.1.2. Αναγωγή

Με την αναγωγή επεξεργάζονται υγρά απόβλητα που περιέχουν κυρίως μεταλλικά ιόντα που δύνανται να αναχθούν. Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου, η αναγωγή μπορεί να γίνει μέσω βιολογικών ή χημικών (αβιοτικών) διεργασιών. Ο δισθενής σίδηρος Fe(II) και τα σουλφίδια έχουν βρεθεί να ανάγουν τα χρωμικά ιόντα 100 φορές πιο γρήγορα συγκριτικά με τις βιολογικές διεργασίες. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μέσω της μεθόδου της χημικής αναγωγής περιλαμβάνει αρχικά τη διαδικασία της αναγωγής υπό όξινες συνθήκες (pH 2-3) και την επακόλουθη καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου με τη μορφή υδροξειδίων (Madhavi et al., 2013).

2.2.2. Φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τις διεργασίες της καθίζησης, της κροκίδωσης, της προσρόφησης, της ηλεκτροδιάλυσης, της διήθησης μέσω μεμβρανών, της επίπλευσης και της φωτοκατακρήμνισης.

2.2.2.1. Καθίζηση ή χημική καθίζηση – Κροκίδωση

Η καθίζηση ή χημική καθίζηση αποτελεί την πιο αποτελεσματική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του εξασθενούς χρωμίου, αφού αποτελεί μια απλή και οικονομική μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Madhavi et al., 2013). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται χημικά αντιδραστήρια που αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα σχηματίζοντας αδιάλυτες μορφές που καθιζάνουν. Η απομάκρυνση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα συμβαίνει μέσω της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο υπό όξινες συνθήκες, με την επακόλουθη καταβύθιση του τρισθενούς χρωμίου σε διαλυτή μορφή (υδροξείδια) με την αύξηση του pH (Madhavi et al., 2013), σε τιμές μεγαλύτερες του 5 (Boni et al., 2009). Τα υδροξείδια που καταβυθίζονται μπορούν να απομακρυνθούν από την υγρή φάση είτε μέσω καθίζησης, είτε μέσω διήθησης (Fu & Wang, 2011).
Η καθίζηση μέσω της ρύθμισης του pH δεν αποτελεί μια επιλεκτική διαδικασία, αφού μέσω αυτής καθιζάνει το συνολικό περιεχόμενο σε βαρέα μέταλλα του υγρού αποβλήτου. Συνεπώς, μέσω της χημικής καθίζησης σε αλκαλικές συνθήκες παράγονται μεγάλες ποσότητες στερεάς ιλύος (Eccles, 1999), προϊόν που παρουσιάζει δυσκολίες στη διαχείριση, τη μεταφορά και την τελική διάθεση, αυξάνοντας το συνολικό κόστος της μεθόδου (Barrera-Diaz, 2012).
Οι τεχνικές της χημικής καθίζησης που χρησιμοποιούνται είναι αυτές της καθίζησης υδροξειδίων και της καθίζησης σουλφιδίων των μετάλλων. Στην τεχνική της καθίζησης υδροξειδίων, η χρήση κροκιδωτικών μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά

απόβλητα. Μέσω της χημικής καθίζησης σουλφιδίων μπορεί να επιτευχθεί υψηλός βαθμός απομάκρυνσης σε μεγαλύτερο εύρος pH και η ιλύς που σχηματίζεται είναι περισσότερο αφυδατωμένη, σε σχέση με την ιλύ που προκύπτει από την καθίζηση υδροξειδίων (Fu & Wang, 2011). Σήμερα εξετάζεται η χρήση και των δύο τεχνικών για τη βέλτιστη απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα (Madhavi et al., 2013).

Η χημική καθίζηση πολλές φορές εφαρμόζεται και σε συνδυασμό με τη μέθοδο της κροκίδωσης. Η κροκίδωση συμβαίνει όταν μονάδες πολυμερών συσσωματώνονται σχηματίζοντας μεγάλες συστάδες πολυμερών. Όταν τα αιωρούμενα σωματίδια συσσωματώνονται σε μεγαλύτερες μονάδες, μπορούν ύστερα να αφαιρεθούν με διήθηση, επίπλευση ή καθίζηση. Η αφυδατωμένη ιλύς προκύπτει από την απομάκρυνση των συσσωματωμάτων από τα υγρά απόβλητα μέσω της μεθόδου της χημικής καθίζησης. Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης μεθόδου απαιτείται η αυξημένη χρήση χημικών (κροκιδωτικών) που έχει ως αποτέλεσμα και την αυξημένη παραγωγή τοξικής ιλύος (Fu & Wang, 2011).

2.2.2.2. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία ισορροπίας μεταξύ προσροφημένης ποσότητας και ποσότητας που παραμένει στη διαλυτή φάση. Κατά συνέπεια, η μάζα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωσή του στην υδατική φάση και από το μηχανισμό προσρόφησης που λειτουργεί μεταξύ του υλικού και του χρωμίου. Αυτό σημαίνει ότι ο τύπος των χημικών ή φυσικών δεσμών που αναπτύσσονται (ισχυροί ιοντικοί δεσμοί, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και μπορεί να ποικίλει ανάλογα το pH και την παρουσία ή απουσία ανταγωνιστικών μορίων.

Έχουν μελετηθεί εναλλακτικά υλικά προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, ώστε να μειωθεί το κόστος, αλλά και να αξιοποιηθούν υλικά που θα απορρίπτονταν ως απόβλητα. Τα υλικά αυτά είναι: η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, μύκητες και φύκια, η άργιλος (πηλός – καολίνης), ο ζεόλιθος, η τύρφη, καθώς και διάφορα φυτικά υπολείμματα. Άλλα παραδείγματα προσροφητικών υλικών αποτελούν ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας και ο κεραμικός αφρός, που εμφανίζουν και ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Τα υλικά αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προσρόφηση ανιονικών μετάλλων, όπως το εξασθενές χρώμιο, ιδιαίτερα μετά από επεξεργασία με κατιονικά υλικά επιφάνειας που βελτιώνουν την προσροφητική τους ικανότητά (U.S. EPA, 2000).

Στα φυσικά και υπολειμματικά υλικά προσρόφησης απαιτείται η προ-επεξεργασία τους, ώστε να βελτιωθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Το κόστος του κάθε υλικού αυξάνεται ανάλογα με την προ-επεξεργασία που απαιτεί, αν και μπορεί αρχικά μεγάλο κόστος εφαρμογής να αντισταθμιστεί από μια ενδεχόμενη υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα προ-επεξεργασίας αποτελούν η χημική επεξεργασία με σκοπό τη χαλαρή διασύνδεση ελεύθερων ιόντων στα προσροφητικά υλικά, η οποία αυξάνει τις θέσεις προσόρφησης, και η πυρόλυση, η οποία εφαρμόστηκε σε απόβλητα, όπως το πριονίδι (Guertin et al., 2005).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο. Μερικά τέτοια υλικά είναι τα ακόλουθα:

- Έλατο douglas με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 150,0 mg/g (Amali Herath et al., 2021),
- Υβριδική λεύκα με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 270,3 mg/g (Zhang et al., 2021),
- Φλούδα γλυκού lime με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 100,0 mg/g (Shakya et al., 2019),
- Κέλυφος φυστικιού με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 142,9 mg/g (Cai et al., 2019),
- Καλάμι καλαμποκιού με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 175,4 mg/g (Ma et al., 2019),
- Υπόλειμμα καλαμποκιού με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 55,2 mg/g (Lu et al., 2019).

Ο Demirbas το 2004, μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικό διάλυμα με τη χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμυγδάλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν 99,99% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στους 25 ^{o}C. Η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν υψηλά εξαρτώμενη από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του, $HCrO_4^-$. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και του χρόνου επαφής αποδείχτηκε ότι αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Έχουν, ακόμα, προταθεί ως εναλλακτικά προσροφητικά υλικά οι τανίνες Chesnut και Mimosa. Στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων του χρωμίου, το pH διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο. Η μέγιστη πρόσληψη χρωμίου ελήφθη σε pH=4. Χρόνος επαφής ίσος με δύο ώρες φάνηκε να είναι αρκετός για την επίτευξη ισορροπίας τα δεδομένα της οποίας συμφώνησαν ικανοποιητικά με το μοντέλο Langmuir. Τελικά, η προσροφητική ικανότητα τανινών με 11,6% πολυφαινόλη ανέρχεται σε 42 mg Cr/g και 38 mg Cr/g για Chesnut και Mimosa, αντίστοιχα (Chabaane et al., 2011).

2.2.2.3. Κοκκώδης ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί ικανός για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως είναι το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξης των 1.000 m^2/kg. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται μέσω της ηλεκτροστατικής προσρόφησής του στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και της αναγωγής του σε τρισθενές χρώμιο. Η εξάντληση όμως των πηγών ενεργού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εμπορικής του τιμής. Συνέπεια του υψηλού κόστους του ενεργού άνθρακα είναι η εστίαση της έρευνας παγκοσμίως σε χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά (Fu & Wang, 2011).

Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνολογία απομάκρυνσης δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμη, λόγω των λειτουργικών παραμέτρων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το γεγονός ότι η απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης χρωμίου συνδέεται άμεσα με το pH και συχνά απαιτείται χημική προ-επεξεργασία, ώστε να μειωθεί η τιμή του. Ακόμα, χρειάζεται μελέτη για τη διάθεση του Cr(VI), που παράγεται κατά την αναγέννηση του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, το οποίο δημιουργεί έτσι ένα δεύτερο ρεύμα που χρήζει επεξεργασίας (Guertin et al., 2005).

2.2.2.4. Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50-150 V) σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό τρισθενές οδηγείται στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επί τόπου με ηλεκτρόδια, τα οποία τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Το υπόγειο νερό μετά το πέρας της μεθόδου συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο και τίθεται σε επεξεργασία. Τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή.

Η ηλεκτροδιάλυση βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, όχι όμως σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες ενδεχομένως αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη μετακίνηση ιόντων H_3O^+ και OH^- σε διαφορετικές διευθύνσεις.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή ακόμα εξελίσσεται και δεν είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα, μέχρι να διερευνηθούν πολλές λειτουργικές παράμετροι σε πιλοτικά συστήματα, όπως η επιρροή της σύστασης του εκάστοτε εδάφους (σε άμμο, άργιλο, χαλίκι, κ.λπ.) και οι συνθήκες υγρασίας σε αυτό που ίσως απαιτούν κάποια περαιτέρω ρύθμιση με την προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης (Guertin et al., 2005).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι, αν και χρησιμοποιούν λιγότερα χημικά, παράγοντας μικρότερο ποσοστό τοξικής ιλύος, αποτελούν εξαρχής ακριβές διατάξεις. Το αυξημένο κόστος των μεθόδων προέρχεται και κατά την εκτέλεσή τους, λόγω της χρήσης ηλεκτρικού ρεύματος. Για αυτούς τους λόγους οι ηλεκτροχημικές μεθόδους δεν έχουν βρει ευρεία εφαρμογή.

Οι χημικές και φυσικοχημικές μέθοδοι για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, παρουσιάζουν στο σύνολό τους αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η ταχύτητα εκτέλεσης των μεθόδων, η ευκολία λειτουργίας και ελέγχου, η ευελιξία στην αλλαγή της θερμοκρασίας καθώς και τις χαμηλές απαιτήσεις ως προς το χώρο και το κόστος της εγκατάστασης. Τα μειονεκτήματα όμως φαίνεται να είναι σημαντικότερα και αφορούν το υψηλό κόστος των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, την υψηλή κατανάλωση ενέργειας καθώς και την παραγωγή τοξικής ιλύος σαν τελικό προϊόν της επεξεργασίας. Η προσπάθεια ανάπτυξης πιο φθηνών και αποτελεσματικών μεθόδων για τη μείωση της ποσότητας της τοξικής ιλύος που παράγεται και τη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων υδάτων, έχει οδηγήσει, μεταξύ άλλων, στη χρήση της μεθόδου της προσρόφησης (Madhavi et al., 2013).

2.2.2.5. Μεμβράνες διήθησης

Στην επεξεργασία νερού χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων, που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}. Η ροή του νερού που διέρχεται από τη μεμβράνη εξαρτάται από την πίεση που εφαρμόζεται. Οι ημιπερατές μεμβράνες λειτουργούν σαν ένα διαχωριστικό φράγμα που περιορίζει

την κίνηση των ιόντων μεταξύ δύο φάσεων. Ο διαχωρισμός των φάσεων βασίζεται στο μέγεθος των ιόντων, τη διαφορά των συντελεστών διάχυσης, το ηλεκτρικό φορτίο και τη διαλυτότητα. Οι μεμβράνες διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος των πόρων τους και του μοριακού βάρους των ενώσεων που διαχωρίζονται. Η διαδικασία κατηγοριοποιείται σε μικρο-διήθηση (Micro-Filtration, MF), υπερ-διήθηση (Ultra-Filtration, UF), νανο-διήθηση (Nano-Filtranion, NF) και αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο μέγεθος πόρων. Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, όμως απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Για το λόγο αυτό, η νανο-διήθηση κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος.

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται το πορώδες των μεμβρανών, καθώς και το οριακό πορώδες ανά μέθοδο διήθησης.

Πίνακας 5: Μέθοδοι διήθησης και μεγέθη πόρων μεμβρανών (Madhavi et al., 2013).

Μέθοδος διήθησης	**Όριο μεθόδου (μm)**	**Τυπικό μέγεθος πόρων μεμβράνης (μm)**
Μικρο-διήθηση (MF)	0,1000 – 1,0000	0,1000
Υπερ-διήθηση (UF)	0,0100 – 0,1000	0,0100
Νανο-διήθηση (NF)	0,0001 – 0,0010	0,0001
Αντίστροφη ώσμωση (RO)	<0,0001	<0,0001

Με την υπερ-διήθηση απομακρύνονται κολλοειδείς ουσίες, όμως δεν μπορούν να συγκρατηθούν τα διαλυμένα ένυδρα μεταλλικά ιόντα και τα σύμπλοκα χαμηλού μοριακού βάρους (Fu & Wang, 2011). Η νανο-διήθηση αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, αφού αποτελεί μια εύκολη σε λειτουργία, αξιόπιστη μέθοδο με υψηλή απόδοση. Με τη νανο-διήθηση απομακρύνονται τα περισσότερα οργανικά μόρια και τα δισθενή ιόντα, ενώ μέσω της αντίστροφης ώσμωσης απομακρύνεται το σύνολο των οργανικών μορίων και τα περισσότερα μέταλλα που είναι παρόντα στην υδατική φάση.

Ούτε η μικρο-διήθηση, ούτε η υπερ-διήθηση μπορούν να απομακρύνουν διαλυμένες ουσίες, χωρίς προηγουμένως αυτές να έχουν προσροφηθεί ή συσσωματωθεί με τη χρήση κροκιδωτικών μέσων. Εκτός από τα βαρέα μέταλλα, μέσω των διαδικασιών διήθησης μπορούν να απομακρυνθούν και οργανικές ενώσεις που σχετίζονται με αυτά. Παρά την αποτελεσματικότητα των μεθόδων διήθησης μέσω μεμβρανών, το υψηλό κόστος λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας για την άσκηση συνθηκών πίεσης, η ρύπανση των μεμβρανών και η περιορισμένη ροή μέσω αυτών, περιορίζουν τη χρήση τους (Madhavi et al., 2013).

Οι Hafiane et al. (2000) δοκίμασαν ένα λεπτό φιλμ μέσω νανο-διήθησης για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η μεμβράνη έφερε αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τα χρωμικά και λοιπά ανιόντα να απωθηθούν από την επιφάνεια της μεμβράνης. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο μειώνεται το pH, καθώς η επιφάνεια της μεμβράνης αποπρωτονιώνεται, με

αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτροστατική απώθηση προς τα ανιόντα. Επιπλέον, ο σχηματισμός ιόντων CrO_4^{2-} συμβάλλει στην αύξηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία είναι πολύ μικρά, απαιτούν κάποιο είδος προκατεργασίας έτσι ώστε να σχηματίσουν σύμπλοκα εξασθενούς χρωμίου με μεγαλύτερα μόρια για να μπορέσουν να απομακρυνθούν μέσω μικρο-διήθησης ή υπερ-διήθησης. Τέλος, η μικρο-διήθηση έχει εφαρμοστεί για την απομάκρυνση ιζημάτων τρισθενούς χρωμίου σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin et al., 2005).

2.2.2.6. Επίπλευση

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της επίπλευσης για το διαχωρισμό βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα, συνήθως γίνεται χρήση μικροφυσαλίδων. Οι φυσαλίδες αυτές προσκολλώνται στα αιωρούμενα σωματίδια βαρέων μετάλλων, αναπτύσσοντας συσσωματώματα χαμηλότερης πυκνότητας από το νερό. Τα συσσωματώματα αυτά συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του υγρού αποβλήτου από όπου και μπορούν να αφαιρεθούν ως ιλύς (Lundh et al., 2000). Η επίπλευση αποτελεί συνολικά μια μέθοδο με υψηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας (Fu & Wang, 2011).

2.2.2.7. Φωτοκατακρήμνιση

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη χρήση διαδικασιών φωτοκατακρήμνισης στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Το πρόσθετο πλεονέκτημα προέρχεται από την ευαισθησία φωτο-αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στις καταλυτικές επιδράσεις ή στην παρουσία επιπλέον δοτών και αποδεκτών ηλεκτρονίων. Ένα συνεργικό αποτέλεσμα παρατηρείται με δύο ή περισσότερα συστατικά συστήματα. Η απόδοση της συνολικής μείωσης του χρωμίου μελετήθηκε με καταλυτική επεξεργασία στο υπεριώδες φως και σε διάφορα συστήματα UV, TiO_2/UV, H_2O_2/UV, TiO_2/κιτρικό οξύ/UV και TiO_2/H_2O_2/UV. Τόσο η ομοιογενής, όσο και η ετερογενής φωτοκατακρήμνιση θεωρούνται κατάλληλες μέθοδοι για τη μείωση του χρωμίου (Srivastava & Thakur, 2007).

2.2.3. Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν τη βιοαναγωγή, τη βιορόφηση, τη βιοσυσσώρευση και τη βιοκαταβύθιση, όπου χρησιμοποιούνται ειδικά υποστρώματα για την επίτευξη της αναγωγής, της δέσμευσης ή της καταβύθισης του εξασθενούς χρωμίου.

Μέσω της βιολογικής δραστηριότητας ορισμένων βακτηρίων και μυκήτων, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να προσροφηθεί ή να αναχθεί στην αδιάλυτη και λιγότερο τοξική μορφή του τρισθενούς χρωμίου (U.S. EPA, 2000).

2.2.3.1. Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση, η διεργασία κατά την οποία ένας μικροοργανισμός χρησιμοποιείται για την αφαίρεση και ανάκτηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, είναι γνωστή εδώ και μερικές δεκαετίες, αλλά έχει αναδειχθεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία χαμηλού κόστους τις τελευταίες δεκαετίες. Σε αυτή τη διεργασία, η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων εμφανίζεται ως αποτέλεσμα φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταλλικών ιόντων με κυτταρικές ενώσεις βιολογικών ειδών. Η βιοπροσρόφηση μπορεί να οριστεί ως η αφαίρεση ουσιών από το διάλυμα με βιολογικό υλικό. Τέτοιες ουσίες μπορούν να είναι οργανική ή ανόργανη ύλη σε διαλυτές ή αδιάλυτες μορφές. Βιοπροσρόφηση είναι η απομάκρυνση υλικών (ενώσεων, μεταλλικών ιόντων, κ.λπ.) από ανενεργή, μη ζωντανή βιομάζα (υλικά βιολογικής προέλευσης) λόγω των «υψηλών ελκτικών δυνάμεων» που υπάρχουν μεταξύ των δύο. Η βιοαπορρόφηση είναι μια φυσικοχημική διεργασία και περιλαμβάνει μηχανισμούς όπως απορρόφηση, προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων και επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Οι μεταβολικές διεργασίες σε ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να επηρεάσουν τους φυσικοχημικούς μηχανισμούς βιοαπορρόφησης, καθώς και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων, τα χημικά είδη και τη συσσώρευση ή το μετασχηματισμό. Η βιοπροσρόφηση είναι παθητικές, ανεξάρτητες από τον μεταβολισμό φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων βαρέων μετάλλων και μικροβιακών επιφανειών. Θα μπορούσε να διατυπωθεί ότι η διεργασία της βιοπροσρόφησης αποτελείται από δύο φάσεις: Η μία φάση είναι στερεή φάση (βιομάζα/ροφητής/ βιοροφητής/βιολογικό υλικό) και η άλλη είναι μια υγρή φάση (διαλύτης, συνήθως νερό) που περιέχει ένα διαλυμένο είδος που πρόκειται να προσροφηθεί (ρύπος/ιόν μετάλλου). Γενικά, η βιοπροσρόφηση επιτυγχάνεται από το συνδυασμό ορισμένων τύπων ανενεργών, νεκρών, μικροβιακών βιοϋλικών ικανών να δεσμεύουν και να συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα ακόμη και από πολύ αραιά υδατικά διαλύματα. Η βιομάζα εμφανίζει αυτήν την ιδιότητα, ενεργώντας ακριβώς ως χημική ουσία, ως εναλλάκτη ιόντων βιολογικής προέλευσης. Είναι κυρίως η δομή του κυτταρικού τοιχώματος ορισμένων φυκών, μυκήτων και βακτηρίων που θεωρείται υπεύθυνη για αυτό το φαινόμενο. Ζωντανά, καθώς και νεκρά (μεταβολικά ανενεργά) βιολογικά υλικά έχουν αναζητηθεί για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων. Βρέθηκε ότι διάφορες λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο κυτταρικό τους τοίχωμα προσφέρουν ορισμένες ελκτικές δυνάμεις για τα μεταλλικά ιόντα και παρέχουν υψηλή αποτελεσματικότητα για την αφαίρεσή τους (Abbas et al., 2014).

2.2.3.2. Βιοαναγωγή

Η μέθοδος της βιολογικής αναγωγής είναι πιο αργή συγκριτικά με τη χημική αναγωγή (Madhavi et al., 2013). Η βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να γίνει μέσω βακτηρίων σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, και μερικά είδη μυκήτων είναι ικανά να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο. Η ταυτοποίηση αυτών των ειδών περιλαμβάνει την απομόνωσή τους από το γεωπεριβάλλον, το χαρακτηρισμό τους και τη δοκιμή της αναγωγικής τους ικανότητας υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες (Barrera-Diaz et al., 2012).

Η βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου βασίζεται αρχικά στην προσρόφηση και μετέπειτα στην αναγωγή του εξασθενούς τοξικού χρωμίου στην τρισθενή δυσδιάλυτη μορφή του, που θεωρείται μη τοξική, με δράση μικροοργανισμών (Singh et al., 2011). Στην πράξη, πραγματοποιείται αφαίρεση του ρυπασμένου υπόγειου νερού και ακόλουθη επεξεργασία αυτού στην επιφάνεια του εδάφους. Αφού γίνει η απομάκρυνση του ρύπου, έπεται η επανένταξη του επεξεργασμένου πια νερού στον υδροφόρο.

Για να πραγματοποιηθεί αποσύνθεση του χρωμίου μέσω μικροοργανισμών, θα πρέπει να υπάρχουν:

- Κατάλληλοι μικροοργανισμοί για την παραγωγή ενζύμων κατάλληλων για το μεταβολισμό του χρωμίου.
- Ουσίες, οι οποίες θα συμβάλλουν στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών μέσω της παραγωγής της απαιτούμενης ενέργειας κατά την αποσύνθεσή τους.
- Θρεπτικές ουσίες (nutrients), όπως είναι το άζωτο, ο φώσφορος, το κάλιο, το θείο κ.ά., στοιχεία που είναι αναγκαία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Δέκτες ηλεκτρονίων (electron acceptors), δηλαδή ατόμων ή ριζών, τα οποία λαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την οξείδωση/αναγωγή του χρωμίου.
- Κατάλληλες συνθήκες, όπως είναι η θερμοκρασία και το pH, για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Οι βιολογικές μέθοδοι απαιτούν λιγότερα αντιδραστήρια σε σχέση με τις φυσικοχημικές, ενώ τις περισσότερες φορές για την εκτέλεσή τους χρειάζεται μόνο μια πηγή άνθρακα. Αν και κάποιοι υδρόβιοι μύκητες και βακτήρια είναι ανθεκτικοί στα υψηλά επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου, δεν παύει αυτή η μορφή του χρωμίου να είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που σε ορισμένο βαθμό καταστρέφει τις μεμβράνες και τους ιστούς των μικροβίων (Barrera-Diaz et al., 2012). Οι Stasinakis et al. (2003) έχουν χρησιμοποιήσει την ενεργό ιλύ ως βιομάζα για την απομάκρυνση του χρωμίου, διεργασία που φάνηκε να συμβαίνει τόσο μέσω της «ενεργητικής», όσο και μέσω της «παθητικής» πρόσληψης. Η χρήση νεκρής παρά ζωντανής βιομάζας εξαλείφει τα προβλήματα της τοξικότητας των αποβλήτων και των θρεπτικών αναγκών ενός ζωντανού βιολογικού συστήματος.

2.2.3.3. Βιοσυσσώρευση

Η βιοσυσσώρευση, που ονομάζεται επίσης «ενεργή βιοαπορρόφηση», είναι ένας μηχανισμός που εξαρτάται από τον μεταβολισμό, στον οποίο μεταφέρεται το εξασθενές χρώμιο κατά μήκος της μεμβράνης μέσα στο κύτταρο από την κυτταρική ενέργεια στη ζωντανή μόνο βιομάζα. Η διαδικασία της βιοσυσσώρευσης, που διεξάγεται στους ζωντανούς μικροοργανισμούς, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά, δυνητικά τοξικά ιόντα βαρέων μετάλλων προσκολλώνται στον επιφανειακό υποκαταστάτη του κυττάρου. Έπειτα, το σύμπλεγμα μεταλλικών συνδέσεων, που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κυττάρου, μεταφέρεται μέσα στο κύτταρο με πρωτεΐνη μεταφοράς. Τελικά, τα μεταφερόμενα σύμπλοκα αλληλεπιδρούν ενδοκυττάρια με πρωτεΐνες συγκόλλησης μετάλλων (όπως μεταλλοθειονίνη και φυτοχαλατίνες), όπου καθίζηση, μεθυλίωση και άλλες

διεργασίες λαμβάνουν χώρα. Ωστόσο, η διαδικασία περιορίζεται στα ζωντανά κύτταρα μόνο και αναστέλλει την ανάπτυξη μικροβιακών κυττάρων σε σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλου (Ayele & Godeto, 2021).

2.2.3.4. Βιοέκπλυση

Η βιοέκπλυση είναι μία καινοτόμα, φιλική προς το περιβάλλον, απλή, οικονομική και αποτελεσματική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως από την εξορυκτική βιομηχανία σε διάφορες εργασίες αφαίρεσης μετάλλων από εδάφη, ιζήματα και ιλύ. Ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα κάτω από αερόβιες συνθήκες, και η βακτηριακή δραστηριότητα είτε οδηγεί σε παραγωγή θειικού οξέος, με αποτέλεσμα την οξίνιση των ιζημάτων και την εκχύλιση βαρέων μετάλλων που απορροφώνται σε σωματίδια του ιζήματος (έμμεσος μηχανισμός), είτε στην άμεση διαλυτοποίηση σουλφιδίων του μετάλλου με στάδια ενζυματικής οξείδωσης (άμεσος μηχανισμός). Τα πιο δραστικά βακτήρια στη βιοέκπλυση ανήκουν στο γένος Acidithiobacillus. Τα thiobacilli είναι μεσοφιλικά βακτήρια, τα οποία αναπτύσσονται καλύτερα σε θερμοκρασίες 25-35 °C. Τα thiobacilli χρησιμοποιούν κυρίως διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Η ενέργεια προέρχεται από την οξείδωση των αναγόμενων ή μερικώς αναγόμενων ενώσεων θείου – συμπεριλαμβανομένων των σουλφιδίων, του στοιχειακού θείου και του θειοθειικού, όπου το τελικό το προϊόν οξείδωσης είναι θειικό. Οι τρεις σημαντικές περιβαλλοντικές συνθήκες για την ενεργό ανάπτυξη των thiobacilli είναι οι τιμές του όξινου pH (για την υποστήριξη της οξίνισης), το υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής (διατηρείται από αερισμό) και η διαθεσιμότητα υποστρώματος (θείο). Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βακτήρια για τη βιοέκπλυση είναι τα Acidithiobacillus ferrooxidans και τα Acidithiobacillus thiooxidans (Akinci & Guven, 2011).

2.3. Επίδραση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Κατά τη διερεύνηση της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων, μαζί με τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού, υπό διαφορετικές συνθήκες ποιότητας νερού. Μεταξύ των σημαντικότερων παραμέτρων ποιότητας νερού που σχετίζονται με την αφαίρεση βαρέων μετάλλων είναι το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης (natural organic matter, NOM) και η ιοντική ισχύς. Ενώ η ρύπανση από βαρέα μέταλλα συχνότερα σχετίζεται με βιομηχανικά λύματα, στον αναπτυσσόμενο κόσμο, ανιχνεύθηκαν βαρέα μέταλλα σε διάφορες πηγές νερού, συμπεριλαμβανομένων των οικιακών λυμάτων (Emmanuel et al., 2009), υπόγειων υδάτων (Kumarasinghe et al., 2017; Shridar et al., 2017), ποταμών (Mwanamoki et al. 2015) και λιμνών (Xu et al., 2017). Αυτές οι πηγές νερού έχουν ποικίλα χαρακτηριστικά ποιότητας νερού, τα οποία τελικά επηρεάζουν την ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου να απομακρύνει αποτελεσματικά τη ρύπανση αυτών από βαρέα μέταλλα.

Οι παρακάτω ενότητες περιγράφουν τα χημικά χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων και τις επιπτώσεις της ποιότητας του νερού στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

2.3.1. Χημικά χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα τυπικά εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω διαφόρων βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων και ακατάλληλης διάθεσης αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα προβληματικά λόγω της έντονης παραμονής τους στο περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και συσσωρεύονται σε ανθρώπους και ζώα, καθώς εκτίθενται σε αυτά μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων και νερού. Ενώ οι άνθρωποι, μαζί με όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, χρειάζονται διάφορες ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως σίδηρο, ψευδάργυρο, χαλκό και χρώμιο για σωστή ανάπτυξη, αυτά τα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά όταν καταναλώνονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις (Chowdhury et al., 2016). Στον πίνακα 6 παρέχονται οι χημικές ιδιότητες των κοινών βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο περιβάλλον.

Πίνακας 6: Χημικές ιδιότητες των κοινών βαρέων μετάλλων του περιβάλλοντος (Chowdhury et al., 2016).

Βαρύ μέταλλο	Μοριακό βάρος (g/mol)	Οξειδωτική (-ές) κατάσταση (-εις)	Ακτίνα Van der Waals (10^{-12} m)	Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling scale)	Log Kow
Αρσενικό	74,9	-3, **+3**, **+5**	119	2,18	NA
Κάδμιο	112,4	+2	158	1,69	3,86±0,36[b]
Χρώμιο	52,0	0, +2, **+3**, **+6**	200	1,66	NA
Κοβάλτιο	58,9	-1, 0, **+2**, +3	200	1,88	NA
Χαλκός	63,5	+1, **+2**	140	1,90	NA
Μόλυβδος	207,2	**+2**, +4	202	2,33	4,02±0,28[b]
Μαγγάνιο	54,9	-1, 0, **+2**, +3, +4, +6, +7	205	1,55	3,98±0,25[b]
Υδράργυρος	200,6	+1, **+2**	155	2,00	0,62[c]
Νικέλιο	58,7	0, **2+**, +3	163	1,91	NA
Ψευδάργυρος	65,4	+2	139	1,65	NA

NA= μη διαθέσιμο (not available)

[a]: Η έντονη γραφή αναπαριστά τις πιο συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις για το κάθε μέταλλο.

[b]: Οι τιμές προσδιορίστηκαν πειραματικά (Sakultantimetha et al., 2009).

[c]: Οι τιμές παρέχονται από το Τμήμα Περιβαλλοντικής Ποιότητας του Μίσιγκαν (Michigan Department of Environmental Quality).

2.3.2. Η επίδραση του pH

Το pH της πηγής νερού έχει σημαντικό αντίκτυπο στην παρουσία βαρέων μετάλλων και στα χαρακτηριστικά τους. Τα είδη των βαρέων μετάλλων σε υδατικό διάλυμα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Σε ουδέτερες έως χαμηλές τιμές pH, τα βαρέα μέταλλα γενικά υπάρχουν στην κατιονική τους κατάσταση και τείνουν να είναι πιο διαλυτά και ευκίνητα στο νερό. Καθώς το pH αυξάνεται, αρχίζουν να σχηματίζονται τα σύμπλοκα με υδροξείδια και άλλα ανιόντα που μπορεί να υπάρχουν στο νερό. Μαζί με αυτές τις επιδράσεις των βαρέων μετάλλων, το pH μπορεί επίσης να επηρεάσει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού υλικού, τη συγκέντρωση ιόντων στις λειτουργικές ομάδες του προσροφητικού υλικού και την κατάσταση ιοντισμού του προσροφητικού υλικού (Taşar et al., 2014).

Αρκετές μελέτες έχουν καταδείξει την επίδραση του pH στα είδη των βαρέων μετάλλων και την απομάκρυνσή τους. Για παράδειγμα, η σταθερότητα και η κινητικότητα του χαλκού έχουν αποδειχθεί ότι αυξάνονται με τη μείωση του pH. Ωστόσο, καθώς το pH αυξάνεται, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σύμπλοκα με ιόντα υδροξειδίου, επηρεάζοντας έτσι την κατάσταση οξείδωσης του βαρύ μετάλλου. Σε πολλές περιπτώσεις, καθώς το pH αυξάνεται πάνω από το ουδέτερο, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν στερεά, τα οποία καθιζάνουν έξω από το νερό. Η

κατάσταση οξείδωσης του χρωμίου, για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι αλλάζει από Cr (III), την πιο σταθερή μορφή του, σε Cr (VI), την πιο τοξική του μορφή, καθώς αυξάνεται το pH. Επιπλέον, μια μεγάλη ποικιλία ειδών χρωμίου με διάφορα φορτία, όπως H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, Cr_2O_7 και CrO_4^{2-}, μπορεί να παρατηρηθεί σε διαφορετικές τιμές pH. Στην περίπτωση του μολύβδου, χαμηλότερες τιμές pH αυξάνουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων μολύβδου στην πηγή νερού, ενώ οι αυξημένες τιμές pH οδηγούν σε ακινητοποίηση, κυρίως λόγω της καθίζησης (Kumpiene et al., 2008).

Επιπλέον, κατά την αξιολόγηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων με προσρόφηση, οι πηγές νερού με χαμηλές τιμές pH (<4,0) έχουν υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων H^+, οι οποίες συχνά παρεμβαίνουν στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυτών ιόντων μετάλλων και προσροφητικών επιφανειών, ανταγωνιζόμενες για θέσεις προσρόφησης, μειώνοντας έτσι τη συνολική αφαίρεση βαρέων μετάλλων (Li et al., 2018). Ωστόσο, όταν το pH αυξάνεται, η προσρόφηση συχνά αυξάνεται καθώς η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου φορτίζεται πιο αρνητικά και αλληλεπιδρά πιο εύκολα με τα θετικά φορτισμένα βαρέα μέταλλα. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί χρησιμοποιώντας μια μεγάλη ποικιλία προσροφητικών υλικών. Η απομάκρυνση της πλειοψηφίας των ιόντων βαρέων μετάλλων με προσρόφηση είναι ελάχιστη σε χαμηλές τιμές pH (<3,0) (Bozbas & Boz, 2016). Εν τω μεταξύ, καθώς το pH αυξάνεται, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση ιόντων H^+ και γίνονται διαθέσιμες περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση είναι η αφαίρεση του χρωμίου, το οποίο συναντάται με τη μορφή ανιόντων καθώς αυξάνεται το pH (π.χ., $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}). Σε αυτή την περίπτωση, η προσρόφηση έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος. Αυτό οφείλεται στην ηλεκτροστατική απώθηση που προκύπτει από αρνητικά επιφανειακά φορτία στο προσροφητικό υλικό, η οποία αναστέλλει την προσρόφηση ανιοντικών ειδών (Ahmed et al., 2017; Georgieva et al., 2015).

Σύμφωνα με την ισορροπία διαλυτότητας του χρωμίου, τα $HCrO_4^-$ είναι το κυρίαρχο είδος του Cr(VI) σε εύρος pH 2 έως 3. Ενώ το pH αυξάνεται, η κυρίαρχη μορφή του χρωμίου είναι το CrO_4^{-2}. Επιπλέον, η επιφάνεια της βιομάζας είναι θετικά φορτισμένη σε χαμηλό pH. Επομένως, σε αυτήν την τιμή του pH, η προσρόφηση Cr(VI) είναι υψηλότερη λόγω ηλεκτροστατικής έλξης και/ή λόγω δεσμών ανάμεσα στο $HCrO_4^-$ και τις όξινες λειτουργικές ομάδες. Σε χαμηλότερο pH, ο αριθμός των πρωτονίων που διατίθεται στην επιφάνεια του ρύπου αυξάνεται και κατά συνέπεια, η έλξη μεταξύ των $HCrO_4^-$ και του προσροφητικού μέσου ενισχύεται. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται, τα φορτία στην επιφάνεια του βιοπροσροφητή γίνονται αρνητικά, το οποίο οδηγεί στη δημιουργία απωστικών δυνάμεων μεταξύ ιόντων Cr(VI) και προσροφητικού μέσου, το οποίο αναστέλλει την προσρόφηση και κατά συνέπεια, η παράμετρος q_m μειώνεται.

Καθώς το pH αυξάνεται, το $HCrO_4^-$ μετατρέπεται σε CrO_4^{-2} και $Cr_2O_7^{-2}$. Ως εκ τούτου, η προσρόφηση του Cr(VI) είναι ευνοϊκή σε όξινο εύρος pH, το οποίο δείχνει ότι το χαμηλό pH οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωση των ιόντων H^+ και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σημαντικά ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ θετικά φορτισμένης προσροφητικής επιφάνειας και

ιόντων χρωμίου. Σε υψηλότερο pH, η χαμηλή ικανότητα προσρόφησης μπορεί να οφείλεται σε ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ αντίθετα φορτισμένου προσροφητικού υλικού (Akrama et al., 2017).

Γενικά, όταν εξετάζεται η συμπεριφορά και η εν δυνάμει απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, το pH είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη συμπεριφορά και την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Η επικρατούσα άποψη είναι ότι οι χαμηλές τιμές pH (<4,0) έχουν αποδειχθεί ότι εμποδίζουν την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, ενώ οι τιμές pH μεταξύ 5 και 7 έχουν αποδειχθεί ότι είναι οι πιο αποτελεσματικές. Στο πλαίσιο του αναπτυσσόμενου κόσμου, το pH της προς επεξεργασία πηγής νερού θα πρέπει να διατηρείται σε ουδέτερα επίπεδα για να μεγιστοποιηθεί η απορρόφηση βαρέων μετάλλων.

2.3.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία είναι μια άλλη σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων και την επακόλουθη απομάκρυνσή τους. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σημαντική παράμετρος για τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας προσρόφησης, καθώς μπορεί να επιφέρει αλλαγές στη φύση και τη συγκέντρωση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του προσροφητικού υλικού και να αυξηθούν η επιφάνεια και το πορώδες ορισμένων προσροφητικών ουσιών (Srivastava et al., 2015).

Πολλοί από τους μηχανισμούς που έχουν εντοπιστεί για την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων ενισχύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης και των διαφόρων μορφών ανταλλαγής ιόντων (Chen et al., 2012). Για παράδειγμα, η απομάκρυνση του Ni (II) με απόβλητα τσαγιού αυξήθηκε κατά περίπου 22% όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από 25 σε 60 ^{o}C, η οποία αποδόθηκε στην αυξημένη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, καθώς και στον αυξημένο αριθμό τοποθεσιών προσρόφησης λόγω ρήξης δεσμών (Malkoc & Nuhoglu, 2005). Σε μια άλλη μελέτη, η αυξημένη απομάκρυνση του Cr (VI) με απόβλητα φλούδας φυστικιού επιτεύχθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 5 στους 40 ^{o}C, η οποία αποδόθηκε στην πιθανή ανάπτυξη πρόσθετων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Moussavi & Barikbin, 2010). Σύμφωνα με μια άλλη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Cu (II) σε κελύφη φουντουκιού αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία αποδόθηκε στο πιθανό αυξημένο μέγεθος πόρων των κελυφών και στην αυξημένη κινητική ενέργεια των ιόντων Cu (II), που διευκόλυνε την περισσότερη επαφή με το προσροφητικό μέσο. Η διαδικασία προσρόφησης έχει επίσης αποδειχθεί ότι προχωρά πιο γρήγορα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω της αυξημένης κινητήριας δύναμης διάχυσης στο οριακό στρώμα και του αυξημένου ρυθμού διάχυσης εντός του προσροφητικού υλικού (Wang et al., 2014).

2.3.4. Η επίδραση του χρόνου αλληλεπίδρασης

Ο χρόνος αλληλεπίδρασης του ροφητή με το ρύπο είναι σημαντικός και η κινητική της προσρόφησης είναι πολύτιμη για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας και την υλοποίηση μιας οικονομικά επιτυχημένης πρακτικής εφαρμογής. Συνήθως η ικανότητα πρόσληψης του ρύπου/μεταλλικού ιόντος αυξάνεται ταχέως έως κάποια χρονική στιγμή, όπου ο ρυθμός της βιοπροσρόφησης γίνεται πιο αργός. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει ότι η βιοαπορρόφηση του μετάλλου λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η ρόφηση συμβαίνει ταχέως λόγω της διαθεσιμότητας μεγάλης επιφάνειας υλικού για τη συσσώρευση ιόντων μετάλλου (μικρότερη περίοδος). Στο δεύτερο στάδιο η διαδικασία ρόφησης επιβραδύνεται σταθερά, καθώς οι επιφανειοδραστικές θέσεις της υλικού καταλαμβάνονται σταδιακά με ιόντα μετάλλου (μεγαλύτερη περίοδος) και συνεχίζονται μέχρι να επιτευχθεί η ισορροπία. Το δεύτερο και πιο αργό στάδιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή απομάκρυνση, η οποία οφείλεται στη διείσδυση μεταλλικών ιόντων στις εσωτερικές θέσεις δέσμευσης του υλικού (Zafar et al., 2019).

2.3.5. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς της πηγής νερού έχει επίσης αποδειχθεί ότι επηρεάζει τα βαρέα μέταλλα και την ικανότητα απομάκρυνσής τους. Η παρουσία ιόντων χλωρίου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ουδέτερων ή αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων βαρέων μετάλλων-χλωριδίων, τα οποία είναι διαλυτά και δύσκολα αφαιρούνται. Σύμφωνα με έρευνα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης του Cu (II) και του Ni (II) καθώς η ιοντική ισχύς αυξανόταν, λόγω του αυξημένου σχηματισμού συμπλόκων βαρέων μετάλλων-χλωριούχων που είχαν χαμηλή συγγένεια για την προσρόφηση (Villaescusa et al., 2004). Ερευνητές που μελέτησαν τη συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων μετάλλων σε εκβολές παρατήρησαν επίσης μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ αυξημένης αλατότητας και αυξημένης συγκέντρωσης διαλυμένων μετάλλων, ιδιαίτερα χαλκού, καδμίου και ψευδαργύρου (Wang & Liu, 2017).

Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ βαρέων μετάλλων και άλλων επιφανειών επηρεάζονται έντονα από ηλεκτροστατικές δυνάμεις, η αυξημένη ιοντική ισχύς σε ένα διάλυμα μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Με βάση τις θεωρίες που σχετίζονται με τη χημεία της επιφάνειας, ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος που επηρεάζει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, γεγονός που οδηγεί σε μειωμένη προσρόφηση βαρέων μετάλλων, καθώς αυξάνεται η ιοντική ισχύς. Για παράδειγμα, μελετήθηκε και διαπιστώθηκε ότι οι επιδράσεις της ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Cu (II), Pb (II) και Zn (II), από κομπόστ γαλακτοκομικής κοπριάς και αναφέρθηκε ότι η συνολική αφαίρεση βαρέων μετάλλων μειώθηκε καθώς η ιοντική ισχύς αυξήθηκε (Zhang, 2011).

Ωστόσο, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αυξάνεται με την ιοντική ισχύ. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση των As (III) και Ni (II) αυξήθηκε κατά περίπου 25%, καθώς η ιοντική ισχύς του διαλύματος αυξήθηκε από 0,01 σε 1,00 M

Cl_2, λόγω της εμπλοκής επιφανειακής συμπλοκοποίησης της εσωτερικής σφαίρας (Yang et al., 2016). Επιπλέον, μια μελέτη σχετικά με την προσρόφηση Co (II) και Cu (II) σε σωματίδια κελύφους καβουριών έδειξε αυξημένη απομάκρυνση 2-5% όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος αυξήθηκε με την προσθήκη ανταγωνιστικών ιόντων, όπως Na^+ και K^+ (Vijayaraghavan et al., 2006).

2.3.6. Η επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης

Η φυσική οργανική ύλη (Natural Organic Matter, NOM) συνήθως αποτελείται από χουμικά και φουλβικά οξέα που προέρχονται από την αποσύνθεση της φυτικής και ζωικής ύλης. Το NOM είναι μια σύνθετη σειρά οργανικών οξέων και αντιδρά ιδιαίτερα με βαρέα μέταλλα. Μπορεί να υπάρξουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ NOM και βαρέων μετάλλων, οι οποίες μπορούν να αλλάξουν την αντιδραστικότητα των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και να επηρεάσουν την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητά τους (Merdy et al., 2006). Ο συγκεκριμένος αντίκτυπος του NOM στα βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι δύσκολο να εξακριβωθεί, κυρίως λόγω της ευρείας σειράς πρόσθετων παραγόντων που συμβάλλουν στον τρόπο με τον οποίο το NOM επηρεάζει τα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του pH, της υγρασίας του συγκεκριμένου NOM και της κατάστασης οξείδωσης του βαρύ μετάλλου (Kumpiene et al., 2008). Σε πολλές περιπτώσεις, η όξινη φύση του NOM επιτρέπει να αλληλεπιδράει με βαρέα μέταλλα μέσω διαφόρων μηχανισμών, συμπεριλαμβανομένης της ανταλλαγής ιόντων, της χηλίωσης και της επιφανειακής προσρόφησης (Reuter & Perdue, 1977).

Για παράδειγμα, βρέθηκε ότι το αρσενικό σχηματίζει σύμπλοκα, τόσο με χουμικό, όσο και με φουλβικό οξύ, τα οποία μπορεί να συμβάλλουν στην αυξημένη ακινητοποίηση του αρσενικού (Wang & Mulligan, 2006). Μέταλλα, όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, σχηματίζουν επίσης σύμπλοκα με το NOM (Wang & Liu, 2017). Σε σχετική έρευνα αναφέρεται ότι η παρουσία οργανικής ύλης ενισχύει ελαφρώς την απομάκρυνση των Cd (II), Pb (II) και Zn (II) από κελύφη μαλακίων (Du et al., 2011). Επιπλέον, η έρευνα έχει δείξει ότι η παρουσία NOM μπορεί να ανάγει το χρώμιο από την τοξική του μορφή, Cr (VI), στη λιγότερο επιβλαβή, πιο σταθερή μορφή του, Cr (III). Ωστόσο, το NOM μπορεί να ανάγει το αρσενικό από τη λιγότερο τοξική του μορφή, As (V), στην πιο τοξική και κινητή μορφή του, As (III) (Kumpiene et al., 2008). Αυτές οι μελέτες καταδεικνύουν ότι το NOM μπορεί συχνά να επηρεάσει απρόβλεπτα την αφαίρεση βαρέων μετάλλων και να περιπλέξει τον εντοπισμό των κυρίαρχων μηχανισμών που σχετίζονται με την αφαίρεση βαρέων μετάλλων.

2.4. Τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητας

Ο όρος «περιορισμός της τοξικότητας» αναφέρεται κατά κύριο λόγο στην αναγωγή του τοξικού εξασθενούς χρωμίου σε αδρανές τρισθενές χρώμιο. Η αναγωγή επιτυγχάνεται με τη διαμόρφωση των κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών αλλά και τη χρήση βιομάζας, χημικών, κ.ά.

2.4.1. Φυτοαποκατάσταση

Η φυτοαποκατάσταση αποτελεί μια πολυπαραγοντική μέθοδο, κατά την οποία το χρώμιο απορροφάται από τα φυτά και ταυτόχρονα μετατρέπεται σε εξασθενές, μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του. Κατά καιρούς έχει γίνει εργαστηριακή μελέτη, αλλά και εφαρμογή τεχνικών, όπως η φυτοσυσσώρευση (phytoaccumulation), η φυτοεξαγωγή (phytoextraction), η φυτοσταθεροποίηση (phytostabilization) και η ριζοδιήθηση (rhizofiltration), σε πιλοτικές μονάδες (USEPA, 1997).

Η τεχνική της φυτοσυσσώρευσης είναι η πιο γνωστή από τις τεχνικές φυτοαποκατάστασης για το εξασθενές χρώμιο. Στα πλαίσια αυτής της τεχνικής το έδαφος προσλαμβάνει το χρώμιο από και μεταφέρεται στις ρίζες και τα υπόλοιπα μέρη του φυτού, που βρίσκονται πάνω από το έδαφος. Σε ορισμένα φυτά δύναται να συσσωρευθούν υψηλές συγκεντρώσεις ενός μετάλλου. Τέτοιο παράδειγμα είναι το φυτό Leptospermum scoparium, το οποίο έχει βρεθεί ότι περιλαμβάνει διαλυτό τρισθενές χρώμιο σε μορφή ιόντος $Cr(Cr_2O_4)_3^{3-}$ (Guertin et al., 2005).

Σύμφωνα με την τεχνική της φυτοσταθεροποίησης τα τοξικά μέταλλα ακινητοποιούνται στη ζώνη του ριζικού συστήματος και περιορίζεται η διασπορά τους. Για να επιτευχθεί αυτό, χρησιμοποιούνται ειδικά φυτικά είδη, μέσω των οποίων οι ρύποι ακινητοποιούνται στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης στις ρίζες, προσρόφησης στις ρίζες και συμπλοκοποίησης και αναγωγής μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Η συγκεκριμένη τεχνική αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα όταν οι συγκεντρώσεις ρύπανσης είναι χαμηλές ή όταν οι περιοχές ρύπανσης είναι εκτεταμένες, καθώς τότε οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πιο ακριβείς. Η αποτελεσματικότητα της φυτοσταθεροποίησης ερευνάται ακόμα και για αυτό δε διατίθενται στο εμπόριο συγκεκριμένες ποικιλίες φυτών για την αντιμετώπιση του χρωμίου, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος ή ο ψευδάργυρος.

Η ριζοδιήθηση αποτελεί την προσρόφηση (ή κατακρήμνιση) πάνω στο ριζικό σύστημα, ή την απορρόφηση από αυτό των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Το μέταλλο παραμένει πάνω ή μέσα στη ρίζα ή απορρίπτεται και μεταφέρεται σε συγκεκριμένα μέρη του φυτού. Αυτό, βέβαια, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά, όπως ο υάκινθος (Eichhornia crassipes), μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg/g ξηρής μάζας, ενώ και το Herniaria hirusta αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά, όπως το κουνουπίδι και το λάχανο, έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (136 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6-2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes et al., 2001).

Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης απαιτούν ακόμα αρκετή έρευνα, ενώ οι μηχανισμοί σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν ακόμα δεν είναι πλήρως ξεκαθαρισμένοι. Συμβαίνει συχνά η μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή ρύπανσης να μη γίνεται με απόλυτη επιτυχία, γεγονός που αποτελεί ίσως τροχοπέδη. Ωστόσο, αυτό δε λειτουργεί αποθαρρυντικά.

2.4.2. Χημική αναγωγή

Κατά τη χημική αναγωγή γίνεται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, ώστε να διευκολύνται η καθίζηση καθώς αυξάνεται το pH. Επομένως, το εξασθενές χρώμιο μετατρέπεται σε τρισθενές και έπειτα καθιζάνει. Η αναγωγή πραγματοποιείται με την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων, όπως το υδρόθειο, $Na_2S_2O_4$, $NaHSO_3$, $CaHSO_3$, $FeSO_4$, CaS_5, Fe(II), Fe(0) ή $SnCl_2$. Η τιμή του pH προσαρμόζεται με την προσθήκη οξέος. Όταν η αντίδραση της αναγωγής ολοκληρωθεί, προστίθεται αλκάλιο, όπως ο ασβέστης, για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου.

Η απευθείας χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται άμεσα από τις επικρατούσες συνθήκες, όπως είναι οι φυσικοχημικές συνθήκες, το pH, η αλκαλικότητα, το βάθος του νερού, η διαπερατότητα και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό και το έδαφος. Με τη χρήση των δεδομένων της εκάστοτε περιοχής συνίσταται η προσομοίωση σε πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας και αν τα αποτελέσματα είναι επιτυχή, γίνεται εφαρμογή της τεχνικής (Guertin et al., 2005).

2.5. Μέθοδοι τροποποίησης της βιομάζας

Η βιομάζα είναι μια φυσική, άφθονη, με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας για την παραγωγή βιοκαυσίμων και πολύτιμων χημικών ουσιών. Ο όρος λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει απόβλητα φυτά ή ξύλα. Τα κύρια συστατικά των λιγνοκυτταρινών είναι πολυμερή κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης που δημιουργούν μία δομή με σύμπλεγμα από κυτταρικά τοιχώματα της βιομάζας. Εκτός από τα κύρια συστατικά, η λιγνοκυτταρίνη αποτελείται από άλλες δευτερεύοντες οργανικές ενώσεις, όπως πρωτεΐνες ή ανόργανη ύλη όπως νερό, πυριτικά, θειικά, ανθρακικά, και νιτρικά, τα οποία δε συμμετέχουν έντονα στο σχηματισμό της δομής του υλικού.

Η κυτταρίνη αποτελεί τον πυρήνα των κυτταρικών τοιχωμάτων και είναι υπεύθυνη για την ακαμψία. Οι ημικυτταρίνες δρουν ως δομικές και εφεδρικές ουσίες του φυτού. Τέλος, η λιγνίνη είναι υπεύθυνη για τη σταθεροποίηση και αποτροπή βλάβης της δομής του κυττάρου και για την ανθεκτικότητα του κυτταρικού τοιχώματος. Επιπλέον, είναι επίσης ένας φορέας νερού, θρεπτικών ουσιών και μεταβολιτών. Έτσι, αυτά τα πολυμερή παίζουν βιολογικά σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και την ανάπτυξη των φυτών.

Από χημική άποψη, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι ένας άμεσα διαθέσιμος φορέας ενέργειας και διαφόρων πολύτιμων χημικών ουσιών. Η σύνθεση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας εξαρτάται από την προέλευση, την πηγή, την καλλιέργεια και την τεχνική συγκομιδής. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη στα ξύλα είναι υψηλότερη από τα φύλλα, ενώ τα φύλλα περιέχουν περισσότερη ημικυτταρίνη.

Η προεπεξεργασία είναι ζωτικής σημασίας για την προετοιμασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την περαιτέρω μεταποίησή της σε χημικές ουσίες προστιθέμενης αξίας. Αυτό είναι ένα απαραίτητο βήμα για την αποδυνάμωση της δομής καθιστώντας την κυτταρίνη, τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη πιο προσιτή για ένζυμα ή χημικές ουσίες. Επιπλέον, διευκολύνει την περαιτέρω

επεξεργασία της βιομάζας με αποτελεσματική αφαίρεση λιγνίνης, αποδόμηση ημικυτταρίνης, μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και αύξηση του πορώδους της επιφάνειας.

Η προεπεξεργασία θεωρείται ως το πιο ακριβό βήμα σε ολόκληρη τη διεργασία επεξεργασίας της βιομάζας. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να καταβληθούν οι απαραίτητες προσπάθειες για τη μείωση του λειτουργικού κόστους, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα και εντείνοντας την πιθανή ανάκτηση του καθενός συστατικού της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Οι βασικοί παράγοντες για την προεπεξεργασία βιομάζας που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι: (1) δυνατότητα επεξεργασίας πρώτων υλών σε μεγάλη κλίμακα, (2) επίτευξη υψηλών αποδόσεων ανεξάρτητα από τον τύπο και την προέλευση της βιομάζας, (3) ελαχιστοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων και των τοξικών ενώσεων, (4) συμβατότητα της προεπεξεργασίας με την περαιτέρω επεξεργασία, (5) αποτελεσματική ανάκτηση της λιγνίνης και (6) μείωση του κόστους εξοπλισμού και των ενεργειακών απαιτήσεων.

Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: φυσική, χημική ή φυσικοχημική. Η φυσική προεργασία περιλαμβάνει την αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης που προκαλεί αλλαγές στη δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και μειώνει την αντίσταση αυτών των υλικών στην αποσύνθεση των συστατικών τους (biomass recalcitrance). Η χημική επεξεργασία χαρακτηρίζεται από τη χρήση οργανικών ή ανόργανων ενώσεων, οι οποίες μέσω αλληλεπίδρασης με τους δεσμούς των πολυμερών λιγνίνης, ημικυτταρίνης και κυτταρίνης, οδηγούν σε καταστροφή της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Καθεμία από αυτές τις μεθόδους, χημικές ή φυσικές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά χωριστά, αλλά ο συνδυασμός τους μπορεί να αυξήσει την απόδοση των επιθυμητών προϊόντων (Jedrzejczyk et al., 2019).

2.5.1. Φυσική προεπεξεργασία

Γενικά, η φυσική προεπεξεργασία είναι υπεύθυνη για τις αλλαγές στην ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το δείκτη κρυσταλλικότητας ή το βαθμό πολυμερισμού της βιομάζας. Κατά τη φυσική προεπεξεργασία αποφεύγεται η χρήση χημικών ουσιών, μειώνοντας έτσι τη δημιουργία αποβλήτων και αναστολέων για τις επόμενες αντιδράσεις. Μηχανική επεξεργασία (Mechanical Pretreatment), επεξεργασία με μικροκύματα (Microwave Pretreatment) ή υπέρηχο (Ultrasound Pretreatment) είναι οι πιο συνηθισμένες τεχνικές που διεξάγονται για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας στην επεξεργασία βιομάζας (Jedrzejczyk et al., 2019).

2.5.1.1. Μηχανική προεπεξεργασία

Τα πλεονεκτήματα της μηχανικής προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι: μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της φαινόμενης πυκνότητας και μείωση της ποσότητας των χημικών αποβλήτων. Η μεγαλύτερη φαινόμενη πυκνότητα βοηθά στο χειρισμό βιομάζας μετά τη συγκομιδή, την αποθήκευση και τη μεταφορά. Τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους, καθώς και αύξηση της ειδικής επιφάνειας βοηθούν στη χημική ή φυσική επεξεργασία

λόγω: (1) ανάπτυξης μιας οριακής φάσης μεταξύ του λιγνοκυτταρινούχου υλικού και των χημικών, και (2) εξάλειψης των περιορισμών μεταφοράς θερμότητας. Το κύριο μειονέκτημα της μηχανικής προεπεξεργασίας είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, η οποία συμβάλλει στο υψηλό κόστος επεξεργασίας τέτοιων υλικών. Έτσι, η γνώση για τις μηχανικές ιδιότητες της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης είναι απαραίτητη για τη βέλτιστη επιλογή μεθόδου και εξοπλισμού που απαιτούνται για τη μηχανική επεξεργασία της βιομάζας. Αυτό θα έπρεπε να εξασφαλίσει την κατάλληλη ισορροπία μεταξύ του κόστους και της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας.

Η μηχανική προεπεξεργασία της βιομάζας μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους αλλά οι πιο συνηθισμένες είναι η άλεση (milling), το πλέγμα (gridding), ο θρυμματισμός (chipping) ή η εξώθηση (extrusion) (Naimi και Sokhansanj, 2018).

2.5.1.2. Προεπεξεργασία με μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής, μη ιονίζουσας ακτινοβολίας, με συχνότητα μεταξύ υπέρυθρων και ραδιοκυμάτων. Η ακτινοβολία μικροκυμάτων, που απορροφάται από την ύλη, έχει την κατάλληλη ενέργεια για να διεγείρει τη δόνηση των μορίων αλλά η ενέργειά της είναι πολύ χαμηλή για να σπάσει χημικούς δεσμούς. Το ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων μεταφέρει την ενέργειά τους στα μόρια, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή θερμικής ενέργειας. Τα κύρια πλεονεκτήματα της θέρμανσης με μικροκύματα έναντι της συμβατικής θέρμανσης είναι η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, οι μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης και η αποφυγή επαφής με την πρώτη ύλη. Από την άλλη, ο παρατεταμένος χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα αυξάνει την αποδόμηση των πολυσακχαριτών (Bhutto et al., 2017).

2.5.1.3. Προεπεξεργασία με υπερήχους

Η προεπεξεργασία με υπερήχους, ως πράσινη τεχνολογία, παίζει θετικό ρόλο στην αποτελεσματική παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας ή βιοκαυσίμων με αποτελεσματική αποσύνθεση των ανθεκτικών λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Τα κύρια πλεονεκτήματα της προεπεξεργασίας με υπερήχους είναι ο μικρότερος χρόνος επεξεργασίας, η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας και τέλος η χαμηλότερη ποσότητα χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά την περαιτέρω αξιοποίηση. Επιπλέον, υπάρχει δυνατότητα συνδυασμού με άλλες τεχνολογίες. Ωστόσο, η επίδραση της επεξεργασίας με υπερήχους διαφέρει ανάλογα με τον τύπο των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Chatel, 2018).

2.5.2. Χημική προεπεξεργασία

Αυτός ο τύπος προεπεξεργασίας χρησιμοποιεί χημικές αντιδράσεις για να αλλάξει την ανθεκτική δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι βασίζονται στην εφαρμογή επεξεργασίας με οξέα, αλκάλια, ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, ILs), οξειδωτικούς παράγοντες ή οργανοδιαλύτες. Ανάλογα με τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά τη

διάρκεια της επεξεργασίας, μπορεί να προκύψουν διάφοροι μηχανισμοί αποσύνθεσης της βιομάζας (Jedrzejczyk et al., 2019).

2.5.2.1. Όξινη χημική επξεργασία

Η προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινών με οξέα, όπως HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους διαλυτοποίησης των ημικυτταρινών, καθιστώντας την κυτταρίνη πιο προσιτή. Οι κύριες αντιδράσεις κατά την όξινη επεξεργασία είναι η υδρόλυση της ημικυτταρίνης και η συμπύκνωση και καθίζηση της διαλυτοποιημένης λιγνίνης.

Τα κύρια μειονεκτήματα της όξινης προεπεξεργασίας είναι το διαβρωτικό περιβάλλον των αντιδράσεων και πιθανός σχηματισμός αναστολέων περαιτέρω επεξεργασίας, όπως η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και το οξικό οξύ.

Η επεξεργασία με ισχυρό οξύ επιτρέπει την επίτευξη υψηλών αποδόσεων ζάχαρης σε ήπιες θερμοκρασίες κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης. Αν και η υδρόλυση με ισχυρό οξύ είναι πολύ αποτελεσματική ανεξάρτητα από την πηγή τροφοδοσίας, το μέσο αντίδρασης είναι εξαιρετικά τοξικό και διαβρωτικό, γεγονός που απαιτεί το σχεδιασμό ανθεκτικών και στιβαρών αντιδραστήρων. Αυτό επηρεάζει το κόστος επεξεργασίας της βιομάζας. Η λύση που μειώνει το κόστος, ενώ διατηρείται η υψηλή απόδοση της διεργασίας είναι η εφαρμογή των αραιωμένων οξέων. Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με αραιωμένο οξύ είναι οι υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης κατά την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης και ο περιορισμένος σχηματισμός των αναστολέων (Bhutto et al., 2017).

2.5.2.2. Επεξεργασία με αλκάλια

Η απομάκρυνση της λιγνίνης από τη δομή της βιομάζας είναι ο πιο σημαντικός στόχος κατά την αρχική επεξεργασία της βιομάζας με αλκάλια, που οδηγεί σε βελτίωση της αντιδραστικότητας των υπόλοιπων πολυσακχαριτών.

Η αποσύνθεση των πολυσακχαριτών, που μπορεί να συμβεί, προκαλείται κυρίως από μηχανισμούς αλκαλικής υδρόλυσης που περιλαμβάνουν διαμοριακή σαπωνοποίηση εστερικών δεσμών σε σύμπλοκο πολυμερών βιομάζας. Μερικές βάσεις, όπως NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ ή άνυδρη αμμωνία χρησιμοποιούνται ευρέως σε αλκαλική προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αλκαλικής προεπεξεργασία της βιομάζας αυξάνουν την εσωτερική της επιφάνεια και μειώνουν, τόσο την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, όσο και το βαθμό πολυμερισμού της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη πρόσβαση στη δομή της βιομάζας για βακτήρια και ένζυμα.

Η προεπεξεργασία της βιομάζας με τη χρήση βάσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου και η απόδοσή της εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Η προεπεξεργασία είναι πιο αποτελεσματική για λιγνοκυτταρινούχα υλικά που χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Τα κύρια πλεονεκτήματα της εφαρμογής της αλκαλικής επεξεργασίας είναι η χρήση φθηνών χημικών, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, η αποτελεσματική αφαίρεση λιγνίνης και ξυλάνης

και η δυνατότητα κλασματοποίησης της βιομάζας. Το κύριο μειονέκτημα είναι ο μεγάλος χρόνος επεξεργασίας και οι δυσκολίες στην εξουδετέρωση του μίγματος μετά την επεξεργασία (Bhutto et al., 2017).

2.5.2.3. Επεξεργασία με οργανικούς διαλύτες

Η επεξεργασία με οργανικούς διαλύτες είναι μια μέθοδος προεπεξεργασίας βιομάζας που χρησιμοποιεί διάφορους οργανικούς ή υδατικά μείγματα οργανικών διαλυτών για τη διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης και την εκχύλιση της λιγνίνης. Οργανικοί διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, αιθυλενογλυκόλη, τριαιθυλενογλυκόλη και η τετραϋδροφουρφουρυλική αλκοόλη είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι σε αυτήν τη διαδικασία, ενώ οργανικά οξέα όπως το οξαλικό, το σαλικυλικό και το ακετυλοσαλικυλικό οξύ είναι καταλύτες στη διεργασία οργανοδιαλυτοποίησης.

Η χρήση αλκοολών οδηγεί σε υδρόλυση των εσωτερικών δεσμών της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, καθώς και υδρόλυση των αιθερικών και εστερικών διαπολυμερικών δεσμών μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση της λιγνίνης και τη σχεδόν πλήρη διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης. Η παρουσία οργανικών οξέων στη διεργασία οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων υδρογόνου, τα οποία διευκολύνουν την απολιγνινοποίηση της βιομάζας και τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης. Η βέλτιστη θερμοκρασία είναι στην περιοχή των 100-250 ^{o}C και εξαρτάται από τον τύπο της βιομάζας. Ωστόσο, η χρήση ενός καταλύτη (συμπεριλαμβανομένων των ανόργανων και οργανικών οξέων) επιτρέπει στη διεργασία να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η προσθήκη ενός ανόργανου οξέος στο μίγμα της αντίδρασης προκαλεί υδρόλυση της ημικυτταρίνης, η οποία αυξάνει σημαντικά τη διαθεσιμότητα της κυτταρίνης για περαιτέρω διεργασίες. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συχνά αναστολείς των περαιτέρω αντιδράσεων της ζύμωσης ή της ενζυμικής υδρόλυσης, έτσι πρέπει να αφαιρεθούν μετά τη διεργασία προεπεξεργασίας.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η υψηλή απόδοση, οι ήπιες συνθήκες, η εύκολη ανάκτηση διαλύτη και η δυνατότητα ανακύκλωσής του, η σχετικά υψηλή καθαρότητα κλασμάτων βιομάζας και η δυνατότητα διαχωρισμού τους. Επιπλέον, δεν απαιτείται αρχική μηχανική προεπεξεργασία. Τα μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος των διαλυτών και ανάκτησής τους, αλλά και το κόστος που σχετίζεται με τις ειδικές απαιτήσεις του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού λόγω της χρήσης πτητικών διαλυτών (Bhutto et al., 2017).

2.5.2.4. Επεξεργασία με ιονικά υγρά

Υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εφαρμογή των IL στην προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Τα IL διαθέτουν μια ετερογενή δομή που αποτελείται από ανόργανα ανιόντα και οργανικά κατιόντα, έχουν υψηλές πολικότητες, υψηλή θερμική σταθερότητα, αμελητέα τάση ατμών και σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχουν με τη μορφή λιωμένων αλάτων. Η φύση και οι ιδιότητες των IL εξαρτώνται από τη χημική τους δομή. Έτσι, οι ιδιότητές τους ως διαλύτες για την προεπεξεργασία βιομάζας μπορούν να τροποποιηθούν με κατάλληλο σχεδιασμό δομής και

μέθοδο προετοιμασίας. Ο ρόλος των IL βασίζεται στην αρχική τους διόγκωση και περαιτέρω διαλυτοποίηση της κυτταρίνης και της λιγνίνης.
Το κύριο πλεονέκτημα της προεπεξεργασίας με τα IL είναι η υψηλή απόδοση διαλυτοποίησης των συστατικών της βιομάζας. Όμως, το υψηλό κόστος τους καθιστά τη διεργασία μη ανταγωνιστική.
Τα IL χρησιμοποιούνται όχι μόνο για προεπεξεργασία, αλλά και ως καταλύτες για την άμεση σύνθεση χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας (Xu et al., 2018).

2.5.2.5. Επεξεργασία με οξειδωτικούς παράγοντες

Η οξειδωτική προεπεξεργασία βασίζεται στην επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξειδωτικά μέσα όπως το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οξυγόνο ή ο αέρας. Οι διεργασίες αφορούν κυρίως την απομάκρυνση της λιγνίνης από τη δομή της βιομάζας και την αύξηση της προσβασιμότητας της κυτταρίνης. Δυστυχώς, η οξείδωση της βιομάζας δεν είναι μια επιλεκτική διεργασία, και η απομάκρυνση της λιγνίνης συχνά συνοδεύεται από απώλεια ημικυτταρίνης και κυτταρίνης. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας απολιγνινοποίησης είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των αρωματικών δακτυλίων προς καρβοξυλικά οξέα παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα. Λόγω της υψηλής ενεργειακής απαίτησης και αντίστοιχα του υψηλού κόστους προεπεξεργασίας με παράγοντες οξείδωσης, η διεργασία δεν είναι αρκετά ανταγωνιστική για να πραγματοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας μπορεί να επηρεαστεί από το χρόνο και τη συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα (Uzuner et al., 2018).

2.5.3. Φυσικοχημική προεπεξεργασία

Αυτή η κατηγορία προεπεξεργασίας περιλαμβάνει μεθόδους που συνδυάζουν φυσικές αλλαγές και χημικές αντιδράσεις κατά την επεξεργασία. Γενικά, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα επεξεργάζεται σε υψηλή θερμοκρασία και/ή υπό πίεση με μια ανόργανη ένωση, γεγονός που οδηγεί σε διάλυση της απείθαρχης δομής της. Ως αποτέλεσμα, γίνειται κλασματοποίηση των βασικών συστατικών της βιομάζας, γεγονός που διευκολύνει την περαιτέρω επεξεργασία τους (Jedrzejczyk et al., 2019).

2.5.3.1. Μέθοδος έκρηξης ατμού

Η μέθοδος έκρηξης ατμού (Steam Explosion Method, SE) είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους φυσικοχημικής προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην επεξεργασία της βιομάζας με κορεσμένο ατμό υψηλής πίεσης, χαμηλώνεται γρήγορα, προκαλώντας την εκρηκτική αποσυμπίεση. Τυπικές συνθήκες της διεργασίας SE είναι σε θερμοκρασία 160-240 ^{o}C και πίεση 0,7-4,8 MPa. Ο σκοπός της έκρηξης του ατμού είναι η διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης και η βελτίωση της προσβασιμότητας της κυτταρίνης, ενώ αποφεύγεται ο σχηματισμός αναστολέων περαιτέρω ενζυματικών διεργασιών. Η προεπεξεργασία SE οδηγεί σε μερική υδρόλυση της ημικυτταρίνης απελευθερώνοντας οξικό οξύ. Η λιγνίνη απομακρύνεται μόνο σε περιορισμένο βαθμό, αλλά η τήξη, ο αποπολυμερισμός και οι αντιδράσεις επαναπολυμερισμού προκαλούν την ανακατανομή των ινών στην επιφάνεια. Τα κύρια

πλεονεκτήματα της μεθόδου SE είναι ο σύντομος χρόνος παραμονής, η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και η έλλειψη χρησιμοποιούμενων χημικών ουσιών, που καθιστούν τη διεργασία οικονομικά δικαιολογημένη. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα θέματα όπως η ανεπαρκής αφαίρεση λιγνίνης, η αποδόμηση της ξυλάνης σε ημικυτταρίνη και η πιθανή παραγωγή αναστολέων που επηρεάζουν την περαιτέρω επεξεργασία (Bhutto et al., 2017).

2.5.3.2. Μέθοδος έκρηξης ινών αμμωνίας

Η μεθοδολογία της διεργασίας έκρηξης ινών αμμωνίας (Ammonia Fiber Explosion Method, AFEX) είναι παρόμοια με τη μεθοδολογία της SE που περιγράφηκε προηγουμένως. Βασίζεται στην επεξεργασία της λιγνοκυτταρίνης με υγρή αμμωνία σε αυξημένη θερμοκρασία με πίεση περίπου 0,7-2,7 MPa. Οι συνθήκες της διεργασίας και η παρουσία αμμωνίας προκαλούν τη διόγκωση της βιομάζας, την αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας, την αποδόμηση της ημικυτταρίνης σε ολιγομερή σάκχαρα και την αλλαγή της δομής της λιγνίνης. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού και διευκολύνει την πεπτικότητα της πρώτης ύλης. Σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας AFEX είναι η χαμηλή απόδοση της διεργασίας και όπως στην περίπτωση της όξινης προεπεξεργασίας, επίσης επικρατεί διαβρωτικό περιβάλλον αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία απαιτεί τη χρήση κατάλληλων αντιδραστήρων (Bhutto et al., 2017).

2.5.3.3. Μέθοδος υγρού ζεστού νερού και υδροθερμικής υγροποίησης

Στις υδροθερμικές διεργασίες, για την προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας δε χρησιμοποιούνται καταλύτες ή χημικές ουσίες, χρησιμοποιείται αποκλειστικά νερό. Σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της διεργασίας, οι υδροθερμικές διεργασίες χωρίζονται σε: εκχύλιση με ζεστό νερό (Hot Water Extraction, HWE), εκχύλιση με πεπιεσμένο ζεστό νερό (Pressurised Hot Water Extraction, PHWE), προεπεξεργασία με υγρό ζεστό νερό (Liquid Hot Water, LHW), υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC) και υδροθερμική υγροποίηση (Hydrothermal Liquefaction, HTL). Η διεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία, στην οποία η θερμοκρασία βρίσκεται κάτω από το σημείο βρασμού του νερού (<100 ^{o}C), χρησιμοποιείται για την εξαγωγή μέρους των υδατοδιαλυτών συστατικών της βιομάζας, όπως η πηκτίνη και η τανίνη. Λόγω του εύρους θερμοκρασίας της διεργασίας, ο στόχος κάθε μεθόδου είναι διαφορετικός. Η μέθοδος PHWE πραγματοποιείται στην περιοχή 150-180 ^{o}C και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της ημικυτταρίνης περιεχόμενο σε δείγματα δασικών βιοδιυλιστηρίων. Στη διεργασία LHW, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία 140-230 ^{o}C είναι ελαφρώς υψηλότερη από ό, τι στην PHWE. Αυτή η διεργασία οδηγεί σε μερική διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης και μείωση της αντοχής της δομής. Με τη σειρά της, η HTC (180-250 ^{o}C) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της βιομάζας σε σύγχρονη υλικά άνθρακα με συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Κατά τη διάρκεια της HTC λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρόλυσης, αφυδάτωσης, αποκαρβοξυλίωσης, πολυμερισμού, αρωματισμού και συμπύκνωσης. Στις παραπάνω περιγραφείσες διεργασίες προεπεξεργασίας χαμηλότερης θερμοκρασίας (LHW), όπως και στην προεπεξεργασία SE, ο

παράγοντας που είναι υπεύθυνος για την αποδόμηση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού είναι το νερό σε υψηλή θερμοκρασία (ιδανικά 180-190 ^{o}C) αλλά, σε αντίθεση την SE, το νερό σε αυτή την υδροθερμική διεργασία διατηρείται σε υγρή κατάσταση λόγω της ασκούμενης πίεσης. Η προεπεξεργασία του λιγνοκυτταρινούχου υλικού μέσω υδροθερμικής διεργασίας έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και αποδόμηση της ημικυτταρίνης και την απομάκρυνση της λιγνίνης, ώστε η κυτταρίνη να είναι πιο προσιτή. Στη διεργασία LHW, η σημαντική παράμετρος είναι η αντίδραση του pH που πρέπει να διατηρείται μεταξύ 4-7. Τα πλεονεκτήματα της διεργασίας περιλαμβάνουν την έλλειψη χρήσης χημικών ουσιών και τη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, που έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλή απαιτούμενη ενέργεια. Το μειονέκτημα της διεργασίας είναι ο σχηματισμός μεγάλου αριθμού προϊόντων χαμηλής συγκέντρωσης λόγω της αραίωσης με νερό (Bhutto et al., 2017).

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα προσροφητικά υλικά, που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα, έχουν υψηλό πορώδες και είναι πλούσια σε θέσεις προσρόφησης (Yacoumi & Tien, 1994; Bhambhani et al., 1972). Η πορώδης δομή των προσροφητικών υλικών περιλαμβάνει μεγάλη επιφάνεια που οδηγεί σε μείωση του χρόνου για την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης. Τα νέα προσροφητικά υλικά με μεγάλες ειδικές επιφάνειες και ταχεία κινητική αντίδρασης είναι επιθυμητά για την εξάλειψη των ρύπων.

3.1. Η μέθοδος της προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία μεταφοράς μάζας. Χωρίζει επιλεκτικά μία από τις ρευστές φάσεις συγκεντρώνοντάς την πάνω στο προσροφητική επιφάνεια. Η φυσική προσρόφηση και η χημική προσρόφηση ταξινομούνται ως μορφές προσρόφησης. Η φυσική προσρόφηση οδηγεί σε μειωμένη εντροπία του συστήματος και ελεύθερη ενέργεια (Cooney, 1999). Η πρόσληψη του προσροφητικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του προσροφημένου υλικού. Σε σταθερή θερμοκρασία, η προσρόφηση εκφράζεται με την εξίσωση 1 (Lofrano, 2012):

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad \textbf{(Εξίσωση 1)}$$

όπου C_0 και C_t είναι η αρχική συγκέντρωση του προσρφούμενου υλικού και η συγκέντρωσή του σε χρόνο t, V είναι ο όγκος του διαλύματος, q_t είναι η ειδική προσρόφηση προσροφούμενου υλικού ανά προσροφητικό υλικό σε χρόνο t και m είναι η μάζα του προσροφούμενου υλικού.

3.2. Προσροφητικά υλικά

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα ισχυρό προσροφητικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων. Τα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν διάφορους ρύπους. Σε λειτουργία πολλαπλών σταδίων, ο ενεργός άνθρακας βρίσκει εφαρμογή για την αφαίρεση συγκεκριμένων ρύπων και την επεξεργασία της συνολικής ροής. Ο ενεργός άνθρακας, που παρασκευάζεται από διάφορες πηγές, παρουσιάζει διαφορετικές χαρακτηριστικές ιδιότητες (Bhambhani et al., 1972). Οι ιδιότητές του βελτιώνονται με χημική ή θερμική ενεργοποίηση.

3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας και του προσροφούμενου μέσου, καθώς και κάποιες ιδιότητες του υδατικού διαλύματος επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, δηλαδή της διεργασίας όπου ουσίες από υδατικά διαλύματα προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού υλικού. Αναλυτικότερα, οι παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται η προσρόφηση είναι:

3.3.1. Χαρακτηριστικά προσροφούμενης ουσίας

Το σχήμα και το μέγεθος των μορίων της προσρφούμενης ουσίας ανήκουν στις φυσικές ιδιότητες, που επηρεάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης. Η αύξηση του όγκου των σωματιδίων αυξάνει τον αριθμό των απαιτούμενων προσροφητικών θέσεων που καλύπτουν στην επιφάνεια του υλικού, μειώνοντας έτσι την προσορφητική ικανότητά του. Το μέγεθος των σωματιδίων επίσης επηρεάζει την ταχύτητα με την οποία κινούνται. Το σχήμα των μορίων μπορεί να προκαλέσει στερεοχημική παρεμπόδιση. Οι ενεργές ομάδες της ουσίας επιδρούν σημαντικά στην προσρόφηση, αφού καθορίζουν όχι μόνο τη φύση της ουσίας (όξινη, βασική ή επαμφοτερίζουσα), αλλά και την ικανότητά της να σχηματίζει δεσμούς και το είδος αυτών των δεσμών (Σαμαράς, 1995).

3.3.2. Χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού

Το μέγεθος των σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια του υλικού, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων ανήκουν στις φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού που επιδρούν σην προσρόφηση. Όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες, οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του στερεού επηρεάζουν περισσότερο τη διεργασία, καθώς είναι αυτές που σχηματίζουν δεσμούς είτε ισχυρούς είτε ασθενείς με τα μόρια της ουσίας και προκαλούν την περαιτέρω προσρόφησή της. Επίσης, σημαντικός παράγοντας των χημικών ιδιοτήτων είναι και ο βαθμός ιονισμού των ομάδων αυτών (Bailey & White, 1970).

3.3.3. Συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα

Στη διεργασία της προσρόφησης επιδρά σημαντικά η συγκέντρωση της ουσίας που μελετάται στο υδατικό διάλυμα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, αυξάνεται και η συγκέντρωση του προσροφημένου συστατικού στο στερεό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει ανταγωνισμός για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης του προσροφητικού υλικού. Συχνά η υψηλή συγκέντρωση ουσίας έχει ως αποτελέσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων αυτής πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Jjagwe et al., 2021).

3.3.4. pH του υδατικού διαλύματος

Το pH του διαλύματος επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης επηρεάζοντας τον βαθμό ιονισμού του ρύπου και την κατάσταση των χημικά ενεργών θέσεων του μέσου προσρόφησης. Το βέλτιστο pH επηρεάζεται από το σημείο μηδενικής φόρτισης (Point of Zero Charge, pH_{PZC}). Το pH_{PZC} είναι το pH στο οποίο η ενεργή επιφάνεια έχει μηδενική τιμή. Σε pH_{PZC}, υπάρχει ένα όριο φορτίου μεταξύ αρνητικών και θετικών φορτίων επιφανειακών θέσεων. Για παράδειγμα, εάν το pH_{PZC} είναι 8,5, το pH του διαλύματος <8,5, θα ευνοηθεί η προσρόφηση των ανιονικών ρύπων, ενώ αν το pH του διαλύματος είναι >8,5 θα ευνοηθεί η προσρόφηση κατιονικών ρύπων. Μια αύξηση στο pH του διαλύματος μειώνει τον αριθμό των θετικά φορτισμένων θέσεων, γεγονός που ευνοεί την προσρόφηση κατιονικών ρύπων λόγω της μείωσης των ηλεκτροστατικών απωθήσεων. Αντίθετα, έτσι θα μειωθεί η προσρόφηση ανιονικών ρύπων. Το pH του διαλύματος

επηρεάζει τα επιφανειακά φορτία και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις προσροφητικού μέσου-προσροφούμενης ουσίας. Σε περιπτώσεις όπου η ηλεκτροστατική έλξη δεν είναι ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης, το pH του διαλύματος μπορεί να μην επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης (Jjagwe et al., 2021).

3.3.5. Θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος

Όλες οι διεργασίες προσρόφησης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Η διεργασία της προσρόφησης λέγεται ότι είναι ενδόθερμη εάν η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης. Αντίθετα, η διαδικασία είναι εξώθερμη και ενθρρύνεται από την εντροπική συνεισφορά εάν η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει ελάχιστα την προσρόφηση. Μια αύξηση της ικανότητας προσρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να αποδοθεί στο φαινόμενο διόγκωσης (swelling effect) εντός της εσωτερικής δομής του προσροφούμενου μέσου, όπου ανοίγουν οι πόροι που επιτρέπουν την κινητικότητα και την προσρόφηση των ρύπων (Jjagwe et al., 2021).

3.3.6. Χρόνος επαφής

Η διεργασία της προσρόφησης περιλαμβάνει τη μεταφορά ρύπων από την υγρή φάση στο στερεό προσροφητικό μέσο. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος επαφής μεταξύ των δύο φάσεων έχει επίδραση στη μεταφορά μάζας. Καθώς ο χρόνος επαφής αυξάνεται, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης αυξάνεται επίσης έως ότου οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση του χρόνου δεν θα έχει πρόσθετη αύξηση στην προσρόφηση που υποδηλώνει την επίτευξη της ισορροπίας. Ο χρόνος ισορροπίας είναι εκείνος ο χρόνος, όπου στη γραφική παράσταση της αποτελεσματικότητας προσρόφησης έναντι του χρόνου φαίνεται ασυμπτωτική ως προς τον άξονα του χρόνου. Κατά την έναρξη της διεργασίας της προσρόφησης, υπάρχει μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια και ενεργές θέσεις προσρόφησης στο προσροφούμενο μέσο, τα οποία μειώνονται με το χρόνο. Ο βέλτιστος χρόνος επαφής εξαρτάται από μεταβλητές, όπως η μάζα του προσροφούμενου μέσου, η συγκέντρωση του ρύπου, η θερμοκρασία και οι επιφανειακές ομάδες του προσροφούμενου μέσου (Jjagwe et al., 2021).

3.3.7. Δόση προσροφούμενου μέσου και αρχική συγκέντρωση ρύπων

Μια αύξηση στη δόση του προσροφητή αυξάνει τη διαθέσιμη επιφάνεια και τις θέσεις προσρόφησης, όπου σε μικρές ποσότητες είναι επιρρεπείς σε ταχύτερο κορεσμό. Η μειωμένη απόδοση προσρόφησης μετά από μια βέλτιστη δόση προσροφητή αποδίδεται σε μείωση του αριθμού των θέσεων δέσμευσης, ενώ η μειωμένη ικανότητα προσρόφησης με αυξημένη δόση προσροφητή αποδίδεται σε αυξημένο αριθμό ελεύθερων θέσεων πρόσδεσης στην επιφάνειά του. Μια αύξηση στη συγκέντρωση του ρύπου συνήθως αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης του προσροφητή μέχρι έναν ορισμένο βαθμό αν και με μειωμένη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης. Η αυξημένη ικανότητα προσρόφησης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων θα μπορούσε να οφείλεται σε αυξημένη βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ του διαλύματος και της διεπαφής υγρού-

στερεού. Μια μείωση της αποτελεσματικότητας προσρόφησης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων θα μπορούσε να αποδοθεί στον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του μέσου (Jjagwe et al., 2021).

3.3.8. Ομάδες επιφάνειας προσροφητή

Οι επιφάνειες του προσροφητή μπορούν να καταληφθούν, τόσο από όξινες, όσο και από βασικές λειτουργικές ομάδες. Οι όξινες λειτουργικές ομάδες κατηγοριοποιούνται γενικά σε λακτόνες, φαινόλες, καρβονύλια και καρβοξυλικά και παρουσιάζουν υψηλές ικανότητες ανταλλαγής κατιονικών ιόντων και υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Από την άλλη πλευρά, οι βασικές λειτουργικές ομάδες όπως το χρωμένιο (chromene) και η πυρόνη (pyrone) εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο με υψηλές ανιονικές ανταλλακτικές ικανότητες. Ο μηχανισμός προσρόφησης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο των λειτουργικών ομάδων που είναι διαθέσιμες στην επιφάνεια του προσροφητή. Η καρβοξυλική ομάδα θεωρείται ότι είναι η πιο ζωτική στην αλληλεπίδραση με τους περισσότερους ρύπους στην επιφάνεια του προσροφητή. Ο προσροφητής με όξινες λειτουργικές ομάδες είναι το πλέον κατάλληλο για την προσρόφηση κατιονικών ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα. Η κυρίαρχη λειτουργική ομάδα μπορεί να προβλεφθεί από το pH_{PZC}, όπου τιμές μεγαλύτερες από 7 υποδεικνύουν υπεροχή βασικών ομάδων και τιμές μικρότερες από 7 υποδηλώνουν υπεροχή όξινων ομάδων. Μια υψηλότερη τιμή pH_{PZC} (>7) σχετίζεται επίσης με υψηλή επιφανειακή υδροφοβικότητα του προσροφητή. Η παρουσία και η κατανομή διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή εξετάζονται χρησιμοποιώντας τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) (Jjagwe et al., 2021).

3.4. Βιομηχανικά απόβλητα ως προσροφητικά υλικά

Οι βιομηχανίες φιλοδοξούν να γίνουν βιομηχανίες μηδενικής ρύπανσης, προσπαθούν να ελαχιστοποιήσουν τα απόβλητα ή να μετατρέψουν τα απόβλητα σε υποπροϊόντα. Τα στερεά απόβλητα προκαλούν προβλήματα διάθεσης που επιβάλλουν τη χρήση και ως εκ τούτου πιθανώς να γίνουν μια πιθανή πηγή άνθρακα για προσρόφηση. Τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα ή υποπροϊόντα, συγκεκριμένα η πτητική τέφρα από σταθμούς θερμικής ενέργειας, η κόκκινη λάσπη από εργοστάσια αλουμινίου, η σκωρία υψικαμίνου από χαλυβουργεία και βιομηχανία σιδήρου και η τάλκη από τη βιομηχανία χαρτιού δοκιμάζονται επίσης ως προσροφητικά μέσα. Τα προϊόντα της θάλασσας είναι φυσικά διαθέσιμες πηγές και βρίσκουν εφαρμογές στην επεξεργασία νερού (Cooney, 1999).

Οι βιομηχανικές δραστηριότητες παράγουν πολλά στερεά απόβλητα σε διαφορετικές αναλογίες. Μερικά από αυτά τα στερεά απόβλητα μπορεί να είναι πιθανά υποπροϊόντα. Τα στερεά απόβλητα επί του παρόντος δε βρίσκουν την κατάλληλη αξιοποίηση και έτσι απορρίπτονται. Τα στερεά απόβλητα χρειάζονται επεξεργασία και επιτρέπουν την οικονομική επεξεργασία των λυμάτων εάν χρησιμοποιηθούν ως χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά. Προσπάθειες χρήσης βιομηχανικών

απορριμμάτων ως προσροφητικών μέσων με ή χωρίς επεξεργασία αποκτούν εξέχουσα θέση. Εάν τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά, συμβάλλουν στη μείωση της ανάγκης επεξεργασίας στερεών αποβλήτων. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα, όπως η σκωρία υψικαμίνου και η πτητική τέφρα, έχουν δυνατότητα πρόσληψης μετάλλων, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 7 (Gisi et al., 2016).

Πίνακας 7: Εφαρμογή βιομηχανικών στερεών αποβλήτων για την προσρόφηση Cr(VI) (Gisi et al., 2016).

Προσροφητικό υλικό	Cr (VI), mg/g	Ισόθερμη που παρατηρήθηκε	Κινητική που παρατηρήθηκε
Πτητική τέφρα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	260	LF	-
Σκωρία υψικάμινου	7,5	LF	1ης τάξης
Τανίνες κάστανου	42	L	Κινητική 2ης τάξης
Διαυγασμένη ιλύς	26,31	LF	Κινητική 2ης τάξης, μοντέλο διάχυσης I-P
Υδροξείδιο του σιδήρου (II)	0,47	LF	-
Τανίνες μιμόζας	38	L	Κινητική 2ης τάξης
Φλοιός βελανιδιάς και ξύλο δρυός	7,51 & 4,93	LF	Κινητική 2ης τάξης
Απόβλητα βυρσοδεψίας	177-217	L	Κινητική 2ης τάξης
Απόβλητα εργοστασίου τσαγιού	54,65	LF	Κινητική 1ης τάξης
Επεξεργασμένη κόκκινη λάσπη	1,6	LF	Μοντέλο I-P

3.5. Μοντελοποίηση της προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης αντανακλά τον φυσικό και χημικό χαρακτήρα του προσροφητικού μέσου. Αναπτύσσονται μοντέλα κινητικής και ισορροπίας με βάση τα δεδομένα προσρόφησης που μπορεί να πραγματοποιήθηκαν. Η χημική κινητική και τα κινητικά μοντέλα παρέχουν πληροφορίες για τα στάδια της αντίδρασης, τις απαιτήσεις χρόνου και τη δυναμική προσρόφησης. Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) υποδεικνύει την ορθότητα της εξίσωσης που επινοήθηκε μέσω μοντελοποίησης και πειραματικών δεδομένων. Ο συντελεστής συσχέτισης υποδηλώνει την ακρίβεια του μοντέλου και των δεδομένων.

3.5.1. Κινητική της προσρόφησης

Οι κινητικές προσρόφησης ουσιαστικά υποδεικνύουν την επίδραση του χρόνου επαφής (ρυθμός προσρόφησης) στην προσρόφηση ενός δεδομένου ρύπου γνωστής συγκέντρωσης στο προσροφητικό μέσο (Naga et al., 2019; Nagalakshmi et al., 2019). Η κινητική εκφράζει τη διάχυση του προσροφούμενου υλικού στους πόρους και χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό συστημάτων αφαίρεσης ρύπων μεγάλης κλίμακας (Sajjadi et al., 2019). Η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία, τις ιδιότητες του προσροφητικού μέσου (χημεία επιφάνειας, εμβαδό επιφάνειας, μέγεθος πόρων) και την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφητικού και προσροφούμενου υλικού (Ouyang et al., 2020). Διαφορετικά κινητικά μοντέλα, όπως ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης, Elovich και μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του ρυθμού αντίδρασης για ένα σύστημα προσρόφησης σε υδατικό διάλυμα. Μεταξύ αυτών, τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης (εξίσωση 1) και ψευδο-δεύτερης τάξης (εξίσωση 2) (Kutluay et al., 2019) έχει αποδειχθεί ότι είναι τα πιο αποτελεσματικά για τα φαινόμενα προσρόφησης (Ganguly et al., 2020). Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης υποθέτει ότι η διαδικασία προσρόφησης εξαρτάται από τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων δέσμευσης για ισορροπία που επιτυγχάνεται σε χρόνο επαφής κάτω από 30 λεπτά (Beltrame et al., 2018). Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υποθέτει ότι οι ρύποι απορροφώνται τόσο από εσωτερικούς όσο και από εξωτερικούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας (Lütke et al., 2019).

3.5.1.1. Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ή αλλιώς μοντέλο Lagergen είναι ισόθερμη και εκτιμά την προσρόφηση στερεού ή υγρού σύμφωνα με την ικανότητα του στερεού (Lagergren & Vetenskapsakad, 1898; Shan, 2004). Το κινητικό μοντέλο Lagergen εκφράζεται ως:

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1 (q_e - q_t) \quad \textbf{(Εξίσωση 2)}$$

όπου q_t και q_e είναι η ικανότητα προσρόφησης τη στιγμή t και στην ισορροπία (mg/g), αντίστοιχα, k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού (min^{-1}).

Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών προκύπτει η εξίσωση:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303} t \quad \textbf{(Εξίσωση 3)}$$

όπου $\log(q_e - q_t)$ μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με κλίση k_1. Το σημείο τομής του γραφήματος $\log(q_e - q_t)$ vs. t, σε ψευδο-πρώτη τάξη $\log(q_e)$ ισούται με το σημείο τομής με τον άξονα y.

3.5.1.2. Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Η κινητική προσρόφησης για το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως:

$$\frac{d_q}{d_t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \textbf{(Εξίσωση 4)}$$

Η προσρόφηση ψευδο-δεύτερης τάξης ($g^{-1}min^{-1}$) εκφράζεται μέσω της σταθεράς k_2. Η απλοποίηση της παραπάνω εξίσωσης δίνει την παρακάτω πιο χρήσιμη μορφή:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right) = \frac{1}{q_e} + k_2\, t \quad \textbf{(Εξίσωση 5)}$$

Η γραμμική εξίσωση είναι:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \textbf{(Εξίσωση 6)}$$

Από το γράφημα $\frac{t}{q_t}$ vS. t προκύπτει η τιμή της σταθεράς k_2. Αυτό το μοντέλο εξηγεί καλύτερα την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω διαφόρων παραγόντων.

Οι παράμετροι q_e και q_t στα παραπάνω μοντέλα υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)\cdot V}{M} \quad \textbf{(Εξίσωση 7)}$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)\cdot V}{M} \quad \textbf{(Εξίσωση 8)}$$

όπου C_o είναι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου (mg/L), C_e είναι συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου (mg/L), C_t είναι η συγκέντρωση του ρύπου τη χρονική στιγμή t (mg/L), V είναι ο όγκος του διαλύματος (L), και M είναι η μάζα του προσροφητικού μέσου (g). Η προσρόφηση του ρύπου από το προσροφητικό υλικό μπορεί να αξιολογηθεί χρησιμοποιώντας την καταλληλότητα των κινητικών μοντέλων (Sajjadi et al., 2019). Αυτή η καταλληλότητα αξιολογείται χρησιμοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων των τιμών (Squared sum of errors, SSE) (εξίσωση 9) με το καλύτερο μοντέλο για το σύστημα να είναι αυτό με τις χαμηλότερες τιμές SSE. Το καλύτερο μοντέλο έχει συνήθως τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης (R^2) και $q_{e(cal)}$.

$$SSE = \sum \frac{(q_{e(expt)} - q_{e(cal)})^2}{q_{e(expt)}^2} \quad \textbf{(Εξίσωση 9)}$$

Όπου $q_{e(expt)}$ και $q_{e(cal)}$ είναι η ικανότητα προσρόφησης ρύπων (mg/g) από πειραματικά δεδομένα και από το κινητικό μοντέλο, αντίστοιχα (Naga et al., 2019).

3.5.1.3. Κινητική εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich, όπως είναι ευρέως γνωστή, προτάθηκε από τους Roginsky και Zeldovich και εφαρμόζεται σε δεδομένα χημικής διάχυσης.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta t} \quad \textbf{(Εξίσωση 10)}$$

όπου β είναι η σταθερά εκρόφησης εκφρασμένη σε g/mg, α ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης (mg/g min) και q_t η ποσότητα του αερίου που απορροφάται χημικά το χρόνο t. Τα α και β εξαρτώνται από το ποσοστό της επιφάνειας που έχει καλυφθεί. Σχετικά με την εφαρμογή της οριακής συνθήκης της δυνατότητας προσρόφησης είναι 0 στην έναρξη της προσρόφησης δηλαδή όταν t = 0, η προσρόφηση είναι q_t τη στιγμή t και τα δύο α, β είναι μεγαλύτερα από 1 (Niu et al., 2006).

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t) \quad \textbf{(Εξίσωση 11)}$$

Η εξίσωση Elovich παρουσιάζεται στο γράφημα q_t συναρτήσει του t. Μια γραμμική εξίσωση λαμβάνεται με τομή του γινομένου 1/β και αβ. Η κλίση της ευθείας είναι 1/β.

3.5.1.4. Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου γίνεται σε τέσσερα στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η κατανομή στο μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος, η διάχυση σε φιλμ κοντά στα προσροφητικά σωματίδια, η ενδοσωματιδιακή διάχυση και, τέλος, η προσρόφηση στους πόρους των σωματιδίων (Alvarado et al., 2013).

Οι Weber et al. (1963) δηλώνουν ότι η κρίσιμη παράμετρος της ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι ο περιορισμός του ρυθμού k_2. Η ποσότητα της προσρόφησης είναι μια γραμμική σχέση και σχετίζεται άμεσα με το χρόνο επαφής t, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_t = k_{id} t_{0.5}$$ **(Εξίσωση 12)**

όπου q_t είναι η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που προσροφήθηκε τη χρονική στιγμή t, t είναι ο χρόνος επαφής και k_{id} ο συντελεστής ενδομοριακής διάχυσης.

$$\log q_t = \log k_{id} + 0.5 \log t$$ **(Εξίσωση 13)**

Από το διάγραμμα του q_t συναρτήσει του t προκύπτει ευθεία γραμμή. Το θετικό σημείο τομής με τον άξονα υποδεικνύει ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι ο παράγοντας που ελέγχει την προσρόφηση. k_{id} είναι ο σταθερός όρος της γραμμικής εξίσωσης. Υψηλή τιμή k_{id} υποδηλώνει ενίσχυση του ρυθμού προσρόφησης. Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να κατανοήσουν τη σχέση μεταξύ του συντελεστής ενδοσωματιδιακής διάχυσης και της προσρόφησης.

3.5.2. Ισόθερμες της προσρόφησης

3.5.2.1. Μοντέλο ισορροπίας

Μια ισόθερμη προσρόφησης διακρίνει τα μεταλλικά ιόντα από τα προσροφητικά. Όποτε δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία. Η ισόθερμη προσρόφησης παρέχει μια σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα σε σχέση με τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων που προσροφήθηκαν.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αποκαλύπτουν την κατανομή των μορίων προσροφούμενου υλικού μεταξύ της υγρής φάσης και της στερεάς φάσης όταν η διαδικασία προσρόφησης φτάσει σε ισορροπία (Beltrame et al., 2018; Araga et al, 2017). Με άλλα λόγια, είναι διαγράμματα σχέσης ισορροπίας μεταξύ της ποσότητας του ρύπου που μένει στο διάλυμα και της ποσότητας του ρύπου που βρίσκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Οι τέσσερις πιο συνήθεις χρησιμοποιούμενες ισόθερμες για υγρά/στερεά συστήματα είναι οι Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Langmuir και Freundlich. Οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich είναι οι ευρέως χρησιμοποιούμενες στην επεξεργασία νερού (Menya et al., 2018). Η κατάλληλη ισόθερμη για την προσρόφηση του ρύπου στο προσροφητικό υλικό είναι αυτή με τη μικρότερη τιμή SSE και την υψηλότερη τιμή συντελεστή συσχέτισης (R^2) (Nagalakshmi et al., 2019).

3.5.2.2. Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir (Langmuir, 1918) εξηγεί τη δραστηριότητα προσρόφησης αερίου στην ενεργοποιημένη προσροφητική επιφάνεια. Οι υποθέσεις της ισόθερμης Langmuir είναι η ελάχιστη

μετανάστευση του προσροφητικού υλικού και η ομοιόμορφη κατανομή ενέργειας στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Το μοντέλο Langmuir εκτιμά τη μονοστρωματική προσρόφηση που συμβαίνει σε μια ομοιογενή επιφάνεια μέσω ρόφησης μεταξύ μη αλληλεπιδρώντων προσροφημένων μορίων. Η ισόθερμη προσρόφησης Langmuir αναπαρίσταται ως η εξίσωση:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$ **(Εξίσωση 14)**

όπου q_e είναι η συγκέντρωση των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων στο προσροφητικό υλικό, C_e είναι η υπολειμματική συγκέντρωση του μετάλλου, q_{max} είναι η μέγιστη πρόσληψη στον κορεσμό και b είναι ο λόγος των ρυθμών προσρόφησης/εκρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir εκφράζεται σε εξίσωση ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}}$$ **(Εξίσωση 15)** ή

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} b C_e}$$ **(Εξίσωση 16)**

3.5.2.3. Μοντέλο Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich, που προτάθηκε το 1906, είναι μια από τις παλαιότερες σχέσεις, γνωστή για την πολυστρωματική προσρόφηση μεταξύ των προσροφημένων μορίων και εξηγεί ότι η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη (Freundlich, 1907). Το ισόθερμο μοντέλο Freundlich περιορίζεται στην προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες με ομοιόμορφη κατανομή ενέργειας. Η εξίσωση Freundlich ερμηνεύει μια εκθετική μείωση της ενέργειας προσρόφησης στα κέντρα προσρόφησης σχετικά με τον κορεσμό ή την ολοκλήρωση μιας προσροφητικής δραστηριότητας. Για προσρόφηση από διαλύματα, η ισόθερμη Freundlich αντιπροσωπεύεται από την εξίσωση:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$ **(Εξίσωση 17)**

όπου C_e είναι η υπολειμματική συγκέντρωση του Cr (VI) στο διάλυμα, K_f είναι η σταθερά Freundlich (ικανότητα Freundlich), q_e είναι η ποσότητα του χρωμίου που προσροφήθηκε στην ισορροπία και n η ένταση προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich εκφράζεται ως γραμμική σχέση ως εξής:

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$ **(Εξίσωση 18)**

Οι τιμές των K_f και n προσδιορίζονται από την κλίση και το σημείο τομής στο γράφημα log q_e συναρτήσει του log C_e. Η σταθερά K_f και n επηρεάζουν θετικά την ισόθερμη προσρόφηση.

3.5.2.4. Μοντέλο Langmuir-Freundlich

Το μοντέλο Langmuir-Freundlich εξηγεί τη διεργασία προσρόφησης ως μία υποστηρικτική μέθοδο για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υγρού προσροφητικού υλικού και του στερεού προσροφητικού υλικού όταν η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι πανομοιότυπη (Aksu & Balibek, 2007). Το μοντέλο Langmuir-Freundlich γράφεται ως εξίσωση:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{q_{max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$$ **(Εξίσωση 19)**

3.5.2.5. Μοντέλο Tempkin

Ο Tempkin προσδιόρισε πειραματικά τη μείωση της θερμότητας προσρόφησης με αυξανόμενη επεξεργασία. Το μοντέλο Tempkin μετρά έμμεσες επιδράσεις του προσροφητικού υλικού/προσροφούμενου υλικού στις ισόθερμες προσρόφησης (Tempkin & Pyzhev, 1940). Η εξίσωση Tempkin σε μη γραμμική και γραμμική μορφή εκφράζεται με τις παρακάτω εξισώσεις, αντίστοιχα.

$$q_e = \frac{R_T}{b_T} \ln (A_T C_e)$$ **(Εξίσωση 20)**

$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$, όπου $B_T = (R_T/b_T)$, A_T είναι η σταθερά δέσμευσης ισορροπίας (μια συνάρτηση της υψηλότερης ενέργειας δέσμευσης), b_T είναι η σταθερά αναλογικότητας (μία λειτουργία της θερμότητας της προσρόφησης), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίου. Για σταθερή θερμοκρασία, από το γράφημα του q_e vs log (C_e) προκύπτουν οι τιμές των A_T και b_T (ισόθερμες σταθερές Tempkin).

3.5.2.6. Μοντέλο Redlich-Peterson

Η ισόθερμη Redlich-Peterson έχει τρεις μεταβλητές και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της ισορροπίας προσρόφησης σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Λόγω της ευελιξίας του, αυτό το μοντέλο είναι χρήσιμο, τόσο στα ετερογενή, όσο και τα ομοιογενή συστήματα. Το μοντέλο Redlich-Peterson εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha C_e^{bR}}$$ **(Εξίσωση 21)**

η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης είναι:

$$q_e = \ln \frac{K_R C_e}{1 + \alpha C_e^{bR}} = b_R \ln(C_e) + \ln(\alpha_R)$$ **(Εξίσωση 22)**

Το μοντέλο Redlich-Peterson έχει τον εξής περιορισμό: οι τρεις σταθερές αυτής της ισόθερμης K_R, a_R και b_R δεν μπορούν να προσδιοριστούν γραφικά (Bansal et al., 2009; Redlich & Peterson, 1959).

3.5.2.7. Μοντέλο BET

Το ισόθερμο μοντέλο των Stephen Brunauer, Paul Emmett και Edward Teller (1938) επιτρέπει την απόκλιση της ιδανικής από την πραγματική ανάλυση με βάση την κατανομή του μεγέθους των πόρων, το κλάσμα διαφυγής και την επιφάνεια. Οι βασικές παραδοχές είναι ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις στην πλευρική κατεύθυνση μεταξύ των μορίων, η προσρόφηση στο προσροφητικό υλικό συμβαίνει σε άπειρα στρώματα, το ανώτερο στρώμα βρίσκεται σε ισορροπία με τη φάση ατμού και όλες οι επιφανειακές θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια προσρόφησης για το προσροφημένο υλικό. Η ισόθερμη BET αντιπροσωπεύεται μαθηματικά από την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{q_{max} B C_e}{C_S - C_e} \left[1 + (B-1)\frac{C_S}{C_e}\right]$$ **(Εξίσωση 23)**

όπου C_S είναι η συγκέντρωση κορεσμού της διαλυμένης ουσίας και το B είναι μια μεταβλητή που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης.

3.6. Μηχανισμός της προσρόφησης

Η ικανότητα και ο μηχανισμός προσρόφησης του ρύπου εξαρτώνται από τις ιδιότητες του προσροφητικού μέσου (Tran et al., 2019). Οι ενεργές θέσεις του πορώδους του μέσου βελτιώνουν τη μεταφορά μάζας των ρύπων στους εσωτερικούς πόρους όπου αλληλεπιδρούν με το υδροξύλιο και άλλες ελεύθερες ρίζες, επιτρέποντας έτσι τη διαδικασία της προσρόφησης (Hao et al., 2021). Η προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου οφείλεται στην επιφανειακή ενέργεια που είναι ένας συνδυασμός ενός αριθμού αλληλεπιδράσεων (Ouyang et al., 2020). Η ενέργεια προσρόφησης ορίζεται από την εξίσωση:

$$E_{adsorp} = E_{pol,\ adsorbent} - (E_{pol} + E_{adsorbent})$$ **(Εξίσωση 24)**

Όπου E_{adsorp} η ενέργεια προσρόφησης, $E_{pol,\ adsorbate}$ η συνολική ενέργεια του ρύπου και του προσροφητικού μέσου σε κατάσταση ισορροπίας, E_{pol} η συνολική ενέργεια του ρύπου και $E_{adsorbent}$ η συνολική ενέργεια του προσροφητικού μέσου. Ενέργεια προσρόφησης μικρότερη από −30 kJ/mol υποδηλώνει αλληλεπίδραση φυσικής προσρόφησης, ενώ ενέργεια υψηλότερη από −50 kJ/mol υποδηλώνει αλληλεπίδραση χημικής προσρόφησης.

Η φυσική προσρόφηση συνεπάγεται ότι μόνο ασθενείς δυνάμεις αλληλεπίδρασης, όπως ιοντικές, ηλεκτροστατικές, δεσμοί υδρογόνου και διπολικές αλληλεπιδράσεις εμπλέκονται μεταξύ του προσροφούμενου υλικού και του προσροφητή (Boji et al., 2017). Η διαδικασία προσρόφησης σπάνια είναι καθαρά φυσική ή χημική, δηλαδή συνήθως εμπλέκονται φυσικοχημικοί μηχανισμοί (Alharbi et al, 2020; Ighalo et al., 2021). Τέτοιοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν σχηματισμό θετικά φορτισμένων θέσεων, διασπορά π-π, ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση δότη-δέκτη, απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, σχηματισμό ισχυρών συμπλεγμάτων επιφάνειας εσωτερικής σφαίρας, σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με γειτονικές διαλυμένες ουσίες ή ομάδα οξυγόνου του προσροφητή, δυνάμεις van der Waals. και δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση συνιστά ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης και απώθησης μεταξύ προσροφητικού και προσροφούμενου υλικού (Ouyang et al., 2020). Εάν η ηλεκτροστατική έλξη «παίζει» πρωταρχικό ρόλο στην προσρόφηση, τότε οι αλλαγές στο pH του διαλύματος επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης, διαφορετικά, παύει να συμβάλλει στην προσρόφηση (Tran et al., 2017; Salomón-Negrete et al., 2018). Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται παρουσία χημικών ομάδων δότη/δέκτη υδρογόνου, τόσο στο ρύπο, όσο και στο προσροφητικό υλικό (Ouyang et al., 2020). Η συμβολή του δεσμού υδρογόνου στην προσρόφηση μπορεί να αναγνωριστεί από τα φάσματα FT-IR στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού πριν και μετά την προσρόφηση. Μια μείωση στην κορυφή έντασης των ομάδων υδροξυλίου (–OH) και η μετατόπισή της προς υψηλότερους αριθμούς κυμάτων μετά την προσρόφηση υποδηλώνει την παρουσία δεσμού υδρογόνου (Tran et al., 2017).

Η πλήρωση πόρων συμβαίνει όταν υπάρχει μια αλληλεπίδραση μεταξύ των ρύπων που έχουν ήδη προσροφηθεί στην επιφάνεια του μέσου και εκείνων που είναι ελεύθεροι στο διάλυμα (Li et al., 2020). Εάν μια αύξηση στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου δεν εγγυάται αυξημένη ικανότητα προσρόφησης, τότε η πλήρωση πόρων είναι πιθανό να μη συμβάλλει στο μηχανισμό προσρόφησης (Sajjadi et al., 2018). Μια αξιοσημείωτη μείωση στην επιφάνεια και το συνολικό όγκο των πόρων του προσροφητικού μέσου μετά την προσρόφηση θα μπορούσε να υποδεικνύει ότι η πλήρωση των πόρων ήταν ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης (Tran et al., 2017; Nguyen et al., 2020). Η αλληλεπίδραση π-π περιγράφεται ως η αλληλεπίδραση διασποράς μέσω των αποεντοπισμένων ηλεκτρονίων των βασικών θέσεων χωρίς οξυγόνο Lewis του προσροφητικού υλικού και των ελεύθερων ηλεκτρονίων του ρύπου στους αρωματικούς δακτυλίους (Chang et al., 2020). Η συμβολή της αλληλεπίδρασης π-π στην προσρόφηση είναι εμφανής όταν υπάρχει μειωμένη ένταση στους αρωματικούς δεσμούς C=C στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και η αύξησή τους στον κυματικό αριθμό μετά την προσρόφηση (Tran et al., 2017). Εκτός από το FT-IR, άλλη προηγμένη φασματοσκοπία, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy), η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Transmission Electron Microscopy), η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy), η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy), η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction Analysis), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) μπορούν επίσης να υποδείξουν τους διαφορετικούς μηχανισμούς προσρόφησης όπως συζητήθηκαν σε διαφορετικές μελέτες (Benabid et al., 2019; Hou et al., 2020).

Ο μηχανισμός προσρόφησης μπορεί επίσης να προβλεφθεί από διάφορες προσεγγίσεις υπολογιστικής προσομοίωσης, όπως το Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), η μοριακή δυναμική (Molecular Dynamics, MD), οι υπολογισμοί Hartree-Foc (Hartee-Fock calculations, HeF) και η συναρτησιακή θεωρία ολίσθησης (Drift Functional Theory, DFT) (Hamed Mashhadzadeh et al., 2018; An et al., 2019; Kuntail et al., 2019). Αυτές οι προσομοιώσεις παρέχουν πληροφορίες για το μηχανισμό προσρόφησης σε μικροσκοπικό επίπεδο (Benabid et al., 2019) προσφέροντας έτσι επαρκή περιγραφή της κινητικής και της θερμοδυναμικής της διεργασίας προσρόφησης (Hu et al., 2020). Μεταξύ αυτών των προσεγγίσεων, το DFT θεωρείται ως μια καλή εκτίμηση του μηχανισμού προσρόφησης (Hamed Mashhadzadeh et al., 2018) επειδή παρέχει περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, ηλεκτρονίων-ιόντων και ιόντων-ιόντων, οι οποίες παραβλέπονται σε άλλες υπολογιστικές μεθόδους (Ganji et al., 2012). Οι υπολογισμοί DFT μπορούν επίσης να υποδείξουν την ενέργεια προσρόφησης, το γεωμετρικό προσανατολισμό, τις συχνότητες δόνησης, την απόσταση ισορροπίας μεταξύ του ρύπου και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου, καθώς και το μήκος των διαφορετικών δεσμών στις επιφάνειες του προσροφητικού μέσου πριν και μετά την προσρόφηση. Επιπλέον, οι μελέτες DFT υποδεικνύουν επίσης πώς η παρουσία και η αλληλεπίδραση διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια

του προσροφητικού μέσου επηρεάζουν τη διεργασία της προσρόφησης (Supong et al., 2019; Liu et al., 2020).

Για μια θεωρητική μελέτη που περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση του προσροφητικού μέσου και του προσροφούμενου ρύπου, η πιο σημαντική απαίτηση είναι να δημιουργηθεί πρώτα ένα σωστό μοντέλο για την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Supong et al., 2019). Το προσροφητικό μέσο μπορεί να δεχτεί διαφορετικά μοντέλα, όπως η ζιγκ-ζαγκ (zig-zag) και η πολυθρόνα (arm chair), με έναν αριθμό ενεργών θέσεων για σκοπούς προσρόφησης. Είναι πολύ σημαντικό να δημιουργηθεί ένα λογικό μοντέλο προκειμένου να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις του ρύπου με τις επιφάνειες του προσροφητικού μέσου (Shen et al., 2018). Το πιο σταθερό μοντέλο είναι αυτό με την υψηλότερη αρνητική ενέργεια προσρόφησης και συνήθως εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση προσρόφησης ενός υπό μελέτη ρύπου (Shen et al., 2018; Xie et al., 2021).

3.7. Παράγοντας σοβαρότητας (Severity factor)

Διάφορες διεργασίες χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση της βιομάζας, ώστε να ανακτηθούν όλα τα συστατικά της, τα οποία κυρίως είναι κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Σε όρους κινητικής, οι κύριες μεταβλητές της διεργασίας είναι ο χρόνος θέρμανσης, η θερμοκρασία και το pH. Παρόλα αυτά, η μελέτη αυτών των μεταβλητών ξεχωριστά απαιτεί έναν πολύ μεγάλο αριθμό πειραμάτων. Επομένως, η χρήση μιας εξίσωσης που λαμβάνει υπόψη της τις ανωτέρω μεταβλητές μπορεί να βοηθήσει στην πιο γρήγορη αξιολόγηση και μοντελοποίηση της διεργασίας. Σε αυτήν την περίπτωση υπεισέρχεται η έννοια του συνδυασμένου severity factor (Acidic Combined Severity Factor, ACSF).

Αρχικά, η έννοια της αραιής όξινης επεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας συζητήθηκε από τον Saeman (1945), ο οποίος τροποποίησε την κλασική εξίσωση Arrhenius και περιελάμβανε τη συγκέντρωση του οξέος ως πρόσθετη μεταβλητή της διεργασίας. Σημαντική συνεισφορά σε αυτή την ιδέα έγινε από τους Overend και Chornet (1987), Chum et al. (1990), Belkacemi et al. (1991), και Jacobsen και Wyman (2000). Η παράμετρος ACSF είναι κυρίως αποτέλεσμα ενός συνδυασμού του χρόνου θέρμανσης, της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας διατήρησης. Ως παραδείγματα λιγνοκυτταρινούχων βιομαζών στα οποία εφαρμόστηκε αυτή η προσέγγιση είναι το ξύλο (Saeman, 1945), Populus tremuloides, Betula popyrifera, μίσχοι καλαμποκιού, Stipa tenacissima (Chum et al., 1990; Belkacemi et al., 1991), καλαμπόκι (Lloyd & Wyman, 2005), ίνες κυτταρίνης (Jacquet et al., 2011), λεύκα και χλοοτάπητα (Esteghlalian et al., 1997), πευκόξυλο και αγριόχορτο (Janga et al., 2012; Hagg et al., 2012), άχυρο σίτου (Zoulikha et al., 2015) και φλοιό και άχυρο ρυζιού (Temiz et al., 2017). Αν και η χρήση της ιδέας του ACSF έχει εφαρμοστεί με επιτυχία (κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο), υιοθετούνται απλουστεύσεις ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας. Δυστυχώς, μια καλή συσχέτιση μεταξύ του επιπέδου διαλυτοποίησης της βιομάζας και της υδρόλυσης της ζάχαρης για οποιονδήποτε συνδυασμό των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται (χρόνος, θερμοκρασία και συγκέντρωση οξέος) γενικά δεν επιτυγχάνεται (Zhou et al., 2011; Belkacem et al, 1991; Lloyd & Wyman, 2005; Pedersen & Meyer, 2010). Για αυτόν το

λόγο, ορισμένοι ψευδοκινητικοί όροι περιλαμβάνονται στις εξισώσεις κινητικής προκειμένου να διευκολυνθεί η γραφική προσαρμογή υπό περιορισμένο εύρος συνθηκών (Temiz et al., 2017; Chum et al, 1990; Jacquet et al., 2011; Janga et al., 2012; Johnson et al., 1990).

3.7.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Ο severity factor (R_0) μπορεί να θεωρηθεί ως μια μεταβλητή που αντιπροσωπεύει το συνδυασμό χρόνου και θερμοκρασίας (για ένα δεδομένο καταλύτη), που σχετίζεται με την έκταση της αντίδρασης από ένα αρχικό κινητικό μοντέλο (π.χ. η εξίσωση Arrhenius). Η συμπερίληψη της συγκέντρωσης καταλύτη στο μοντέλο για μια όξινη διεργασία είναι θεμελιώδης και ονομάζεται, στην περίπτωση αυτή, ACSF (R_0').

Γενικά, οι ορισμοί που αφορούν το severity factor και προτείνονται στη βιβλιογραφία έχουν ως εξής:

$$R_0 = e^{\frac{E_\alpha (T-T_r)}{R \quad T_f^2}} t = e^{\frac{(T-T_r)}{\omega}} t \text{ (για υδροθερμική αντίδραση)} \quad \textbf{(Εξίσωση 25)}$$

$$R_0' = e^{\frac{E_\alpha (T-T_r)}{R \quad T_f^2}} [H^+] t = e^{\frac{(T-T_r)}{\omega}} [H^+] t \text{ (για όξινη επεξεργασία)} \quad \textbf{(Εξίσωση 26)}$$

Όπου R_0 είναι ο severity factor που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο, E_α είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/(mol K)), T είναι η θερμοκρασία διατήρησης της διεργασίας, T_r είναι η θερμοκρασία αναφοράς (100 ^oC) και t είναι ο χρόνος διατήρησης.

R_0' είναι είναι ο severity factor που συμπεριλαμβάνει καταλύτη οξέος, $[H^+]$ είναι η συγκέντρωση του οξεός, ω είναι μια παράμετρος που αντιπροσωπεύει μια πρώτης τάξης προσέγγιση που αφορά την εξάρτηση της θερμοκρασίας στην εξίσωση Arrhenius, συνήθως λαμβάνεται η τιμή 14,75. Μπορεί να υπολογιστεί ως εξής: $\omega = T_f^2 R/E_\alpha$, όπου T_f είναι η μέση θερμοκρασία του εύρους θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα (Chum et al, 1990).

Ο όρος $\log R_0$ χρησιμοποιείται για υδροθερμική αντίδραση χωρίς οξύ, ενώ για όξινη επεξεργασία χρησιμοποιείται ο όρος $\log R_0$':

$$\log(R_0') = \log(R_0) + \log[H^+] \text{ (για όξινη επεξεργασία)} \quad \textbf{(Εξίσωση 27)}$$

Επομένως, για την όξινη επεξεργασία, η ίδια τιμή R_0' μπορεί να λαμβάνεται με οποιονδήποτε συνδυασμό χρόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωση οξέος. Ωστόσο, διαθέσιμα στοιχεία από δημοσιευμένα άρθρα δεν παρέχουν ομοιόμορφη καμπύλη, πιθανώς λόγω του γεγονότος ότι ορισμένες υποθέσεις που αφορούν την κινητική δεν ελήφθησαν υπόψη ή ενδεχομένως να έγιναν λάθος.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο severity factor μπορεί να χρησιμοποιείται για οποιαδήποτε θερμοχημική διεργασία, όπως η υδροθερμική προεπεξεργασία (Jacquet et al., 2011; Rubio et al., 1998), organosolv (Chum et al, 1990; Johnson et al., 1990), αλκαλική (Montané et al., 1994; Pedersen et al, 2010), χημικός εμποτισμός–SO_2 (Bura et al., 2003), και η εκχύλιση υποκρίσιμου ζεστού νερού (Kim et al., 2014), δηλαδή όχι μόνο για όξινη επεξεργασία. Ωστόσο, οι τιμές των severity factors διαφέρουν, καθώς ο ρυθμός αντίδρασης αλλάζει από τη μια διεργασία στην άλλη

(Pedersen et al., 2010). Για παράδειγμα, η υδροθερμική επεξεργασία και η όξινη επεξεργασία γενικά πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (170–220 ^{o}C), ενώ η αλκαλική και η όξινη επεξεργασία διεξάγονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 110 και 150 ^{o}C λόγω του πρόσθετου καταλυτικού φαινομένου. Επιπλέον, η δομή ή ο τύπος της βιομάζας μπορεί επίσης να επηρεάσουν τη διεργασία. Μια σύγκριση μεταξύ των severity factors στη διαλυτοποίηση διαφορετικών βιομαζών είναι δυνατή μόνο εάν το σχετικό κινητικό μοντέλο έχει ρυθμιστεί επαρκώς, κάτι που δε γίνεται συχνά στη βιβλιογραφία.

3.7.2. Παραδοχές

Στην πραγματικότητα, κύριες απλουστεύσεις/παραδοχές που μπορούν να βρεθούν είναι οι εξής:

3.7.2.1. Αντίδραση πρώτης τάξης

Αρκετές έρευνες εξετάζουν μοντέλα αντίδρασης πρώτης τάξης για τη διαλυτοποίηση βιομάζας και τη συγκέντρωση οξέος (Nguyen et al., 2009; Zhou et al., 2011; Chum et al., 1990; Belkacemi et al., 1991), αλλά αυτή η υπόθεση δεν ισχύει για όλους τους τύπους βιομάζας. Τουλάχιστον για τις συγκεντρώσεις του καταλύτη, η τάξη της αντίδρασης παίρνει τιμές 1,34 (θειικό οξύ) (Saeman, 1945), 0,849 (θειικό οξύ) και 3,90 (υδροξείδιο του νατρίου) (Silverstei et al., 2007). Η χρήση μιας τάξης αντίδρασης διαφορετική από 1 μπορεί να αλλάξει σημαντικά τον υπολογισμό του severity factor. Διαφορετικά, η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών βιομαζών δεν μπορεί να γίνει.

3.7.2.2. Υπόθεση ότι το [H+] λαμβάνεται με μέτρηση pH

Ο ρόλος και η δυνατότητα εφαρμογής της τιμής του pH στις κινητικές εξισώσεις είναι ακόμα ασαφείς, ειδικά στην περίπτωση μιας ετερογενούς αντίδρασης, όπως συμβαίνει για τη διαλυτοποίηση της βιομάζας και την υδρόλυση των πολυσακχαριτών. Προκειμένου να διευκολυνθεί η αναπαράσταση της συγκέντρωσης του καταλύτη, ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν το μέτρο του pH για να αναπαραστήσουν τη συγκέντρωση οξέος του κινητικού μοντέλου (Zhou et al., 2011; Zoulikha et al., 2015; Temiz et al., 2017; Chum et al., 1990; Chen et al., 2007).

Σε ορισμένες έρευνες μελετήθηκε η επίδραση του pH, τόσο στην προεπεξεργασμένη, όσο και στην ενζυματική υδρόλυση της βιομάζας (Pedersen et al., 2010). Ακόμη και αν και αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν σημαντική επίδραση του pH στην απόδοση της αντίδρασης, υποδεικνύοντας ότι οι καλύτερες τιμές pH είναι, τόσο χαμηλές (1–3), όσο και υψηλές (10–13) σε σχέση με ενδιάμεσες τιμές (4–9) (χαρακτηριστικό των όξινων και αλκαλικών επεξεργασιών), δεν επιβεβαιώνεται ότι το pH είναι η σωστή μεταβλητή για χρήση. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι ήδη γνωστό ότι η εφαρμογή όξινων και αλκαλικών διαλυμάτων σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση της διεργασίας από την αναμενόμενη βάσει της εξίσωσης 3.

Για το λόγο αυτό, έχει θεωρηθεί ως ακατάλληλη η αριθμητική συσχέτιση του pH με το κινητικό μοντέλο. Μάλιστα κάποιες υποθέσεις σχετίζονται με το μέτρο του pH για τον υπολογισμό του severity factor, καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ του διαλύματος οξέος και της βιομάζας που

αποτελείται από πολλά κλάσματα, θα μπορούσε να αλλάξει αυτή την τιμή (Jacobsen & Wyman, 2000).

3.7.2.3. Χρήση ψευδο-παραμέτρων

Η φαινομενολογική κινητική χρησιμοποιείται ευρέως σε ετερογενή κατάλυση και είναι ένα σημαντικό βοήθημα στο σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Βασίζεται σε ορισμένες απλοποιητικές υποθέσεις, όπως οι ακόλουθες: παραμελεί το ρόλο των διακυμάνσεων, υποθέτει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση με τη θέση των αντιδρώντων στην επιφάνεια και θεωρεί το αντιδρών μίγμα ως ιδανικό διάλυμα (Temel et al., 2007). Ειδικότερα, ο severity factor είναι μια προσέγγιση για την περιγραφή της φαινομενολογικής κινητικής ενός σύνθετου αντιδρώντος συστήματος (σε αυτή την περίπτωση, ένα ετερογενές σύστημα βιομάζας) σύμφωνα με βασικές κινητικές αρχές (Montané et al., 1994).

Σε ορισμένες περιπτώσεις προτείνονται παράμετροι διόρθωσης, όπως για παράδειγμα οι ω, β, γ, δ, και λ (Chum et al., 1990; Janga et al., 2012; Montané et al., 1994). Στην πράξη, είναι χρήσιμες καθώς βοηθούν στην εφαρμογή του severity factor, ώστε να ταιριάζει αποτελεσματικά με τα πειραματικά δεδομένα, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, αλλάζουν ανάλογα τον τύπο βιομάζας και το λειτουργικό εύρος και δεν είναι σε θέση εξηγήσουν τη βασική φύση της διεργασίας.

Ένα παράδειγμα είναι η παράμετρος ω που αντιπροσωπεύει την επίδραση της θερμοκρασίας και σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης. Εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό σε συσχετίσεις των severity factors για να προσεγγίσει την εξάρτηση της εξίσωσης Arrhenius από τα πειραματική δεδομένα (Chum et al., 1990). Γενικά, αυτή η παράμετρος είναι ίση με 14,75 (υδροθερμική επεξεργασία σκληρού ξύλου, βαγάσας και φυτικών υπολειμμάτων – διαλυτοποίηση ξυλόζης) (Overend & Chornet, 1987), με όλες σχεδόν τις μετέπειτα μελέτες με λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και βιομάζα από μικροφύκη να έχουν υιοθετήσει αυτή την τιμή (Nguyen et al., 2009; Zhou et al., 2011), ακόμη και για υδρόλυση εξόζης και διαδικασίες απολιγνινοποίησης (με όξινη και αλκαλική επεξεργασία). Ωστόσο, ορισμένοι συγγραφείς προτείνουν ότι το ω μπορεί να πάρει άλλες τιμές ανάλογα με τη βιομάζα, τη διεργασία, τον καταλύτη ή το επιθυμητό προϊόν. Στην πραγματικότητα, οι τιμές μεταξύ 14,3 και 33,4 προτείνονται από τους Janga et al. (2012) (πευκόξυλο και ξύλο λεύκας-όξινη υδρόλυση), 39,4 από Montané et al. (1994) (ξύλο-αλκαλική απολιγνινοποίηση), και 10-12 (υδρόλυση ξύλου λεύκας-ημικυτταρίνης) από Chum et al. (1990).

Η προσέγγιση του severity factor πρέπει να απλοποιεί την κινητική αναπαράσταση και να προβλέπει επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα. Αν τα δεδομένα και η συνάρτηση δε συσχετίζονται με συνέπεια, αυτό σημαίνει ότι πιθανώς κάποιες κινητικές εκτιμήσεις παρερμηνεύονται με τη χρήση ψευδο-κινητικών παραμέτρων να εμποδίζουν την οπτικοποίηση των σφαλμάτων. Για το λόγο αυτό, αυτή η προσέγγιση πρέπει να αναλυθεί προσεκτικά πριν την εφαρμογή της και να χρησιμοποιείται μόνο εάν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι κλασικές κινητικές εξισώσεις.

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της απόδοσης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, που προέρχεται από πριονίδι ελάτης, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Το πριονίδι ελάτης που χρησιμοποιήθηκε λήφθηκε από τοπική εταιρεία κατασκευής επίπλων, ως κατάλληλη πηγή για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Για την επίτευξη του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος, μελετήθηκαν διάφορες συνθήκες προκατεργασίας της βιομάζας, οι οποίες συνδέονται με το χρόνο, τη θερμοκρασία και το pH. Όλες αυτές οι παράμετροι λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του συνδυασμένου severity factor (SF), σύμφωνα και με την εξίσωση υπολογισμού που αναφέρθηκε παραπάνω (εξίσωση 26).

Ως βιοπροσροφητής χρησιμοποιήθηκε πριονίδι ελάτης, αφού πρώτα επεξεργάστηκε με οργανικό διαλύτη. Διάφοροι βιοπροσροφητές ετοιμάστηκαν μέσω της προκατεργασίας του πριονιδίου ελάτης με διαιθυλενογλυκόλη και θειικό οξύ σε τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες (T_p: 160, 180, 200 και 220 ^oC) και σε δύο διαφορετικούς χρόνους ισοθερμικής υδρόλυσης (t_p: 0 και 50 min – η προθέρμανση δε συμπεριλαμβάνεται). Οι φυσικοχημικές και προσροφητικές ιδιότητες του προκατεργασμένου και ακατέργαστου πριονιδίου ελάτης αξιολογήθηκαν με ποσοτική σακχαροποίηση, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), ανάλυση επιφάνειας Brunauer–Emmet–Teller (BET) και υπολογισμό του συνδυασμένου παράγοντα σοβαρότητας. Ο πιθανός μηχανισμός προσρόφησης για το Cr(VI) διερευνήθηκε επίσης (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

Υλικά και μέθοδοι

Η περιεκτικότητα του υλικού σε υγρασία, όταν αυτό ελήφθη, ήταν 8,3% w/w. Μετά τη διαλογή, απομονώθηκε το δείγμα με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 0,2 και 1,0 mm. Η σύνθεση της πρώτης ύλης (εκφρασμένη σε % w/w επί ξηρού βάρους) ήταν ως εξής: 38,1% κυτταρίνη μετρημένη ως γλυκάνη, 17,0% ημικυτταρίνες (11,4% μετρήθηκε ως μανάνη, 4,7% μετρήθηκε ως ξυλάνη και το υπόλοιπο 0,9% μετρήθηκε ως αραβινάνη), 29,4% οξύ Klason – αδιάλυτη λιγνίνη, 0,5% τέφρα και 15,2% εκχυλίσματα και άλλα συστατικά διαλυτά σε οξύ, όπως η λιγνίνη.

Οι διαδικασίες προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) *PARR 4843* χωρητικότητας 3,75 L.

Ο χρόνος ισοθερμικής επεξεργασίας ήταν 0 και 50 λεπτά (χωρίς να συμπεριλαμβάνονται οι περίοδοι μη ισοθερμικής προθέρμανσης και ψύξης). Η αντίδραση καταλύθηκε: (i) αυτόματα (δηλαδή, καταλύθηκε από τα οργανικά οξέα που παράγονται από το ίδιο το πριονίδι ελάτης λόγω αυτοϋδρόλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας) και (ii) από 0,045 N H_2SO_4 σε αναλογία υγρού προς στερεό 10:1. Ο όγκος υγρής φάσης ήταν 1000 mL διαιθυλενογλυκόλη και 1000 mL νερό, δηλαδή 50% v/v διαιθυλενογλυκόλη – 50% v/v νερό. Η δόση του στερεού υλικού (πριονίδι ελάτης) ήταν 200 g, η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 150 rpm. Οι τιμές θερμοκρασίας ήταν 160, 180, 200 και

220°C, που επιτεύχθηκαν μετά από τιμές περιόδου προθέρμανσης 42, 50, 62 και 80 min, αντίστοιχα (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

Πειραματικά δεδομένα – Υπολογισμοί

Στους πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται τα πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν για προκατεργασία του πριονιδίου ελάτης με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό και προκατεργασία με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό/0,045 N H_2SO_4.

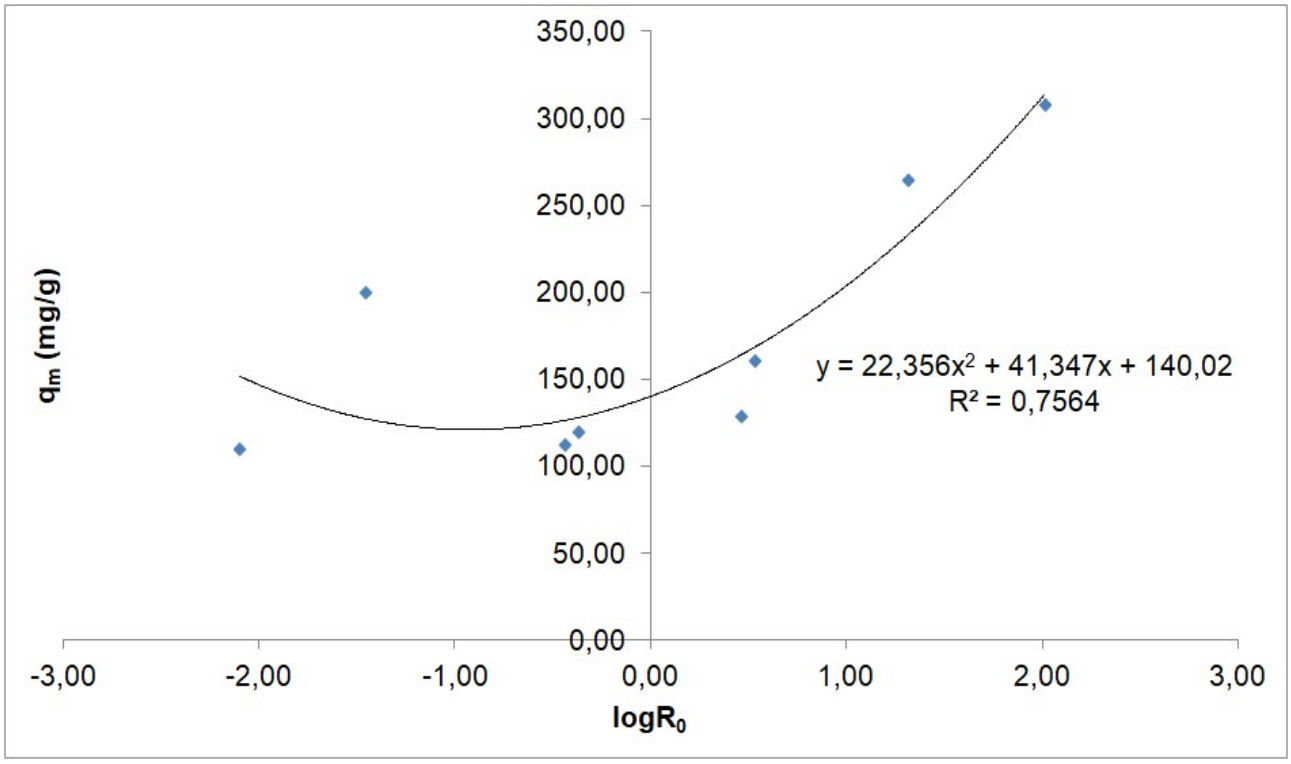
Πίνακας 8: Πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα για προκατεργασία του πριονιδίου ελάτης με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό και προκατεργασία με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό/0,045 N H_2SO_4 για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

A/A	Θερμοκρασία, T_p (°C)	Χρόνος, t_p (min)	H_2SO_4 (N)	pH	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνες (%)	Ξυλάνη (%)	Αραβινάνη (%)	Μανάνη (%)	Λιγνίνη (%)	Άλλα συστατικά (%)
1	Untreated	-	-	-	38,10	16,96	4,74	0,86	11,37	29,44	15,19
2	160	0	-	4,88	40,88	16,71	3,42	0,76	12,91	26,87	15,54
3	180	0	-	4,83	41,45	15,86	2,80	0,19	12,91	27,01	15,38
4	200	0	-	4,35	44,33	11,87	2,47	-	9,40	28,59	14,91
5	220	0	-	4,04	50,47	7,79	1,90	-	5,89	30,16	11,28
6	160	50	-	4,02	44,72	14,43	3,04	0,19	10,82	28,34	12,51
7	180	50	-	3,72	45,87	11,58	2,47	-	9,12	31,27	10,97
8	200	50	-	3,42	54,70	7,03	1,52	-	5,51	32,24	5,73
9	220	50	-	3,33	54,89	1,71	-	-	1,71	38,87	4,23
10	160	0	0,045	1,78	48,08	6,67	1,99	-	4,67	31,05	13,91
11	180	0	0,045	1,83	54,56	1,94	0,55	-	1,39	34,12	9,08
12	200	0	0,045	1,83	54,74	0,55	-	-	0,55	37,76	6,66
13	220	0	0,045	1,83	32,00	0,72	-	-	0,72	61,62	4,94
14	160	50	0,045	1,73	56,83	0,99	-	-	0,99	33,74	8,15
15	180	50	0,045	1,73	54,73	0,65	-	-	0,65	38,83	5,50
16	200	50	0,045	1,73	52,62	0,61	-	-	0,61	43,92	2,55
17	220	50	0,045	1,77	25,00	0,72	-	-	0,72	70,71	3,38

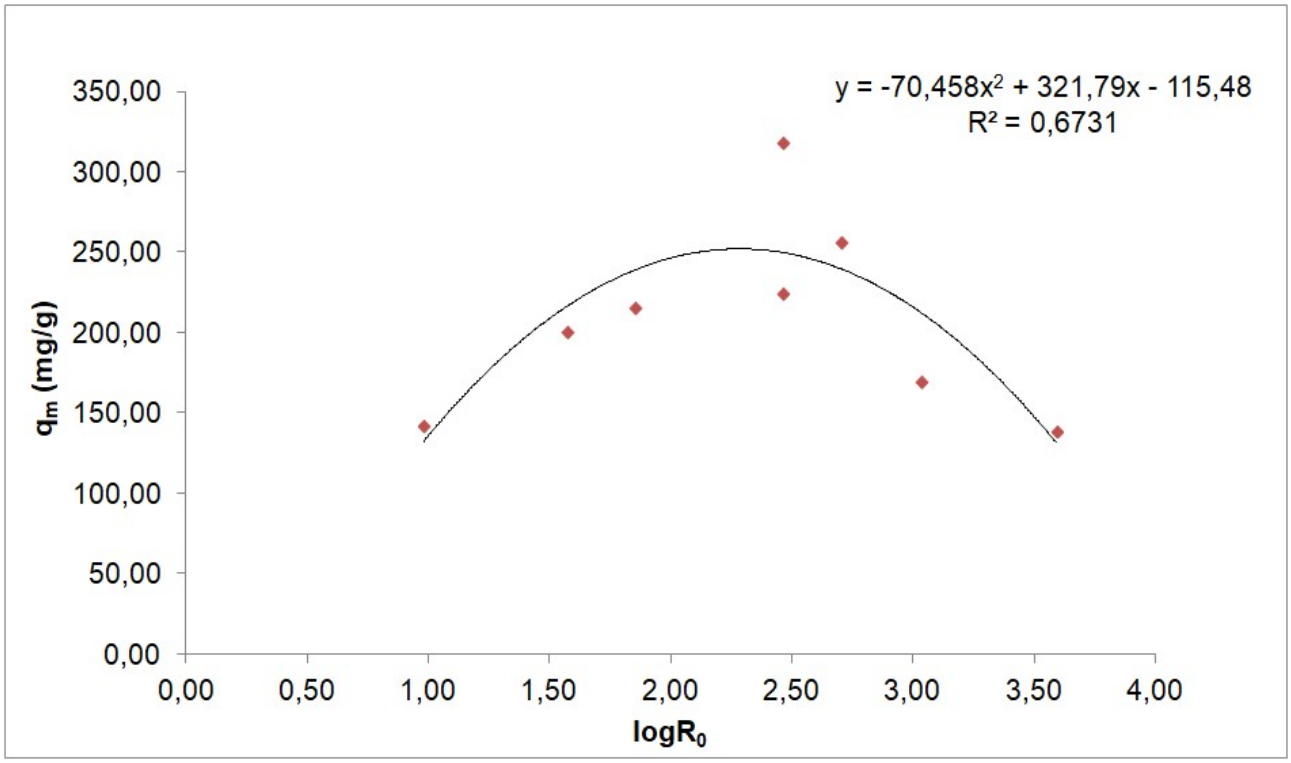
Πίνακας 9: Πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα για προκατεργασία του πριονιδίου ελάτης με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό και προκατεργασία με 50% διεθυλενογλυκόλη/50% νερό/0,045 N H2SO4 για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

No	Θερμοκρασία, T_p (^oC)	Χρόνος, t_p (min)	H_2SO_4 (N)	pH	R_0	$logR_0$	q_m (mg/g)	BET surface Area (m^2/g)
1	Untreated	-	-	-	-	-	168,45	0,703
2	160	0	-	4,88	0,00802	-2,10	110,68	0,812
3	180	0	-	4,83	0,0348	-1,46	201,19	1,567
4	200	0	-	4,35	0,426	-0,37	120,95	2,600
5	220	0	-	4,04	3,41	0,53	161,38	2,849
6	160	50	-	4,02	0,366	-0,44	113,64	2,893
7	180	50	-	3,72	2,86	0,46	129,31	2,594
8	200	50	-	3,42	20,7	1,31	265,31	2,968
9	220	50	-	3,33	103	2,01	308,51	4,078
10	160	0	0,045	1,78	9,46	0,98	142,83	0,517
11	180	0	0,045	1,83	36,8	1,57	200,95	2,323
12	200	0	0,045	1,83	139	2,46	225,20	8,613
13	220	0	0,045	1,83	499	2,70	257,18	9,392
14	160	50	0,045	1,73	71	1,85	216,42	1,248
15	180	50	0,045	1,73	288	2,46	318,31	2,026
16	200	50	0,045	1,73	1060	3,03	170,35	8,700
17	220	50	0,045	1,77	3870	3,59	139,32	11,335

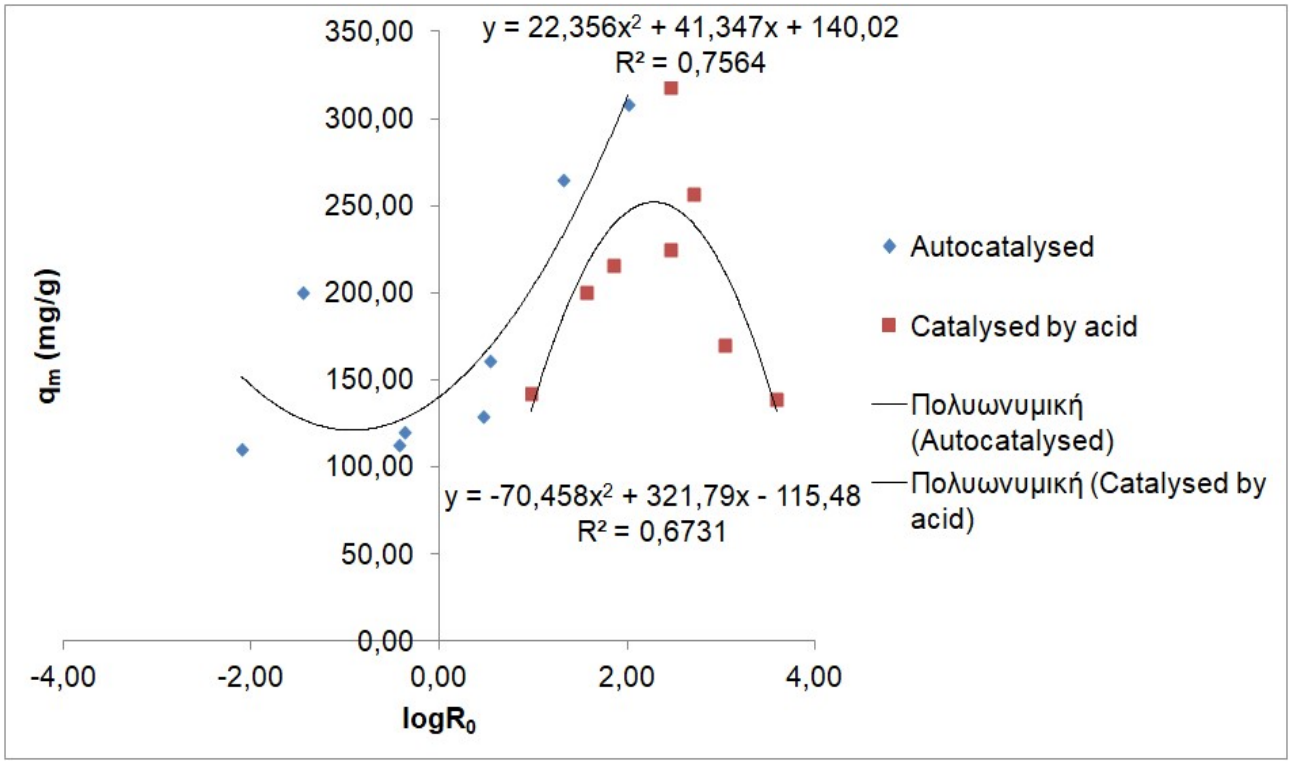
- Η παράμετρος q_m (mg/g) εκφράζει την ικανότητα προσρόφησης του προεπεξεργασμένου, με οργανικό διαλύτη, πριονιδιού ελάτης όταν επιτευχθεί ο κορεσμός σύμφωνα με την εξίσωση Langmuir (εξίσωση 14).
- Η επιφάνεια του υλικού χαρακτηρίστηκε σύμφωνα με την ανάλυση Brunauer–Emmet–Teller (BET surface area analysis).
- Ο συνδυασμένος severity factor υπολογίστηκε από την εξίσωση (εξίσωση 26).


350,00
300,00
250,00
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
-3,00
-2,00
-1,00
0,00
1,00
2,00
3,00
q_m (mg/g)
$\log R_0$
y = 22,356x² + 41,347x + 140,02
R² = 0,7564

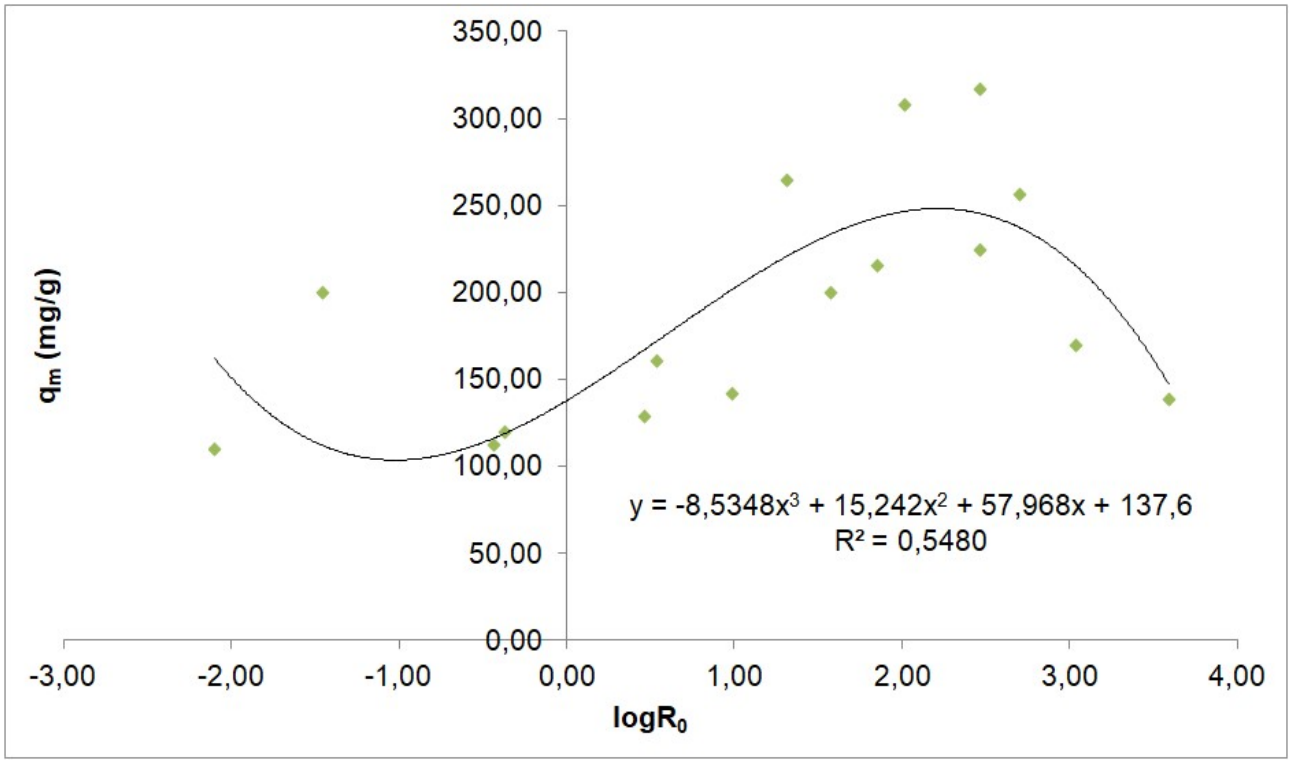
(α)


350,00
300,00
250,00
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
q_m (mg/g)
$\log R_0$
y = -70,458x² + 321,79x - 115,48
R² = 0,6731

(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 1: Η παράμετρος q_m, που προκύπτει από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα, συναρτήσει του παράγοντα σοβαρότητας για (α) αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, (β) αντίδραση καταλυόμενη από οξύ, (γ) και για τις δύο περιπτώσεις, (δ) και για τις δύο περιπτώσεις σε ενιαία καμπύλη.

Σύμφωνα με το σχήμα 1α, στην αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, η καμπύλη συσχέτισης της ικανότητας προσρόφησης με τον παράγοντα σοβαρότητας ταιριάζει σε πολυώνυμο 2ου βαθμού με συντελεστή συσχέτισης (R^2) 0,7564 και εξίσωση:

$$q_m = 22,356\ (\log R_0)^2 + 41,347\ \log R_0 + 140,02$$ **(Εξίσωση 28)**

Η κορυφή της πολυωνυμικής καμπύλης είναι ελαφρώς μετατοπισμένη στο αρνητικό τεταρτημόριο του οριζόντιου άξονα, οπότε παρατηρείται ότι η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση του SF για θετικές τιμές του SF, ενώ η ικανότητα προσρόφησης μειώνεται με την αύξηση του SF για αρνητικές τιμές του SF.

Στην αντίδραση, που καταλύεται από οξύ (σχήμα 1β), η αντίστοιχη καμπύλη συσχέτισης επίσης ταιριάζει σε πολυώνυμο 2ου βαθμού, αλλά με συντελεστή συσχέτισης 0,6731 και εξίσωση:

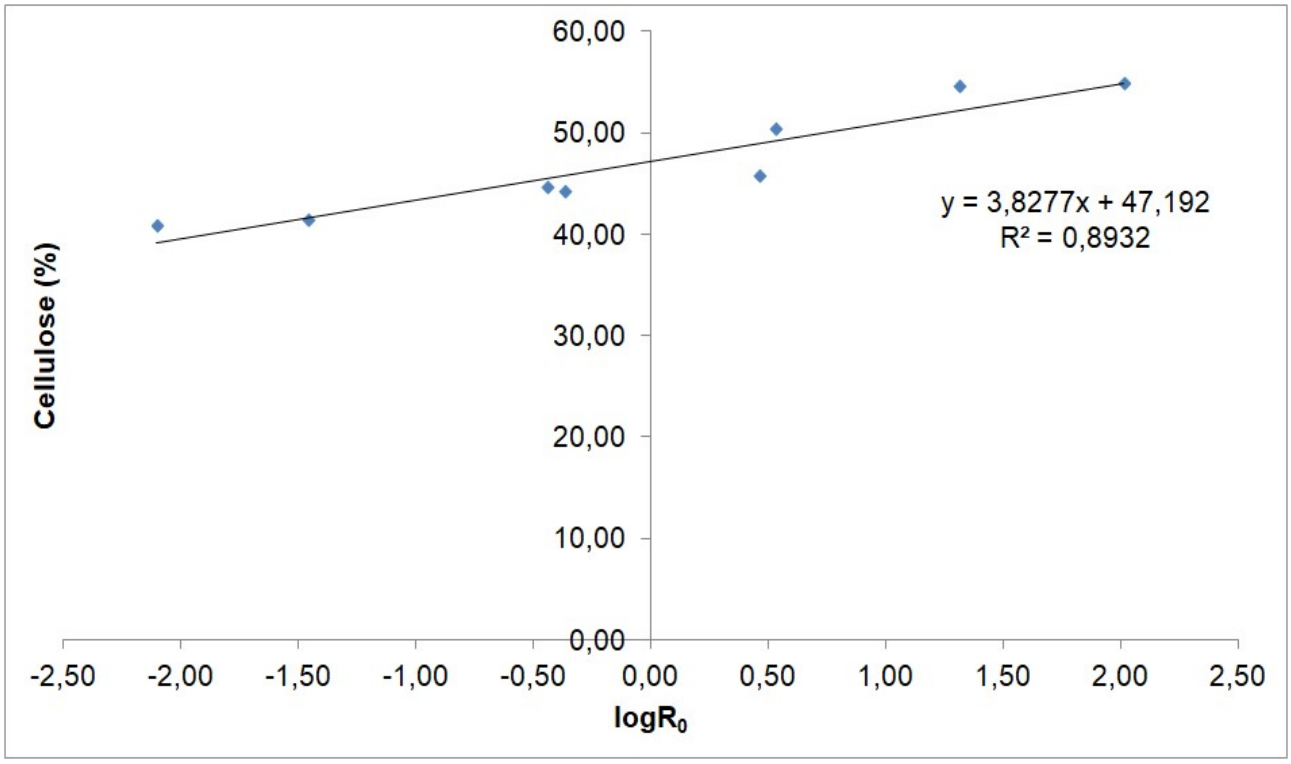
$$q_m = -70,458\ (\log R_0)^2 + 321,79\ \log R_0 - 115,48$$ **(Εξίσωση 29)**

Ουσιαστικά, αρχικά παρατηρείται αύξηση της ικανότητας προσρόφησης αυξανομένου του SF έως μια μέγιστη τιμή (318,31 mg/g για SF 2,46) και έπειτα, παρατηρείται μείωση της ικανότητας προσρόφησης αυξανομένου του SF.

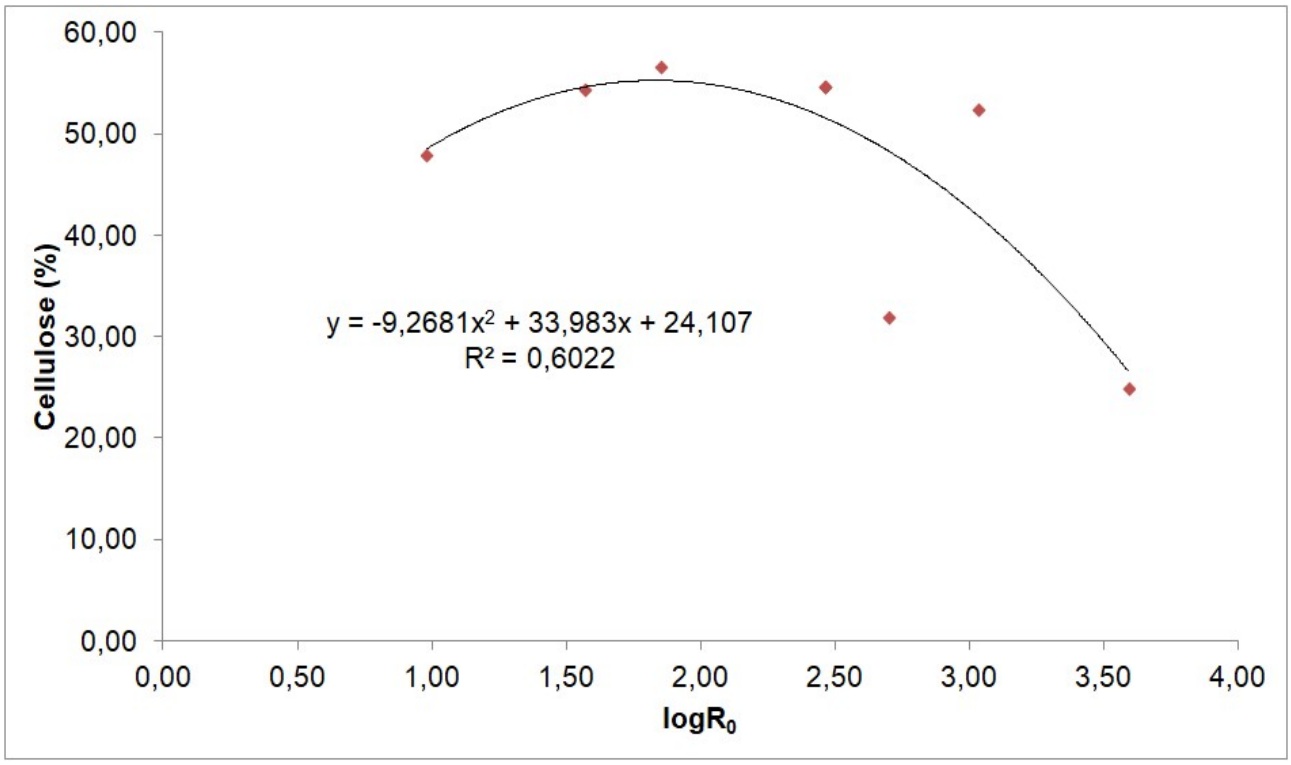
Οι δύο παραπάνω καμπύλες παρουσιάζονται σε κοινό σχήμα, στο σχήμα 1γ.

Στο σχήμα 1δ παρουσιάζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην ικανότητα προσρόφησης και τον παράγοντα σοβαρότητας, τόσο για αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, όσο και για αντίδραση καταλυόμενη από οξύ. Η καμπύλη συσχέτισης των δύο παραμέτρων ταιριάζει σε πολυώνυμο 3ου βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,5480 και εξίσωση:

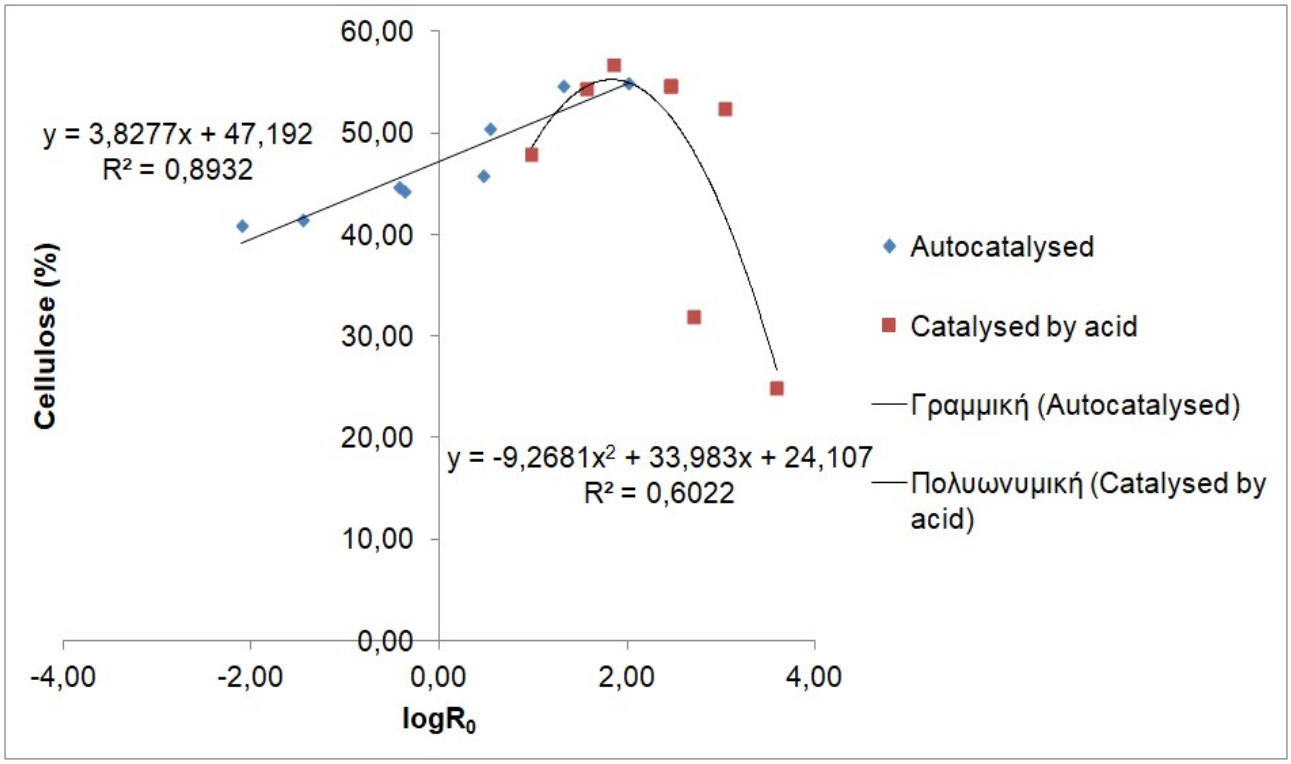
$$q_m = -8,5348\ (\log R_0)^3 + 15,242\ (\log R_0)^2 + 57,968\ \log R_0 + 137,6$$ **(Εξίσωση 30)**


60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
Cellulose (%)
y = 3,8277x + 47,192
R² = 0,8932
-2,50
-2,00
-1,50
-1,00
-0,50
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
logR0

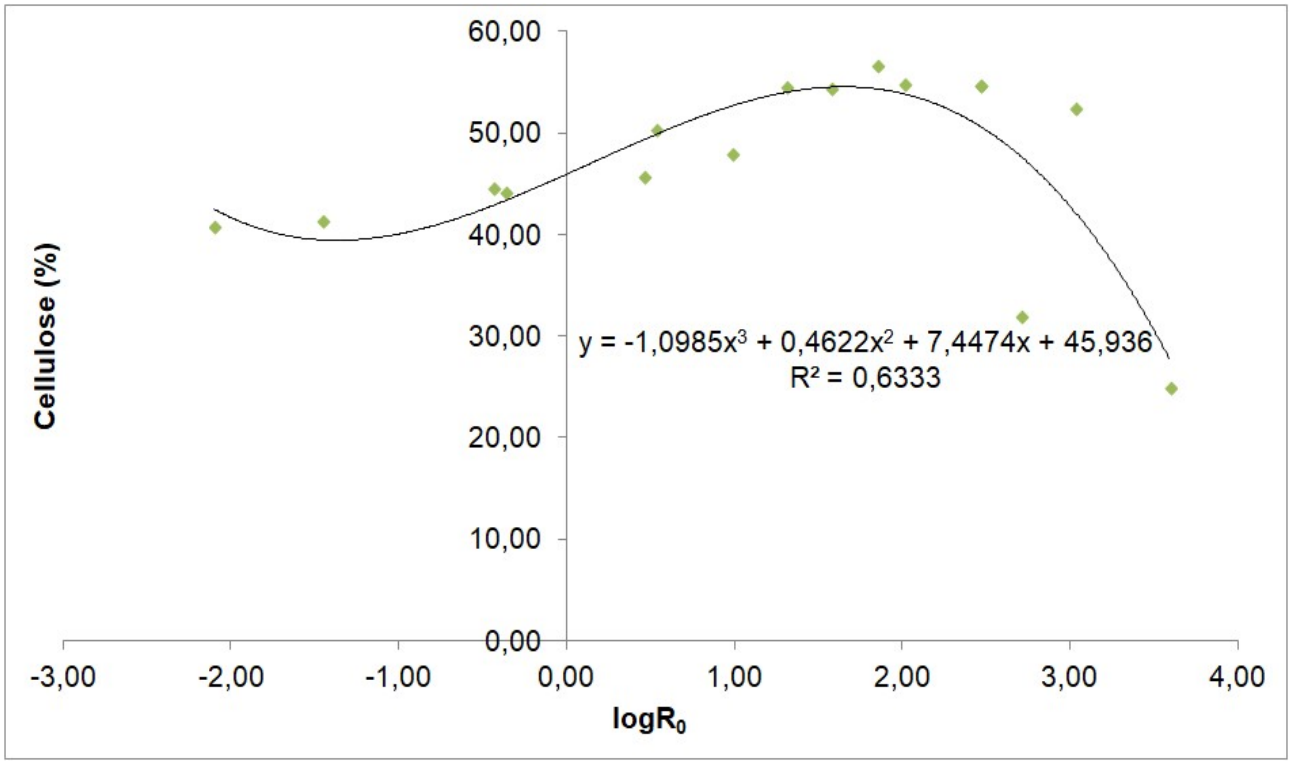
(α)


60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
Cellulose (%)
y = -9,2681x2 + 33,983x + 24,107
R² = 0,6022
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
logR0

(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 2: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κυτταρίνη συναρτήσει του παράγοντα σοβαρότητας για (α) αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, (β) αντίδραση καταλυόμενη από οξύ, (γ) και για τις δύο περιπτώσεις, (δ) και για τις δύο περιπτώσεις σε ενιαία καμπύλη.

Στο σχήμα 2 απεικονίζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και τον SF. Συγκεκριμένα, στην αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, η τιμή του SF αυξάνεται ομαλά και γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας της κυτταρίνης με συντελεστή συσχέτισης 0,8932 (σχήμα 2α) και εξίσωση:

$$\text{Cellulose (\%)} = 3{,}8277 \log R_0 + 47{,}192$$ **(Εξίσωση 31)**

Από την άλλη πλευρά, στην αντίδραση, που καταλύεται από οξύ, η αντίστοιχη καμπύλη συσχέτισης ταιριάζει σε πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,6022 (σχήμα 2**Σχήμα 2**β) και εξίσωση:

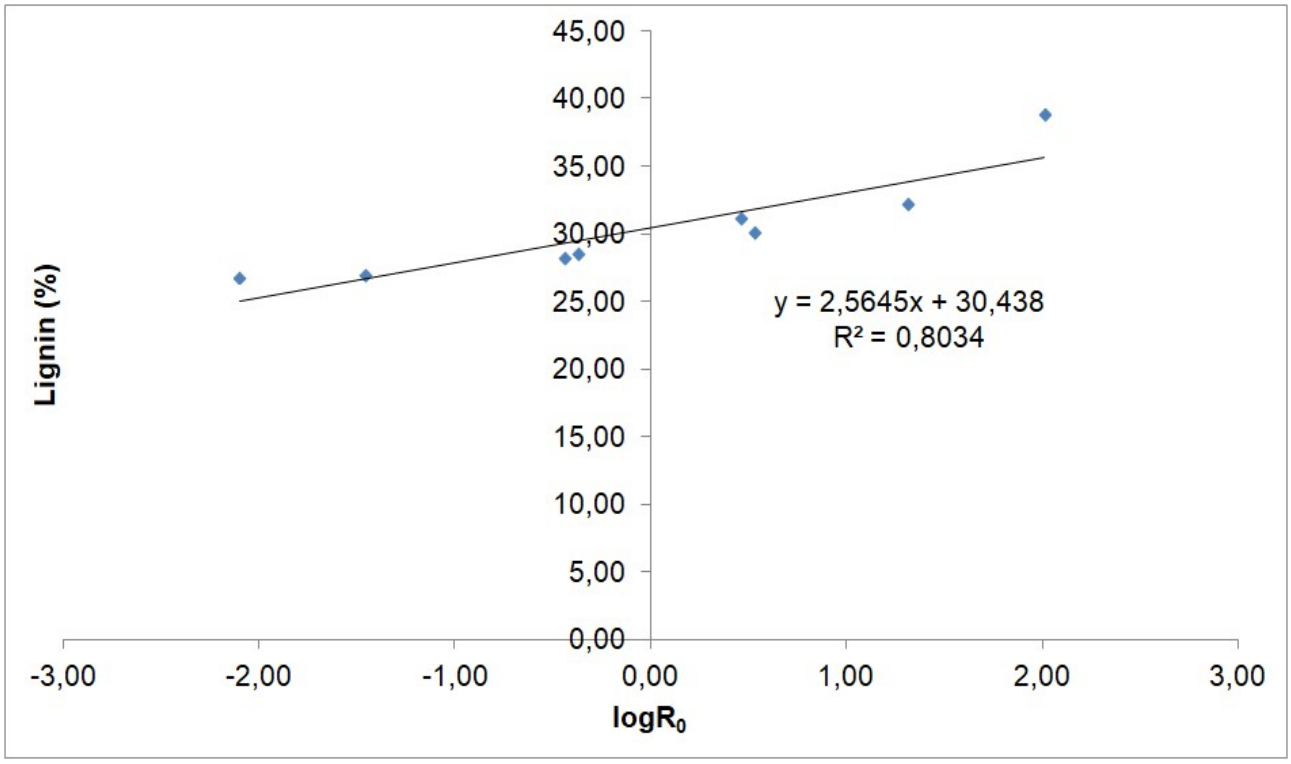
$$\text{Cellulose (\%)} = -9{,}2681 (\log R_0)^2 + 33{,}983 \log R_0 + 24{,}107$$ **(Εξίσωση 32)**

Στην πράξη, αρχικά παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας της κυτταρίνης αυξανομένου του SF έως μια μέγιστη τιμή (56,83% για SF 1,85) και έπειτα, παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας της κυτταρίνης αυξανομένου του SF.

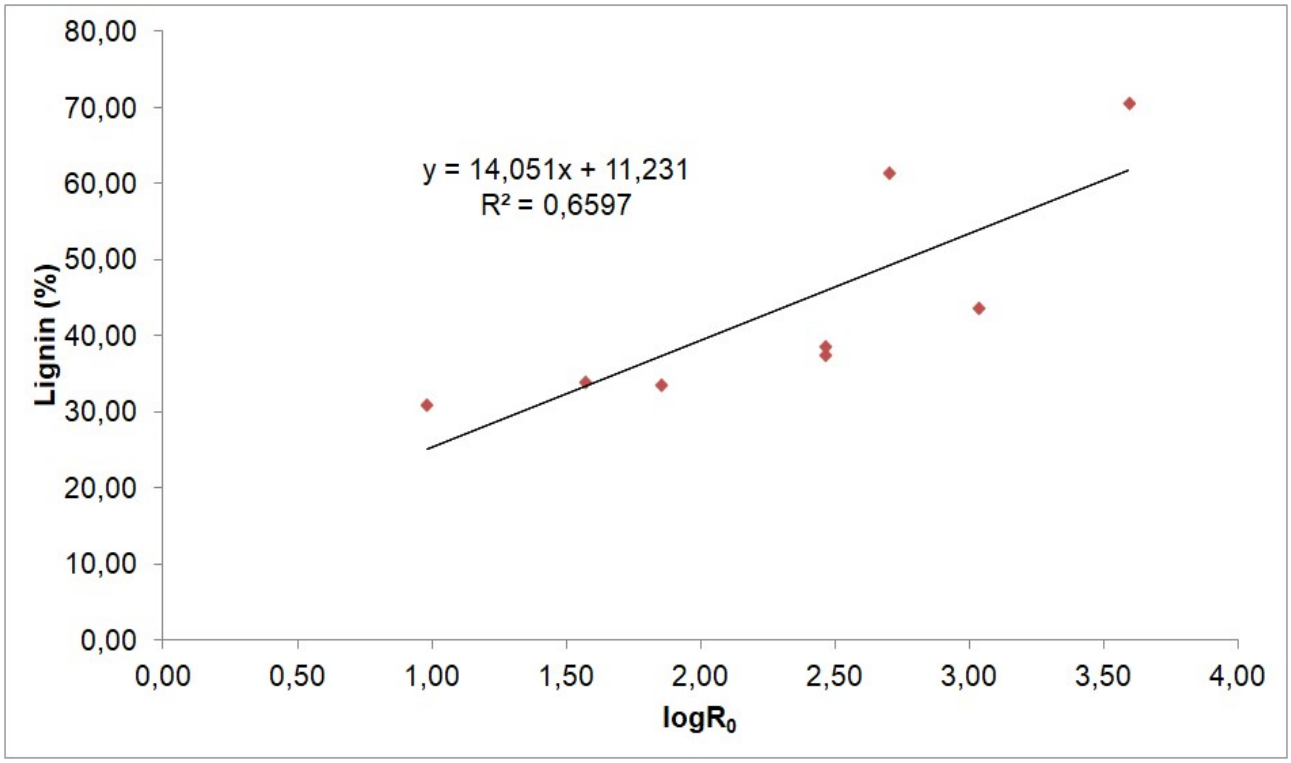
Οι δύο παραπάνω καμπύλες παρουσιάζονται σε κοινό σχήμα, στο σχήμα 2γ.

Στο σχήμα 2δ παρουσιάζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην ικανότητα προσρόφησης και την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, τόσο για αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, όσο και για αντίδραση καταλυόμενη από οξύ. Η καμπύλη συσχέτισης των δύο παραμέτρων ταιριάζει σε πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,6333 και εξίσωση:

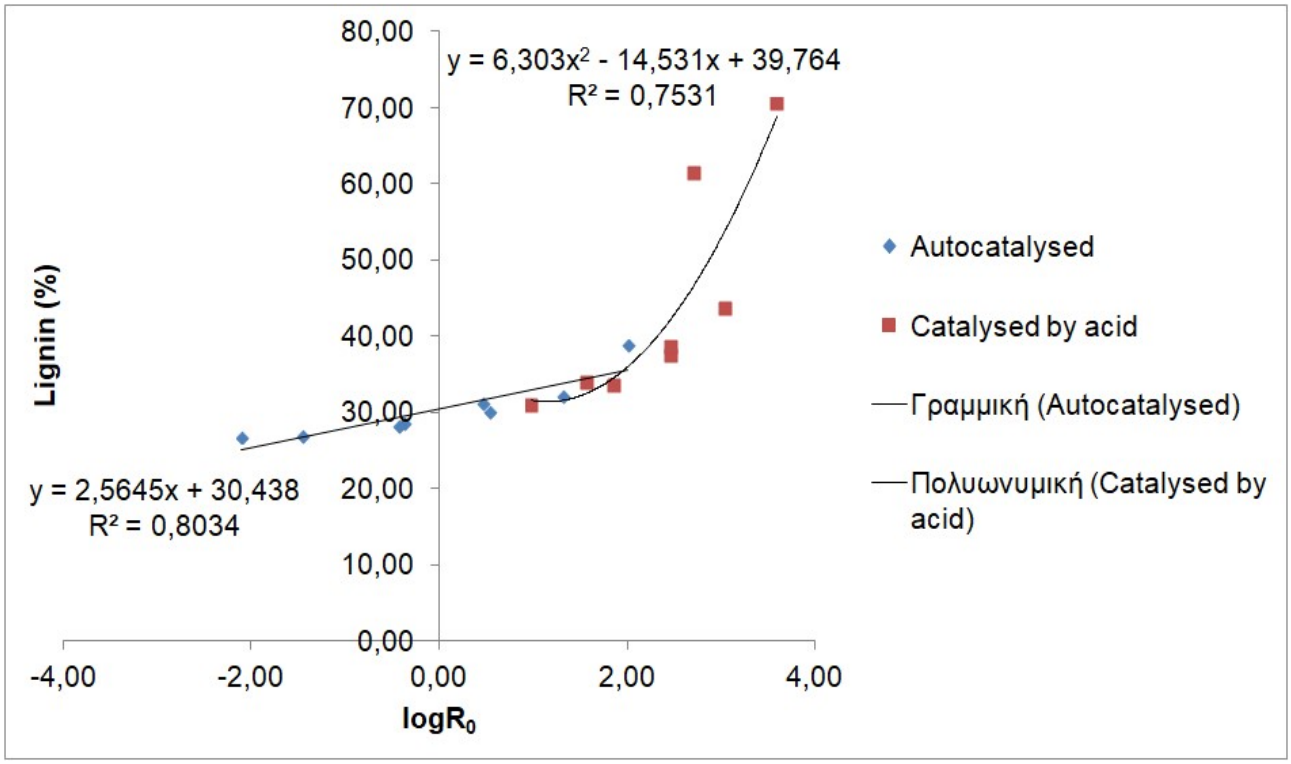
$$\text{Cellulose (\%)} = -1{,}0985 (\log R_0)^3 + 0{,}4622 (\log R_0)^2 + 7{,}4474 \log R_0 + 45{,}936$$ **(Εξίσωση 33)**


45,00
40,00
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
Lignin (%)
y = 2,5645x + 30,438
R² = 0,8034
-3,00
-2,00
-1,00
0,00
1,00
2,00
3,00
logR0

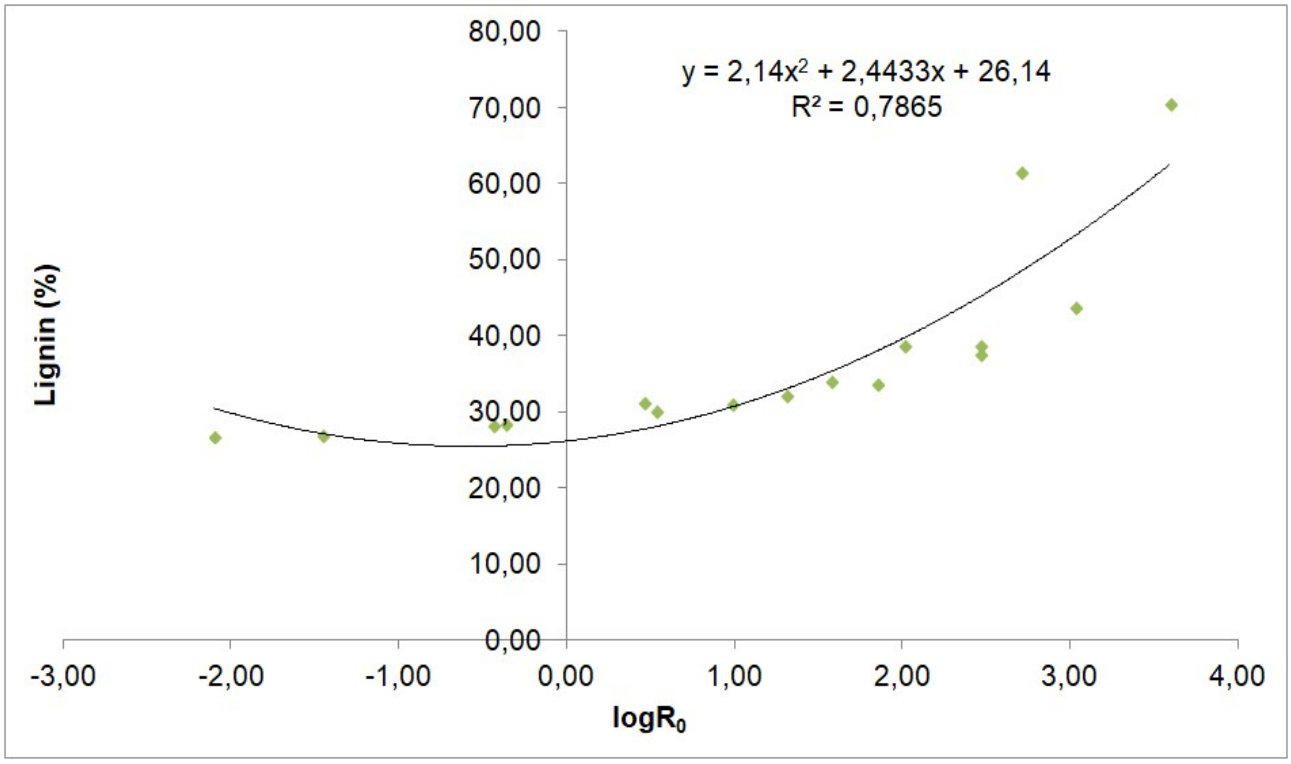
(α)


80,00
70,00
60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
Lignin (%)
y = 14,051x + 11,231
R² = 0,6597
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
logR0

(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 3: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε λιγνίνη συναρτήσει του παράγοντα σοβαρότητας για (α) αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, (β) αντίδραση καταλυόμενη από οξύ, (γ) και για τις δύο περιπτώσεις, (δ) και για τις δύο περιπτώσεις σε ενιαία καμπύλη.

Στο σχήμα 3 απεικονίζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε λιγνίνη και τον SF. Συγκεκριμένα, στην αυτοκαταλυόμενη αντίδραση (σχήμα 3α), η τιμή του SF αυξάνεται ομαλά και γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας της λιγνίνης με συντελεστή συσχέτισης 0,8034 και εξίσωση:

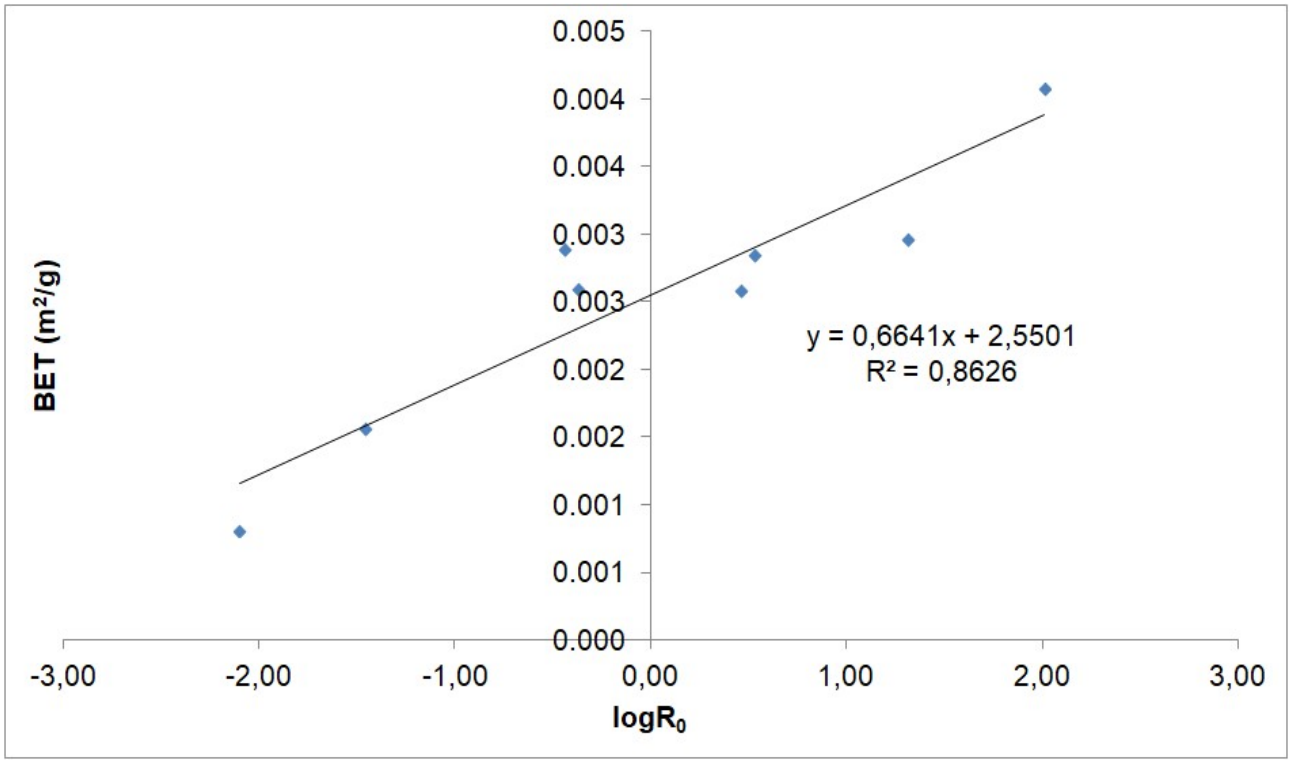
$$\text{Lignin (\%)} = 2{,}5645 \log R_0 + 30{,}438$$ **(Εξίσωση 34)**

Από την άλλη πλευρά, στην αντίδραση, που καταλύεται από οξύ, η αντίστοιχη καμπύλη συσχέτισης ταιριάζει σε πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,7531 (σχήμα 3β) και εξίσωση:

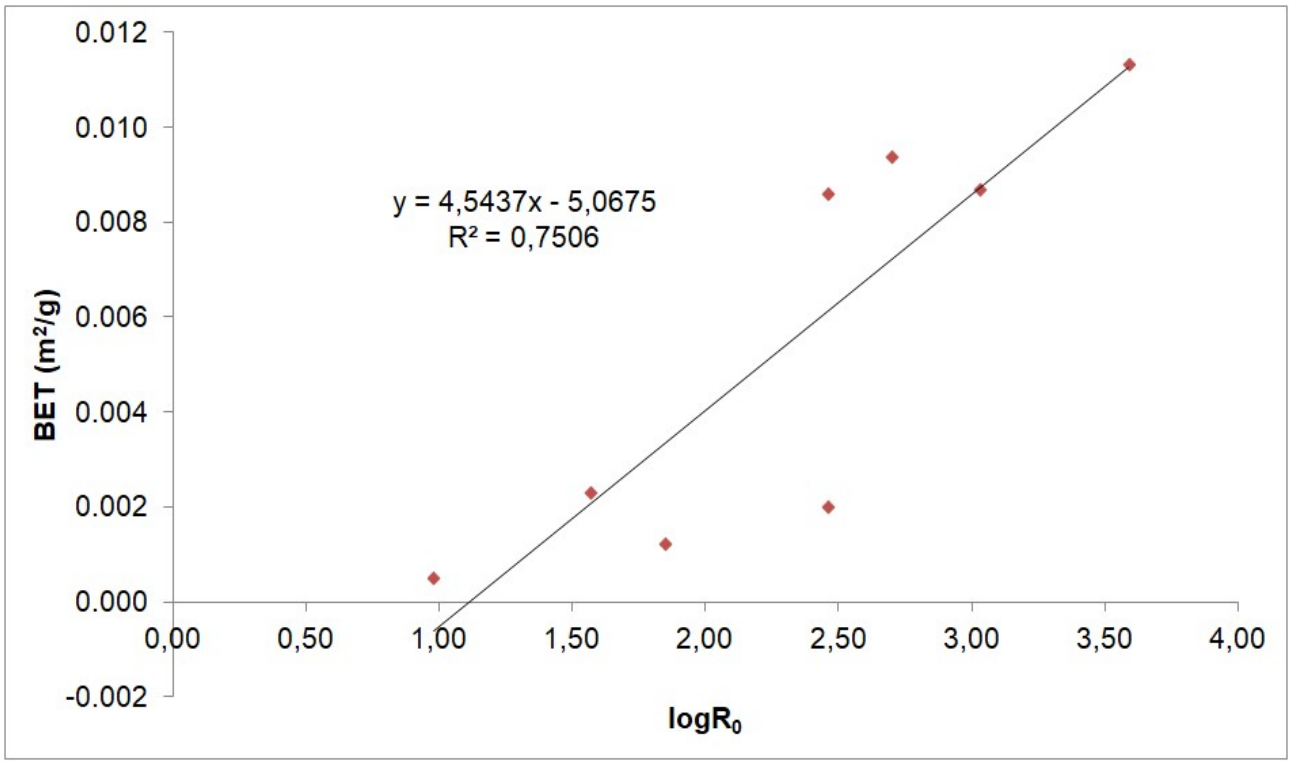
$$\text{Lignin (\%)} = 14{,}051 \log R_0 + 11{,}231$$ **(Εξίσωση 35)**

Ουσιαστικά, παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας της λιγνίνης αυξανομένου του SF (σχήμα 3γ, σχήμα 3δ). Στο σχήμα 3δ παρουσιάζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε λιγνίνη και τον SF, τόσο για αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, όσο και για αντίδραση καταλυόμενη από οξύ. Η καμπύλη συσχέτισης των δύο παραμέτρων ταιριάζει σε πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,7865 και εξίσωση:

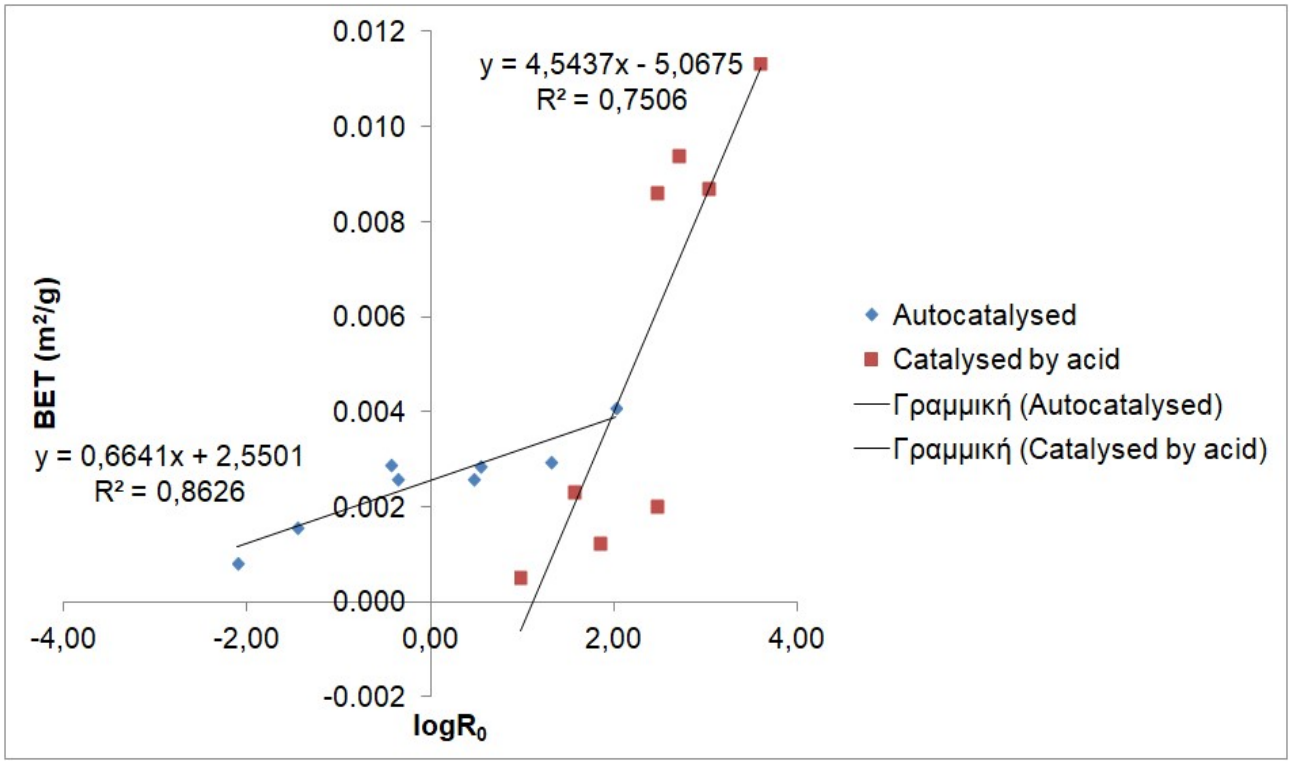
$$\text{Lignin (\%)} = 2{,}14 (\log R_0)^2 + 2{,}4433 \log R_0 + 26{,}14$$ **(Εξίσωση 36)**


0.005
0.004
0.004
0.003
0.003
0.002
0.002
0.001
0.001
0.000
BET (m²/g)
y = 0,6641x + 2,5501
R² = 0,8626
-3,00
-2,00
-1,00
0,00
1,00
2,00
3,00
logR0

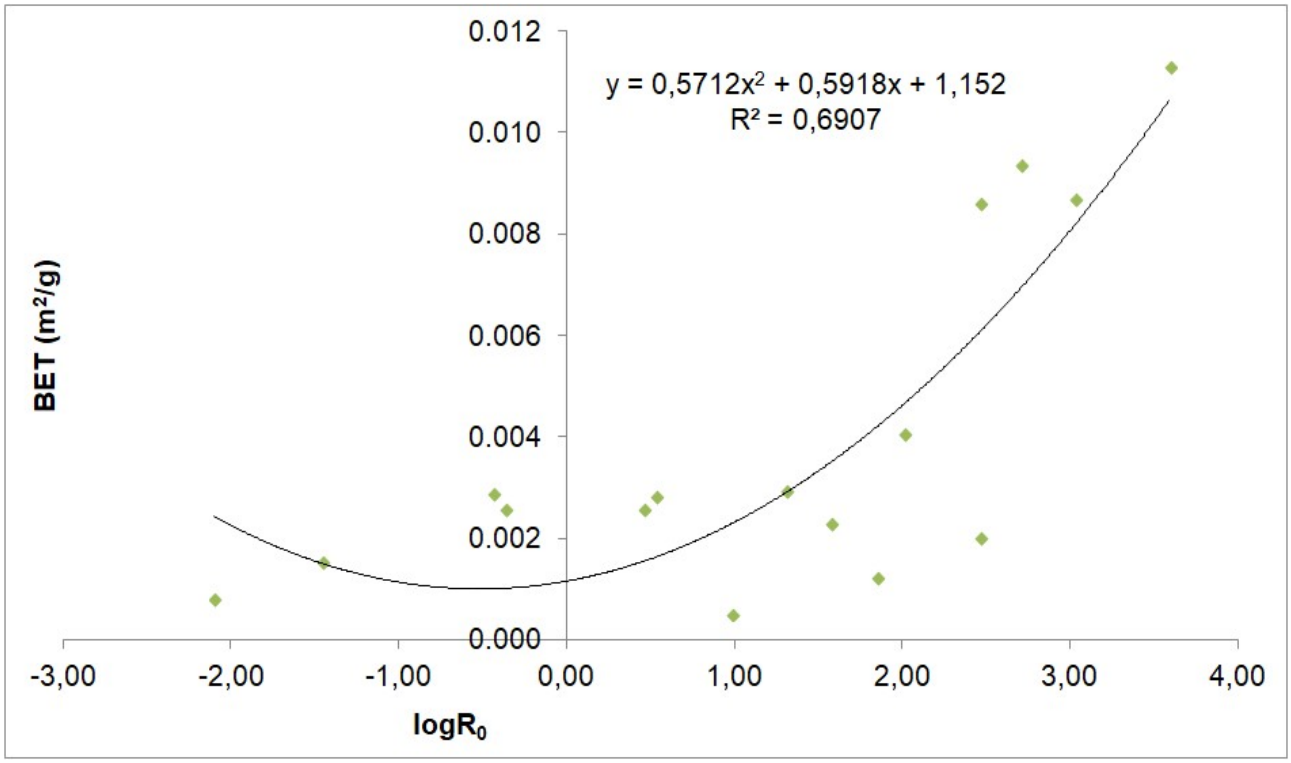
(α)


0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
-0.002
BET (m²/g)
y = 4,5437x - 5,0675
R² = 0,7506
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
logR0

(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 4: Ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας των δειγμάτων σύμφωνα με την ανάλυση BET συναρτήσει του παράγοντα σοβαρότητας για (α) αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, (β) αντίδραση καταλυόμενη από οξύ, (γ) και για τις δύο περιπτώσεις, (δ) και για τις δύο περιπτώσεις σε ενιαία καμπύλη.

Το σχήμα 4 αντιπροσωπεύει τη γραμμική συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην επιφάνεια των δειγμάτων σύμφωνα με την ανάλυση BET και τον SF. Η τιμή του SF αυξάνεται γραμμικά και ομαλά με την αύξηση της επιφάνειας στην αυτοκαταλυόμενη αντίδραση με συντελεστή συσχέτισης 0,8626 (σχήμα 4α) και εξίσωση:

$$BET = 0,6641 \log R_0 + 2,5501$$ **(Εξίσωση 37)**

Επίσης, αυξάνεται γραμμικά και απότομα στην αντίδραση καταλυόμενη από οξύ με συντελεστή συσχέτισης 0,7506 (σχήμα 4β) και εξίσωση:

$$BET = 4,5437 \log R_0 – 5,0675$$ **(Εξίσωση 38)**

Οι δύο παραπάνω καμπύλες παρουσιάζονται σε κοινό σχήμα, στο σχήμα 4γ.

Στο σχήμα 4δ παρουσιάζεται η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στην ικανότητα προσρόφησης και την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, τόσο για αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, όσο και για αντίδραση καταλυόμενη από οξύ. Η καμπύλη συσχέτισης των δύο παραμέτρων ταιριάζει σε πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού με συντελεστή συσχέτισης 0,6907 και εξίσωση:

$$BET = 0,5712 (\log R_0)^2 + 0,5918 \log R_0 + 1,152$$ **(Εξίσωση 39)**

Ισόθερμες προσρόφησης

Διάφορες ισόθερμες προσρόφησης εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, τελικά για τη μελέτη των δεδομένων και τους σχετικούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη Langmuir (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

Κινητική προσρόφησης

Διάφορα κινητικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των λογικών μηχανισμών προσρόφησης στη διεπιφάνεια στερεού/υγρού και την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για την προσρόφηση Cr(VI) σε προεπεξεργασμένο πριονίδι ελάτης. Μεταξύ αυτών εξετάστηκαν το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, καθώς και το κινητικό μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων εφαρμόστηκε το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης (Standard Error of Estimate, SEE). Για προεπεξεργασία με 50% διαιθυλενογλυκόλη/50% H_2O, με τη βοήθεια της μη-γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμισης (Non-Linear Regression Analysis, NLRA) εκτιμάται ότι η σταθερά k_2 του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης είναι 0,0003–0,0008 g/mg/min, και το εύρος των τιμών των σφαλμάτων SEE είναι 0,079–0,181. Ωστόσο, για προεπεξεργασία με 50% διαιθυλενογλυκόλη/50% H_2O/0,045 N H_2SO_4, παρομοίως εκτιμάται ότι η τιμής της k_2 ανήκει στο εύρος 0,0003–0,0021 g/mg/min και το εύρος τιμών των σφαλμάτων SEE είναι 0,106–0,178. Αυτές οι τιμές SEE είναι χαμηλότερες από αυτές του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης, καθώς και από εκείνες του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Giakoumakis et al., 2021; Politi & Sidiras, 2020).

Συζήτηση

Οι Gergiou et al. (2021) μελέτησαν την αξιοποίηση του Miscanthus giganteus για την παραγωγή υλικού προστιθέμενης αξίας (προσροφητικό μέσο). Εφαρμόστηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες προεπεξεργασίας HTC και σε σύντομο χρόνο παραμονής. Η μελέτη σχετίζεται με:

- την εφαρμογή των παραγόμενων ξυλανθράκων (biochar) στην προσρόφηση Cu^{2+} και NH_4^+ και
- τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας παραγωγής και συσχέτιση της διεργασίας με τις ιδιότητες και την προσροφητική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Υλικά

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC) της βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Δείγματα από miscanthus (10 g) και υπερκάθαρο νερό (150 mL) προστέθηκαν στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Το μίγμα θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία (180, 200, 220, 240 και 260 ^oC) με ρυθμό 4 ^oC/min και υποβλήθηκε σε επεξεργασία για 60 λεπτά. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, η θερμοκρασία ελεγχόταν από ένα θερμοστοιχείο, ενώ το μείγμα αναδευόταν μαγνητικά για να αποφευχθεί η τοπική υπερθέρμανση. Μετά την επεξεργασία, το αυτόκλειστο σύστημα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τα στερεά (ξυλάνθρακας) ανακτήθηκαν με διήθηση κενού. Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν εις τριπλούν. Οι παραγόμενοι ξυλάνθρακες miscanthus ξεπλύθηκαν επανειλημμένα με υπερκαθαρό νερό και ξηράθηκαν στους 105 ^oC για 12 ώρες ακολουθούμενη από αποθήκευση στους 4 ^oC περιμένοντας περαιτέρω αναλύσεις. Δεν έγινε καμία ενεργοποίηση ή άλλες τροποποιήσεις. Οι ξυλάνθρακες miscanthus ανάλογα με τη θερμοκρασία επεξεργασίας κωδικοποιούνται ως εξής: MIS-180, MIS-200, MIS-220, MIS-240 και MIS-260 και αυτά τα ονόματα χρησιμοποιούνται παρακάτω (Georgiou et al., 2021).

Αποτελέσματα – Χαρακτηρισμός των δειγμάτων

Οι ιδιότητες των τελικών στερεών προϊόντων εξαρτώνται από την αρχική σύνθεση του Miscanthus giganteus και τις παραμέτρους του χρόνου και της θερμοκρασίας στην επεξεργασία HTC. Όσον αφορά τα συστατικά της βιομάζας, οι συγκεντρώσεις σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη του Miscanthus giganteus καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους στο οποίο καλλιεργείται, τις κλιματικές συνθήκες, την άρδευση και λίπανση και την ωριμότητα του φυτού κατά τη συγκομιδή. Το περιεχόμενο σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη του Miscanthus giganteus που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη, ήταν εντός του τυπικού εύρους τιμών που δημοσιεύτηκαν στη βιβλιογραφία, δηλαδή 15–20% λιγνίνη, 30–35% κυτταρίνη, 20–25% ημικυτταρίνη και 20–30% εκχυλίσματα. Όσον αφορά τις συνθήκες, η θερμοκρασία HTC είναι ο μοναδικός και πιο σημαντικός παράγοντας στην προεπεξεργασία HTC, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του υποκρίσιμου νερού. Ο χρόνος επεξεργασίας είναι επίσης σημαντικός λόγω των αργών

αντιδράσεων που συμβαίνουν μέσα στον αντιδραστήρα, που συνήθως κυμαίνονται από 30 λεπτά έως αρκετές ώρες.

Η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας HTC και του χρόνου επεξεργασίας στις ιδιότητες του ξυλάνθρακα μπορούν να διερευνηθούν περαιτέρω από τον παράγοντα σοβαρότητας (SF, $\log R_0$). Αυτός ο παράγοντας συσχετίζει μαθηματικά τις πιο σημαντικές συνθήκες αντίδρασης με την απόδοση του ξυλάνθρακα, την περιεκτικότητα σε άνθρακα και οξυγόνο και σε άλλες παραμέτρους. Η συσχέτιση του SF με τις αποδόσεις του ξυλάνθρακα ήταν σχετικά χαμηλές, υποδεικνύοντας ότι πρόσθετες πειραματικές παράμετροι, όπως η αναλογία βιομάζας προς νερό, ο ρυθμός θέρμανσης και οι μικρές διακυμάνσεις στη σύνθεση του miscanthus, παίζουν σημαντικό ρόλο στις αποδόσεις. Ωστόσο, το SF συσχετίστηκε αρκετά καλά με το περιεχόμενο σε C και O (R^2 0,84 και 0,85, αντίστοιχα), επιτρέποντας έτσι να υπολογιστούν αυτά τα περιεχόμενα με αρκετή ακρίβεια γνωρίζοντας μόνο την πειραματική θερμοκρασία και το χρόνο επεξεργασίας. Μπορεί να υποστηριχθεί ότι τα περιεχόμενα C και O είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητα από τα διάφορα μεγέθη αντιδραστήρων και την αναλογία βιομάζα/νερό, γεγονός που δείχνει την προστιθέμενη αξία των δεδομένων SF κατά την παραγωγή ξυλανθράκων miscanthus κατάλληλων για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα (Georgiou et al., 2021).

Ισόθερμες προσρόφησης

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των κατιόντων NH_4^+ και Cu^{2+} στους ξυλάνθρακες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα τύπου παρτίδας (batch-type). Για να αποκτηθούν τα πειραματικά δεδομένα των δύο ισόθερμων, η αρχική συγκέντρωση των κατιόντων κυμαίνονταν μεταξύ 5 και 200 mg/L και οι τιμές του pH ήταν 5 και 5,5 για τα κατιόντα NH_4^+ και Cu^{2+}, αντίστοιχα. Τα πειραματικά δεδομένα ταίριαξαν με το ισόθερμο μοντέλο Langmuir (Georgiou et al., 2021).

Στον πίνακα 10 συνοψίζονται οι τιμές της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης (q_{max}) και του συντελεστή συσχέτισης (R^2) που προέκυψαν από την εφαρμογή της ισόθερμης Langmuir στα πειραματικά δεδομένα, καθώς και οι σχετικοί υπολογισμοί.

Πίνακας 10: Παρουσιάζονται οι τιμές q_{max} και R^2 που προέκυψαν από την εφαρμογή της ισόθερμης Langmuir στα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση των NH_4^+, Cu^{2+} στα δείγματα MIS, οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε C και O, καθώς και οι τιμές του υπολογισμένου SF (Georgiou et al., 2021).

Δείγμα	SF	C_{av} (%)	O_{av} (%)	NH_4^+		Cu^{2+}	
				q_{max} (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	R^2
Miscanthus	-	44,10	47,17	-	-	-	-
MIS-180	4,13	47,92	44,27	71	0,998	301	0,985
MIS-200	4,72	49,13	43,61	50	0,987	14,3	0,927
MIS-220	5,30	51,63	41,42	27	0,998	59,1	0,993
MIS-240	5,89	65,35	28,95	23	0,985	23,0	0,968
MIS-260	6,48	68,99	25,56	39	0,993	33,9	0,981

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, υπάρχει σταδιακή μείωση της ικανότητας προσρόφησης για τα κατιόντα NH_4^+, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση της προσρόφησης κατιόντων Cu^{2+} υπάρχει δραματική μείωση όταν χρησιμοποιήθηκαν οι ξυλάνθρακες υψηλότερης θερμοκρασίας (200-260 ^oC). Στην προκειμένη περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει και αύξηση του SF. Αυτή η παρατήρηση πιθανότατα σχετίζεται με την αποσύνθεση τμημάτων που περιέχουν οξυγόνο, τα οποία σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με τα κατιόντα Cu^{2+}. Γενικά, καθώς ο λόγος της περιεκτικότητας O/C μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός προσρόφησης μετατοπίζεται, αφού εξαρτάται κυρίως από την ανταλλαγή ιόντων με βάση τη φυσική προσρόφηση (δυνάμεις van der Waals, κ.λπ.), με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας προσρόφησης λόγω της ασθενέστερης φύσης της φυσικής προσρόφησης. Σε περιπτώσεις προσροφητικών υλικών, όπου η επιφάνεια αυξάνεται με τη θερμοκρασία (όπως ξυλάνθρακας και ενεργός άνθρακας από πυρόλυση), η αύξηση του πορώδους αντισταθμίζεται από την απουσία του μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων. Ωστόσο, οι ξυλάνθρακες έχουν συνήθως πολύ μικρή επιφάνεια και περιορισμένο πορώδες, επομένως αυτή η προσέγγιση «αντιστάθμισης» δε συμβαίνει και η φυσική προσρόφηση είναι αμελητέα. Το βέλτιστο δείγμα ξυλάνθρακα ήταν το MIS-180, το οποίο χαρακτηρίζεται και με τη μικρότερη τιμή SF.

Οι μέγιστες τιμές q_{max}, δηλαδή οι μέγιστες τιμές προσροφούμενου ιόντος, που ελήφθησαν για τα κατιόντα NH_4^+ και Cu^{2+} από το δείγμα MIS-180, συγκρίθηκαν με τιμές q_{max} που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία για την προσρόφηση αυτών των κατιόντων από ξυλάνθρακες που είχαν ως βάση τη βιομάζα. Το δείγμα των 180 ^oC συγκρίθηκε ευνοϊκά με πολλά υλικά που είτε έχουν τροποποιηθεί είτε ενεργοποιηθεί για τη βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων τους. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην επεξεργασία λυμάτων σε μεγάλη κλίμακα, επειδή τα προσροφητικά υλικά που παράγονται χωρίς να απαιτείται τροποποίηση μετά την παραγωγή τους μπορεί να αυξήσουν την αποδοτικότητα του κόστους της στρατηγικής αποκατάστασης (Georgiou et al., 2021).

Κινητική προσρόφησης

Το δείγμα των 180 ^{o}C, το οποίο παρουσίασε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης και για τα δύο κατιόντα, μελετήθηκε ως προς την κινητική προσρόφησης. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης Cu^{2+} περιγράφονται κατάλληλα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (k_2= 3,525 g/mg/min, R^2= 0,996). Αντίθετα, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης NH_4^+ περιγράφονται κατάλληλα από το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (k_1= 0,024 min^{-1}, R^2= 0,975). Οι διαφορετικές κινητικές προσρόφησης πιθανότατα σχετίζονται με τον μηχανισμό προσρόφησης, που αναμένεται να διαφέρει μεταξύ Cu^{2+} και NH_4^+. Η προσρόφηση του NH_4^+ σε επιφάνειες μπορεί να συμβεί μόνο με σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ή μέσω αλληλεπιδράσεων του διπόλου-κατιόντος με πολωμένα τμήματα επιφάνειας (όπως φαινόλες) ή μέσω αλληλεπιδράσεων του π-κατιόντος με αρωματικούς δακτυλίους που υπάρχουν στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών. Από την άλλη πλευρά, το Cu^{2+} σχηματίζει κυρίως σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με τις επιφανειοδραστικές ομάδες του προσροφητικού υλικού (Georgiou et al., 2021).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα και συγκεκριμένα το σχήμα 1δ, παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης λαμβάνονται όταν ο SF κυμαίνεται από 2,01 έως 2,46, ενώ η μέγιστη τιμή λαμβάνεται για SF 2,46. Ο συνδυασμένος SF, όπως έχει ήδη αναφερθεί, προκύπτει από το συνδυασμό τριών διαφορετικών παραμέτρων (θερμοκρασία, pH, ισοθερμοκρασιακός χρόνος). Επομένως, για την επίτευξη του SF αυτού του εύρους, υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί αυτών των παραμέτρων.

Το pH αποτελεί καθοριστική παράμετρο για την απόδοση της διεργασίας που μελετάται. Η διεργασία ήταν πιο αποδοτική για pH 1,73–3,42. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g) πραγματοποιήθηκε για pH 1,73.
Όταν το pH είναι χαμηλό (pH= 1–3), υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων H^+ στο διάλυμα, τα οποία μεταβάλλουν το επιφανειακό φορτίο, το βαθμό ιονισμού, τη δομή της επιφάνειας και τη μορφολογία των ιόντων των προσροφητικών υλικών. Ταυτόχρονα, το Cr(VI) υπάρχει κυρίως στη μορφή $HCrO_4^-$, το οποίο μπορεί να συνδεθεί με το προσροφητικό υλικό και να δημιουργήσει σταθερές ενώσεις βελτιώνοντας την απόδοση της διεργασίας προσρόφησης.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, οι μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης παρατηρήθηκαν για θερμοκρασία ≥180 ^oC, όπου ο SF ανήκε στο εύρος 2,01-2,70. Ωστόσο, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g) πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασία 180 ^oC και για SF 2,46.
Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της βιοπροσρόφησης των ρύπων αυξάνοντας την επιφανειοδραστικότητα και την κινητική ενέργεια προσρόφησης. Παρόλα αυτά, η ακραία αύξηση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να καταστρέψει τη φυσική δομή του βιοπροσροφητή.

Βάσει των πειραματικών δεδομένων, οι μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης παρατηρήθηκαν για χρόνο επαφής 50 min, όπου σημειώθηκε η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g). Σε αυτές τις συνθήκες ο SF ήταν 2,46.

Στις περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα της κυτταρίνης ήταν ≥50% σημειώθηκαν οι υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g) σημειώθηκε για ποσοστό κυτταρίνης 54,73% και για SF ίσο με 2,46.

Στις περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα της λιγνίνης ήταν περίπου 38% σημειώθηκαν οι υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (318,31 mg/g) σημειώθηκε για ποσοστό λιγνίνης 38,83% και για SF ίσο με 2,46.

Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας θα ήταν αναμενόμενο να επιφέρει και αύξηση της ικανότητας προσρόφησης. Ωστόσο, η μέγιστη τιμή της ειδικής επιφάνειας (11,335 m^2/g), που επιτεύχθηκε για τη θερμοκρασία των 220 ^oC, με ισοθερμοκρασιακό χρόνο 50 min και χρήση H_2SO_4 ως καταλύτη, δεν επέφερε και τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης. Το δείγμα πριονιδιού ελάτης, όπου δεν υπέστη καμία προεπεξεργασία, είχε ειδική επιφάνεια 0,703 m^2/g. Σε όλα τα δείγματα, όπου εφαρμόστηκαν κάποιες τεχνικές προεπεξεργασίας, το αποτέλεσμα ήταν η αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα, όπου υπέστη επεξεργασία στους 160 ^oC, σε ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0 min και με χρήση οξέος ως καταλύτη, του οποίου η ειδική επιφάνεια μειώθηκε στα 0,517 m^2/g. Οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης, 308,51 και 318,31 mg/g, σημειώθηκαν για ειδική επιφάνεια 4,078 και 2,026, αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τη μελέτη των Georgiou et al. (2021), αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη προσρόφηση προκύπτει για SF 4,13, τόσο για τα NH_4^+, όσο και για τα Cu^{2+}.

Αξίζει να τονιστεί ότι η παραπάνω σύγκριση αφορά διαφορετικούς βιοπροσροφητές και διαφορετικούς ρύπους. Επομένως, δεν υπάρχει απαραίτητα συσχέτιση ανάμεσα στις ικανότητες προσρόφησης του κάθε υλικού. Οι ιδιότητες των τελικών στερεών προϊόντων εξαρτώνται από την αρχική σύνθεση του βιοπροσροφητή και το χρόνο και τη θερμοκρασία προεπεξεργασίας. Όσον αφορά τα συστατικά της βιομάζας, η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους στο οποίο καλλιεργούνται, τις κλιματικές συνθήκες, τα προγράμματα άρδευσης και ρίψης λιπασμάτων και την ωρίμανση του φυτού κατά τη συγκομιδή.

Ακολουθούν ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

1) Η ανάγκη της αξιοποίησης της βιομάζας ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα προέρχεται από το υψηλό κόστος κτήσης και λειτουργίας της συμβατικής επεξεργασίας, όπου είναι η φίλτρανση με ενεργό άνθρακα ως πληρωτικό υλικό. Αξίζει, λοιπόν, για κάποιες συνθήκες που φαίνονται οι πιο αποδοτικές στα πειράματα μικρής κλίμακας, να γίνει ανάλυση κόστους του παραγόμενου προσροφητικού υλικού σε έργο μεγάλης κλίμακας, ώστε να είναι ολοκληρωμένη η μελέτη τέτοιων υλικών.

2) Τις τελευταίες δεκαετίες δίνεται όλο και περισσότερη έμφαση στην εύρεση και εφαρμογή «πράσινων» τεχνολογιών, φιλικών προς το περιβάλλον σε όλες τις εφαρμογές. Θα ήταν πολύ χρήσιμο να μελετηθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής πριονιδιού ελάτης ως μέσο προσρόφησης σε μεγάλη κλίμακα και να συγκριθεί με εκείνο του ενεργού άνθρακα.

3) Η αξιολόγηση της επαναχρησιμοποίησης της βιομάζας είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής τεχνικής για την παραγωγή ενός βιώσιμου προσροφητικού μέσου. Επομένως, χρειάζεται να μελετηθεί ο δυνατός αριθμός κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης του υλικού.

4) Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πραγματικό βιομηχανικό απόβλητο πέραν του Cr(VI) συνήθως περιέχει επιπλέον ιόντα βαρέων μετάλλων, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η απόδοση του βιοπροσροφητή κατά τη συνήπαρξη κι άλλων βαρέων μετάλλων. Η απόδοση πιθανώς να επηρεάζεται από την παρουσία μίγματος κατιόντων λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των ιόντων σιδήρου που επικάθονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

Βιβλιογραφία

Abbas S., Ismail I., Mostafa T., Sulaymon A. (**2014**). Biosorption of heavy metlas: A review. *Journal of Chemical Science and Technology* 3(4):74-102.

Adams A., Crook J., Bockhoff F., King E. (**1968**). The preparation and properties of peroxychromium(III) species. *Journal of the American Chemical Society*. 90:5761-5768.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (**2012**). Toxicological profile for chromium (update). Atlanta, GA: U.S. Public Health Service.

Ahmad A., Ghazi Z., Saeed M., Ilyas M., Ahmad R., Khattaka A., Iqbal A. (**2017**). A comparative study of the removal of Cr(VI) from synthetic solution using natural biosorbents. *New Journal of Chemistry* 41:10799-10807.

Akinci G., Guven D. (**2011**). Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of Acidithiobacillus spp. *Desalination* 268(1-3):221-226.

Akrama M., Bhattia H., Iqbalb M., Noreena S., Sadafc S. (**2017**). Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5:400-411.

Aksu Z., Balibek E. (**2007**). Chromium(VI) biosorption by dried Rhizopus arrhizus: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 145(1-2):210-220.

Alharbi N., Hu B., Hayat T., Rabah S., Alsaedi A., Zhuang L., Wang X. (**2020**). Efficient elimination of environmental pollutants through sorption-reduction and photocatalytic degradation using nanomaterials. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 14:1124–1135.

Allan M., Kukacka, L. (**1995**). Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil. *Waste management* 193-202.

Alvarado L., Torres I., Chen A. (**2013**). Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Separation and Purification Technology* 105:55-62.

Amali H., Claudia R., Felio P., Charles P., Todd E. (**2021**). Biochar supported polyaniline hybrid for aqueous chromium and nitrate adsorption. *Journal of Environmental Management* 296:113186.

An Y., Fu Q., Zhang D., Wang Y., Tang Z. (**2019**). Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation. *Chemosphere* 227:9–16.

Araga R., Soni S., Sharma C. (**2017**). Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH-treated jamun (Syzygium cumini) seed. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5:5608–5616.

Ayele A., Godeto Y. (**2021**). Bioremediation of Chromium by Microorganisms and Its Mechanisms Related to Functional Groups. *Journal of Chemistry* 1-21.

Bailey G., White J. (**1970**). Factors influencing the adsorption, desorption and movements of pesticides in soil. *Resique Reviews* 32:29-92.

Bansal M., Singh D., Garg V. (**2009**). A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials* 171(1-3):83-92.

Barrera-Diaz C., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. (**2012**). A Review of Chemical, Electrochemical and Biological Methods for Aqueous Cr(VI) Reduction. *Journal of Hazardous Materials* 1-12, 223-224.

Beaumont J., Sedman R., Reynolds S., Sherman C., Li L. (**2008**). Cancer Mortality in a Chinese Population Exposed to Hexavalent Chromium in Drinking Water. *Epidemiology* 19(1):12-23.

Belkacemi K., Abatzaglou N., Overend R., Chornet E. (**1991**). Phenomenological kinetics of complex systems: mechanistic considerations in the solubilization of hemicelluloses following aqueous/steam treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 3:2416–2425.

Beltrame K., Cazetta A., Souza P., Spessato L., Silva T., Almeida V. (**2018**). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety* 147:64–71.

Benabid S., Streit A., Benguerba Y., Dotto G., Erto A., Ernst B. (**2019**). Molecular modeling of anionic and cationic dyes adsorption on sludge derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 289:111119.

Bhambhani M., Cutting P., Sing K., Turk D. (**1972**). Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and αs methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 38(1):109-117.

Bhutto A., Qureshi K., Harijan K., Abro R., Abbas T., Bazmi A. (**2017**). Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. *Energy* 122:724-745.

Boji D., Mom M., Milenkovi D., Mitrovi J., Bankovi P., Velinov N., Nikoli G. (**2017**). Characterization of a low cost Lagenaria vulgaris based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry* 10:956–964.

Boni M., Sbaffoni S. (**2009**). The Potential of Compost-Based Biobarriers for Cr(VI) Removal from Contaminated Groundwater: Column test. *Journal of Hazardous Materials* 166:1087-1095.

Bozbas K., Boz Y. (**2016**). Low-cost biosorbent: Anadara inaequivalvis shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Journal of Process Safety and Environmental Protection* 103:144-152.

Brunauer S., Emmett P., Teller E. (**1938**). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60(2):309-319.

Bura R., Bothast R., Mansfield S., Saddler J. (**2003**). Optimization of SO2-caralyzed steam pretreatment of corn fiber for ethanol production. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 105-108:319–335.

Cai W., Wei J., Li Z., Liu Y., Zhou J., Han B. (**2019**). Preparation of aminofunctionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull. *Colloids and Surfaces A* 563:102–111.

Calder L. (**1988**) Chromium contamination of grondwater. *Chromium in the Natural and Human Environments*. New York: John Wiley and Sons. 215-229.

Cervantes C., Campos J., Devars S. (**2001**). Interactions of Cr with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* 25:335-347.

Chabaane L., Tahiri S., Albizane A., El-Krati M., Cervera M., Guardia M. (**2011**). Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome savings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* 174:310-317.

Chang G., Shi P., Guo Y., Wang L., Wang C., Guo Q. (**2020**). Enhanced pyrolysis of palm kernel shell wastes to bio-based chemicals and syngas using red mud as an additive. *Journal of Cleaner Production* 272:122847.

Chang Y., Deng L., Meng X.Y., Zhang W., Wang C.Z., Wang Y.X., Zhao S., Lin L., Crittenden J.C. (**2018**). Closed-loop electrochemical recycling of spent copper(II) from etchant wastewater using a carbon nanotube modified graphite felt anode. *Environmental Science & Technology* 52:1262–1269.

Chatel G. (**2018**). How sonochemistry contributes to green chemistry? *Journal of Ultrasonics Sonochemistry* 40:117-122.

Chen R., Chai L., Wang Y., Liu H., Shu Y., Zhao J. (**2012**). Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by Fe-C micro-electrolysis. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* 22:983-990.

Chen S., Mowery R., Chambliss C., Peter G.,Walsum P. (**2007**). Pseudo reaction kinetics of organic degradation products in diluteacid- catalyzed corn stover pretreatment hydrolisates. *Biotechnology and Bioengineering* 98(6):1135–1145.

Chowdhury S., Mazumder M., Al-Attas O., Husain T. (**2016**). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment* 569–570, 476-488.

Chum H., Johnson D., Black S., Overend R. (**1990**). Pretreatment-catalyst effects and the combined severity parameter. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 24(25):1–14.

Cooney D. (**1999**). Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton: Lewis Publishers.

Costa M. (**2003**). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology* 188(1):1-5.

D. Gisi, Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. (**2016**). An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies*.

Demirbas A. (**2004**). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 30(2):219-230.

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

Dinesh M., Ankur S., Yong S.O., Charles U., Pittman Jr. (**2014**). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review. *Bioresource Technology* 160:191–202.

Du Y., Lian F., Zhu L. (**2011**). Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environmental Pollution* 159(7):1763-1768.

Eccles H. (**1999**). Treatment of Metal-Contaminated Wastes: Why Select a Biological Process?, *TIBTECH* 17:462-465.

Emmanuel E., Pierre M., Perrodin Y. (**2009**). Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: health risk assessment for drinking water consumers. *Environment International* 35(4):718-726.

Esteghlalian A., Hashimoto A., Fenske J., Penner M. (**1997**). Modeling and optimization of the dilute-sulphuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Journal of Bioresource Technology* 59:129–136.

Freundlich H. (**1907**). Über die Adsorption in Lösungen Veber. Zeitschrift für Physikalische Chemi 57:385-470.

Fu F., Wang Q. (**2011**). Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review, *Journal of Environmental Management* 92:407-418.

Ganguly P., Sarkhel R., Das P. (**2020**). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Journal of Surfaces and Interfaces* 20:100616.

Ganji M., Fereidoon A., Jahanshahi M., Ghorbanzadeh Ahangari M. (**2012**). Elastic properties of SWCNTs with curved morphology: density functional tight binding based treatment. *Solid State Communication* 152:1526–1530.

Garrido-Baserba M., Vinardell S., Molinos-Senante M., Rosso D., Poch M. (**2018**). The economics of wastewater treatment decentralization: a techno-economic evaluation. *Environmental Science & Technology* 52:8965–8976.

Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A. (**2016**). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: effect of pH, contact time and humic acid. *Science of the Total Environment* 566-567, 76–85.

Georgieva V., Tavlieva M., Genieva S., Vlaev L. (**2015**). Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids* 208:219-226.

Georgiou E., Mihajlovic M., Petrovic J., Anastopoulos I., Dosche C., Pashalidis I., Kalderis D. (**2021**). Single-stage production of miscanthus hydrochar at low severity conditions and application as adsorbent of copper and ammonium ions. *Bioresource Technology* 337:125458.

Giakoumakis G., Politi D., Sidiras D. (**2021**). Enhancing heating value of spruce sawdust by organosolv fractionation within the biorefinery concept.

Grohse P. M., Gutknect W. F., Hodson L., Wilson B. M. (**1988**). The Fate of Hexavalent Chromium in the Atmosphere. *Research Triangle Institute*. CARB contract No. A6-096-32.

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

Hafiane A., Lemordant D., Dhahbi M. (**2000**). Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* 130:305-312.

Hagg M., Janga K., Moe S. (**2012**). Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two-stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: a statistical approach. *Bioresources* 7(1):391–411.

Hamed Mashhadzadeh A., Ghorbanzadeh Ahangari M., Salmankhani A., Fataliyan M. (**2018**). Density functional theory study of adsorption properties of non-carbon, carbon and functionalized graphene surfaces towards the zinc and lead atoms. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 104:275–285.

Hao M., Qiu M., Yang H., Hu B., Wang X. (**2021**). Recent advances on preparation and environmental applications of MOF-derived carbons in catalysis. *Science of the Total Environment* 760:143333.

Hosam S., Rafaat A. (**2018**). Heavy metals. Egypt: IntechOpen. Doi: 10.5772/intechopen.71185.

Hou J., Xu D., Li J., Sun J., Zheng S. (**2020**). Enhanced adsorption of o-phenylphenol on zeolites: a combing pore filling and hydrophobic effects. *Journal of Microporous Mesoporous Materias* 294:109860.

Hu B., Gao Z., Wang H., Wang J., Cheng M. (**2020**). Computational insights into the sorption mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanotube through density functional theory calculation and molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science* 179:109677.

Ighalo J., Adeniyi A., Adelodun A. (**2021**). Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attributes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93:117–137.

International Agency for Research on Cancer (**1996**). Chromium, nickel and welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 49. Lyon: IARC Scientific Publications.

Jacobsen S., Wyman C. (**2000**). Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 84-86:81–96.

Jacquet N., Quiévy N., Vanderghem C., Janas S., Blecker C.,Wathelet B., Devaux J., Paquat M. (**2011**). Influence of the steam explosion on the thermal stability of cellulose fibers. *Polymer Degradation and Stability* 96:1582–1588.

Janga K., Oyaas K., Hertzberg T., Moe S. (**2012**). Application of a pseudo-kinetic generalized severity model to the concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood. *Bioresurces* 7(3):2728–2741.

Jedrzejczyk M., Soszka E., Czapnik M., Ruppert A., Grams J. (**2019**). Second and Third Generation of Feedstocks. *The Evolution of Biofuels* 6:143-196.

Jjagwe J., Wilberforce Olupot P., Menya E., Mpagi Kalibbala H. (**2021**). Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 6:292-322.

Jobby R., Jha P., Yadav A., Desai N. (**2018**). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: a comprehensive review. *Chemosphere* 207:255-266.

Johnson D., Chum H., Black S. (**1990**). Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29(2):156–162.

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

Kim Y., Kreke T., Mosier N., Landisch M. (**2014**). Severity factor coefficients for subcritical liquid hot water pretreatment of hardwood chips. *Biotechnology and Bioengineering* 11(2):254–263.

Kotas J. and Stasicka Z. (**2000**). Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. *Environmental Pollution*, 107:263-283.

Kumarasinghe U., Inoue Y., Saito T., Nagamori M. (**2017**). Temporal variations in perched water and groundwater qualities at an open solid waste dumpsite in Sri Lanka. *International Journal of Geomate*, 13(38):1-8.

Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. (**2008**). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* 28:215-225.

Kuntail J., Jain Y., Shukla M., Sinha I. (**2019**). Adsorption mechanism of phenol, p-chlorophenol, and p-nitrophenol on magnetite surface: a molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids* 288:111053.

Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. (**2019**). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from Elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7:102947.

Lagergren S., K. Vetenskapsakad (**1898**). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar* 24:1-39.

Langmuir I., (**1918**). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40:1361-1403.

Li B., Yang Y., Wu H., Zhang C., Zheng W., Sun D. (**2020**). Adsorptive removal and mechanism of monocyclic aromatics by activated carbons from water: effects of structure and surface chemistry. *Colloids Surfaces* 605:125346.

Li J., Zheng B., He Y. , Zhou Y., Chen X. (**2018**). Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety* 156:125-134.

Liu L., Zhang K. (**2018**). Nanopore-based strategy for sequential separation of heavy-metal ions in water. *Environmental Science & Technology* 52:2007–2015.

Liu M., Zhu L., Zhang X., Han W., Qiu Y. (**2020**). Insight into the role of ion-pairing in the adsorption of imidazolium derivative-based ionic liquids by activated carbon. *Science of the Total Environment* 743:140644.

Lloyd T., Wyman C. (**2005**). Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Journal of Bioresource Technology* 96:1967–1977.

Lofrano G. (**2012**). Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments. *Springer*: Netherlands.

Lu X., Liu X., Zhang W., Wang X., Wang S., Xia T. (**2019**). The residue from the acidic concentrated lithium bromide treated crop residue as biochar to remove Cr (VI). *Bioresource Technology* 296:122348.

Lundh M., Jönsson L., Dahlquist J. (**2000**). Experimental Studies of the Fluid Dynamics in the Separation Zone in Dissolved Air Flotation. *Water Research* 34:21-30.

Lütke S., Igansi A., Pegoraro L., Dotto G., Pinto L., Cadaval Jr T. (**2019**). Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7:103396.

Ma H., Yang J., Gao X., Liu Z., Liu X., Xu Z. (**2019**). Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: influencing factors, regeneration and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 369:550–560.

Madhavi V., Reddy A., Reddy K., Madhavi G., Prasad T. (**2013**). An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium, *Research Journal of Recent Sciences* 2:71-83.

Malkoc E., Nuhoglu Y. (**2005**). Investigationf of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials* 127:120-128.

Megremi I. (**2010**). Distribution and biovailability of Cr in central Euboea, Greece. Central European *Journal of Geosciences* 2(2):103-123.

Menya E., Olupot P., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. (**2018**). Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: a review. *Journal of Chemical Engineering Research and Design* 129:271–296.

Merdy P., Huclier S., Koopal L. (**2006**). Modeling metal-particle interactions with an emphasis on natural organic matter. *Environmental Science & Technology* 40(24):7459-7466.

Montané D., Salvadò J., Farriol X., Jollez P., Chornet E. (**1994**). Phenomenological kinetics of wood delignification: application of a time-dependent rate constant and a generalized severity

parameter to pulping and correlation of pulp properties. *Wood Science and Technology* 28: 387–402.

Moussavi G., Barikbin B. (**2010**). Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 162:893-900.

Mwanamoki P., Devarajan N., Niane B., Ngelinkoto P. (**2015**). Trace metal distributions in the sediments from river-reservoir systems: case of the Congo river and lake Ma Vallee, Kinshasa (Democratic Republic of Congo). *Environmental Science and Pollution Researche* 22(1):586-597.

Naga A., Saied M., Shaban S., Kady F. (**2019**). Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 285:9–19.

Nagalakshmi T., Emmanuel K., Bhavani P. (**2019**). Adsorption of disperse blue 14 onto activated carbon prepared from Jackfruit-PPI-I waste. *Materials Today: Proceedings - Journals* 18:2036–2051.

Naimi L., Sokhansanj S. (**2018**). Data-based equation to predict power and energy input for grinding wheat straw, corn stover, switchgrass, miscanthus, and canola straw. *Fuel Processing Technology* 173:81-88.

Nguyen D., Tran H., Juang R., Dat N., Tomul F., Ivanets A., Woo S., Hosseini-Bandegharaei A., Nguyen V., Chao H. (**2020**). Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8:104408.

Nguyen M., Choi S., Lee J., Lee J., Sim S. (**2009**). Hydrothermal acid pretreatment of Chlamydomonas reinhardtii for ethanol production. *Journal of Microbiology and Biotechnology* 19(2):161–166.

Niu H., Volesky B., Hydrometallurgy J. (**2006**). Biosorption of chromate and vanadate species with waste crab shells. *Hydrometallurgy* 84(1-2):28–36.

Noradoun C.E., Cheng I.F. (**2005**). EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system. *Environment Science Technology* 39:7158–7163.

Ouyang J., Zhou L., Liu Z., Heng J., Chen W. (**2020**). Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical mircopollutants from wastewater: a review. *Separation and Purification Technology* 253, 117536.

Overend R., Chronet E. (**1987**). Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Journal of Philosophical Transactions of the Royal Society A* 321:523–536.

Pedersen M., Meyer A. (**2010**). Lignocellulose pretreatment severity – relating pH to biomatrix opening. *Journal of New Biotechnology* 27(6):739–750.

Pedersen M., Vikso-Nielsen A., Meyer A. (**2010**). Monosaccharide yield and lignin removal from wheat straw in response to catalyst type and pH during mild thermal pretreatment. *Journal of Process Biochemistry* 45:1181–1186.

Politi D., Sidiras D. (**2020**). Modified spruce sawdust for sorption of hexavalent chromium in batch systems and fixed-bed columns. *Molecules* 25(21):5156.

Redlich O., Peterson D. (**1959**). A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry A* 63:1024.

Reuter J., Perdue E. (**1977**). Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:325-334.

Rubio M., Tortosa J., Quesada J., Gomez D. (**1998**). Fractionation of lignocellulosics. Solubilization of corn stalk hemicellulases by autohydrolysis in aqueous medium. *Biomass Bioenergy* 15(6): 483–491.

Saeman J. (**1945**). Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at higher temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37:43–52.

Sajjadi S., Meknati A., Lima E., Dotto G., Mendoza-Castillo D., Anastopoulos I., Alakhras F., Unuabonah E., Singh P., Hosseini-Bandegharaei A. (**2019**). A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb(II) sorption. *Journal of Environmental Management* 236:34–44.

Sajjadi S., Mohammadzadeh A., Tran H., Anastopoulos I., Dotto G., Lopi Z., Sivamani S., Rahmani-Sani A., Ivanets A., Hosseini-Bandegharaei A. (**2018**). Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent. *Journal of Environmental Management* 223:1001–1009.

Sakultantimetha A., Bangkedphol S., Lauhachinda N., Homchan U., Songsasen A. (**2009**). Environmental fate and transportation of cadmium, lead and manganese in a river environment using the EPISUITE program. *Natural Sciences* 43:620-627.

Salomón-Negrete M., Reynel-Ávila H., Mendoza-Castillo D., Bonilla-Petriciolet A., Duran-Valle C. (**2018**). Water defluoridation with avocado-based adsor- bents: synthesis, physicochemical characterization and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids* 254:188–197.

Seigneur C., Constantinou E. (**1995**). Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium. *Environmental Science & Technology* 1(29).

Shahid M., Shamsad S., Rafiq M., Khalid S., Bibi I. (**2017**). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere* 178:513-533.

Shakya A., Núnez-Delgado A., Agarwal T. (**2019**). Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* 251:109570.

Shan H. (**2004**). Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59(1):171-177.

Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S. (**2005**). Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31:739-753.

Shen F., Liu J., Zhang Z., Dong Y., Gu C. (**2018**). Density functional study of hydrogen sulfide adsorption mechanism on activated carbon. *Journal of Fuel Processing Technology* 171:258–264.

Silverstei R., Sharma-Shivappa R., Boyette M., Osborne J. (**2007**). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology* 98:3000–3011.

Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N.R., Lohchab R.K. (**2011**). Removal of Sulphate, COD and Cr(VI) in Simulated and Real Wastewater by Sulphate Reducing Bacteria Enrichment in Small Bioreactor and FTIR Study. *Bioresource Technology* 102:677-682.

Son E.B., Poo K.M., Chang J.S., Chae K.J. (**2018**). Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. *Science of the Total Environment* 615:161–168.

Sridhar S., Sakthivel A., Sangunathan U., Balasubramanian M. (**2017**) Heavy metal concentration in groundwater from besant nagar to sathankuppam, South Chennai, Tamil Nadu, India. *Applied Water Science* 7:4651-4662.

Srivastava S., Agrawal S., Mondal M. (**2015**). A review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin. *Environmental Science and Pollution Research* 22:15386–15415.

Srivastava S., Thakur I. (**2007**). Evaluation of biosorption potency of Acinetobacter sp. for removal of hexavalent chromium from tannery effluent. *Biodegradation* 18:637-646.

Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Karivali M., Lekkas T.D. (**2003**). Chromium Species Behavior in the Activated Sludge Process. *Chemosphere* 52, 1059-1067.

Strawn D.G., Baker L.L. (**2009**). Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Pollution* 157:2813–2821.

Supong A., Bhomick P., Baruah M., Pongener C., Sinha U., Sinha D. (**2019**). Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. *Journal of Sustainable Chemistry and Pharmacy* 13:100159.

Taşar S., Kaya F., Özer A. (**2014**). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(2):1018-1026.

Temel B., Mekine M., Reuter K., Seheffler M., Metiu H. (**2007**). Does phenomenological kinetics provide an adequate description of heterogenous catalytic reaction? *The Journal of Chemical Physics* 126:204711.

Temiz E., Akpinar O. (**2017**). The effect of severity factor on the release of xylose and phenolics from rice husk and rice straw. *Waste and Biomass Valorization* 8(2):505–516.

Tempkin M., Pyzhev V. (**1940**). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 12:327-356.

Thompson K.A., Shimabuku K.K., Kearns J.P., Knappe D.R.U., Scott Summers R., Cook S.M. (**2016**). Environmental comparison of biochar and activated carbon for tertiary wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 50:11253–11262.

Tran H., Nguyen H., Woo S., Nguyen T., Vigneswaran S., Hosseini-Bandegharaei A., Rinklebe J., Kumar Sarmah A., Ivanets A., Dotto G., Bui T., Juang R., Chao H. (**2019**). Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49(23):2155-2219.

Tumolo M., Ancona V., Paola D., Losacco D. (**2020**). Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview. *International Journal of Environmental Research and Public Helath* 17(15) 5438.

Tran H., Wang Y., You S., Chao H. (**2017**). Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of interactions. *Journal of Process Safety and Environmental Protection* 107:168–180.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (**1997**). Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. *Office of Solid Waste and Emergency Response*.

U.S. EPA (**2000**). In situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Technical Resource Guide, EPA/625/R-00/005, *Office of Research and Development*.

Uzuner S., Sharma-Shivappa R., Cekmecelioglu D., Kolar P. (**2018**). A novel oxidative destruction of lignin and enzymatic digestibility of hazelnut shells. *Journal of Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 13:110-115.

Vaiopoulou E., Gikas P. (**2020**). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere* 254:126-137.

Vardhan K., Kumar P., Panda R. (**2019**). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids* 290:1-22.

Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M. (**2006**). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology* 97(12):1411-1419.

Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J. (**2004**). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38(4):992-1002.

Wang S., Mulligan C. (**2006**). Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 138(3):459-470.

Wang T.C., Cao Y., Qu G.Z., Sun Q.H., Xia T.J., Guo X.T., Jia H.Z., Zhu L.Y. (**2018**). Novel Cu (II)-EDTA decomplexation by discharge plasma oxidation and coupled Cu removal by alkaline precipitation: underneath mechanisms. *Environmental Science & Technology* 52:7884–7891.

Wang X., Liu W., Tian J., Zhao Z., Hao P. (**2014**). Cr(VI), Pb(II), Cd(II) adsorption properties of nanostructured BiOBr microspheres and their application in a continuous filtering removal device for heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry* 2:2599-2608.

Wang Y., Liu R. (**2017**). Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. *Journal of Fuel Processing Technology* 160:55-63.

Weber W., Morris J. (**1963**). Kinetics of adsorption on carbon solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89:31-59.

Wu P., Jiang L.Y., He Z., Song Y. (**2017**). Treatment of metallurgical industry wastewater for organic contaminant removal in China: status, challenges, and perspectives. *Environmental Science-Water Research & Technology* 3:1015–1031.

Xie N., Wang H., You C. (**2021**). Role of oxygen functional groups in Pb 2 + adsorption from aqueous solution on carbonaceous surface: a density functional theory study. *Journal of Hazardous Materials* 405:124221.

Xu J., Zhang B., Lu X., Zhou Y., Fang J., Li Y. (**2018**). Nanoscale observation of microfibril swelling and dissolution in ionic liquids. *ACS Sustainable Chemical Engineering* 6(1):909-917.

Xu Y., Wu Y., Han J., Li P. (**2017**). The current status of heavy metal in lake sediments from China: pollution and ecological risk assessment. *Ecology and Evolution* 7:5454-5466.

Xu Z., Shan C., Xie B.H., Liu Y., Pan B.C. (**2017**). Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/ persulfate and UV/H2O2: efficiency and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental Journal* 200:439–447.

Yacoumi S., Tien C. (**1994**). Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions: Models, Algorithms and Applications. Boston: *Kluwer Academic Publishers*.

Yang S., Wu Y., Aierken A., Zhang M., Fang P., Fan Y., Ming Z. (**2016**). Mono/competitive adsorption of arsenic(III) and nickel(II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60:213-221.

Zafar M., Saeed M., Nadeem R., Sumrra S., Shafqat S., Qayyum M. (**2019**). Chemical pretreatments of *Trapa bispinosa's* peel (TBP) biosorbent to enhance adsorption capacity for Pb(II). *Journal of Open Chemistry* 17(1):28-46.

Zhang M. (**2011**). Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal* 172:361-368.

Zhang Y., Meng Y., Ma L., Ji H., Lu X., Pang Z., Dong C. (**2021**). Production of biochar from lignocellulosic biomass with acidic deep eutectic solvent and its application as efficient adsorbent for Cr (VI). *Journal of Cleaner Production* 324:129270.

Zhou N., Zhang Y., Wu X., Gong X., Wang Q. (**2011**). Hydrolysis of Chlorella biomass for fermentable sugars in the presence of HCl and MgCl2. *Bioresource Technology* 102:10158–10161.

Zoulikha M., Thierry M., Quiyu Z., Nouviaire A., Sid-Ahmed R. (**2015**). Combined steam-explosion toward vacuum and dilute-acid spraying of wheat straw. Impact of severity factor on enzymatic hydrolysis. *Renew Energy* 78:516–526.

Αλμπάνης Τ. (**2009**). Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη: *Τζιόλα*.

Βουτσαδάκη Σ. (**2009**). Οργανική σύνθεση νέων αζα-μακροκυκλικών και φαινανθρολινικών φθορισμομετρικών δεικτών ενισχυμένης μεταλλοδεσμευτικής ικανότητας τοξικών μεταλλοϊόντων και υψηλής κβαντικής απόδοσης (Διδακτορική διατριβή). Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο.

Γκιώνη Α. (**2015**). Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε αναγωγικό περιβάλλον (Διδακτορική διατριβή). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.

Γρηγοροπούλου Ε. (**2007**). Περιβαλλοντική Μηχανική Μέρος Ι: Υγρά και Στερεά Απόβλητα. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.

Ιωάννου Α. (**2001**). Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Μιχαηλίδης Μ. (**2015**). Βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (Διδακτορική διατριβή). Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Οικονόμου Μ. (**2010**). Αλληλεπίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος-υδροφόρος ορίζοντας-φυτά της λεκάνης Ασωπού. Δυνατότητες αντιμετώπισης. Σημειώσεις του ΠΜΣ: Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία. ΕΚΠΑ, Αθήνα.

Σαμαράς Π. (**1995**). Παραγωγή, χαρακτηρισμός και προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από ελληνικό λιγνίτη (Διδακτορική διατριβή). Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.