



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ,
ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΜΕΣΩ
ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ.**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ Γ. ΛΟΥΡΕΝΤΖΑΤΟΥ

Διπλωματούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ

Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ,
ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΜΕΣΩ
ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ Γ. ΛΟΥΡΕΝΤΖΑΤΟΥ

Διπλωματούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Φ. ΤΣΟΠΕΛΑΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2022

Copyright © Ιωάννης Γ. Λουρεντζάτος, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», υπό την επίβλεψη της κας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, Ομότιμης Καθηγήτριας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και τη συνεπίβλεψη του κ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Η συγκεκριμένη μελέτη, αποτελεί συνέχεια μακροχρόνιας έρευνας της ερευνητικής ομάδας της Καθηγήτριας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, στα πλαίσια της ανάκτησης σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ, ερευνητικό πεδίο το οποίο προσελκύει ιδιαίτερα το επιστημονικό ενδιαφέρον, εξαιτίας των σημαντικών περιβαλλοντικών και οικονομικών προεκτάσεων διεθνώς. Επιπλέον, η εργασία εναρμονίζεται και με τις σύγχρονες ερευνητικές προσεγγίσεις, εφαρμόζοντας κατεργασία βιοεκχύλισης «πράσινου χαρακτήρα».

Θερμές ευχαριστίες και την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου οφείλω να εκφράσω στην επιβλέπουσα Καθηγήτρια κυρία Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, για την εμπιστοσύνη που εξ' αρχής μου έδειξε, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα, την υπομονετική επίβλεψη σε όλα τα στάδια της εργασίας, τις πολύτιμες υποδείξεις της και το αμείωτο ενδιαφέρον. Ιδιαίτερο ευχαριστώ απευθύνω και στον συνεπιβλέποντα Καθηγητή κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, για την επιστημονική καθοδήγηση, το ενδιαφέρον και τον εποικοδομητικό προβληματισμό που μου καλλιέργησε στα πλαίσια της επιστημονικής μου παιδείας. Τέλος, ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κύριο Φώτη Τσόπελα, για τη συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή, καθώς τις υποδείξεις και τις διορθώσεις που πραγματοποίησε για την ολοκλήρωση του κειμένου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω ακόμη στην Δρ. Κυριακή Κισκήρα, Μεταδιδακτορική συνεργάτιδα της Ομότιμης Καθηγήτριας κας Όξενκιουν-Πετροπούλου, για την πολύτιμη καθοδήγησή της στα πειράματα και τη συμβολή της στη συγγραφή της εργασίας, καθώς και των ανακοινώσεων των επιστημονικών συνεδρίων που συμμετείχα.

Ευχαριστώ επίσης το προσωπικό των συνεργαζόμενων εργαστηρίων της Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, του Ελέγχου και Ποιότητας Διεργασιών και Προϊόντων και της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για τη συνεργασία και τη συμβολή στις ανακοινώσεις των επιστημονικών συνεδρίων και ειδικότερα την Δρ. Βέρα Λυμπεροπούλου, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, την Δρ. Λαμπρινή-

Αρετή Τσακανίκα, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, τον Καθηγητή κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο, την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, τον κύριο Χάρη Παυλόπουλο, την Καθηγήτρια κυρία Μαγδαληνή Κροκίδα και τον Δρ. Κλάους Όξενκιουν.

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν οι παρακάτω δύο ανακοινώσεις, σε ένα διεθνές και ένα πανελλήνιο επιστημονικό συνέδριο.

- K. Kiskira, I. Lourentzatos, Th. Lympferopoulou, L.A. Tsakanika, Ch. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, K.M. Ochsenkühn, G. Lyberatos and M. Ochsenkühn-Petropoulou, “Biorecovery of Scandium from bauxite residue”, 9th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Corfu, 15-18 June 2022.
- Ι. Λουρεντζάτος, Κ. Κισκήρα, Θ. Λυμπεροπούλου, Λ. Α. Τσακανίκα, Κ. Παπαδοπούλου, Χ. Παυλόπουλος, Κ. Μ. Όξενκιουν, Γ. Λυμπεράτος, Η. Χατζηθεοδορίδης και Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Βιοεκχύλιση Σκανδίου από Βιομηχανικό Παραπροϊόν Επεξεργασίας Βωξίτη”, 13^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2-4 Ιουνίου 2022.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ερυθρά ιλύς (E.I.) είναι το κύριο παραπροϊόν της χημικής επεξεργασίας βωξίτη για την παραγωγή της αλουμίνας. Η απόθεσή της αποτελεί ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω των υψηλών ρυθμών παραγωγής της και της αλκαλικότητάς της. Παράλληλα, αποτελεί ένα υλικό πλούσιο σε πολύτιμα μέταλλα, όπως οι σπάνιες γαίες (REEs), συμπεριλαμβανομένου του σκανδίου (Sc) οι οποίες εντάσσονται στην κατηγορία των κρίσιμων πρώτων υλών (CRMs) και παρουσιάζουν προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές, με υψηλό οικονομικό ενδιαφέρον και περιορισμένη παγκόσμια παραγωγή. Η ελληνική E.I. παρουσιάζει συγκέντρωση Sc της τάξεως του 0,1 kg/ton, ποσότητα που αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 95 % της οικονομικής αξίας όλων των REEs στην E.I.. Η αξιοποίηση της E.I. ως χαμηλού κόστους πηγή μετάλλων τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος είναι μία προοπτική καλύτερης διαχείρισης των παραγόμενων αποθεμάτων της, συμβάλλοντας στην εισαγωγή των βιομηχανικών καταλοίπων και πάλι στον οικονομικό κύκλο. Διάφορες διεργασίες έχουν προταθεί για την ανάκτηση Sc από την E.I., κυρίως η υδρομεταλλουργική μέθοδος, με χρήση ανόργανων οξέων όπως το νιτρικό, το υδροχλωρικό, το θειικό και το φωσφορικό οξύ, σε διάφορες συνθήκες εκχύλισης. Η βιοεκχύλιση αποτελεί μια καινοτόμο και περιβαλλοντικά φιλική, εναλλακτική προσέγγιση, με αξιόλογη δυνατότητα ανάκτησης σκανδίου από την E.I.. Στην παρούσα εργασία, αναπτύσσεται μέθοδος βιοεκχύλισης για την ανάκτηση Sc από E.I. χρησιμοποιώντας τον μύκητα *Aspergillus niger*. Η πειραματική διαδικασία βασίζεται στη μεθοδολογία Taguchi, εφαρμόζοντας έναν σχεδιασμό τριών μεταβλητών. Οι παράγοντες που μελετώνται είναι η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, η πυκνότητα πολφού E.I. και η συγκέντρωση του μύκητα. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με προηγούμενες έρευνες, στο ίδιο βιομηχανικό παραπροϊόν, με χρήση του βακτηρίου *Acetobacter tropicalis* και χωνεμένου υπολείμματος από αναερόβιο χωνευτήρα πιλοτικής κλίμακας. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης όπως η φασματομετρία οπτικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος, η υγρή χρωματογραφία και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή εφαρμόζονται πριν και μετά τα πειράματα για την κατανόηση της επίδρασης της εκχύλισης στον μικροοργανισμό και την E.I.. Το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης Sc, σε 20 ημέρες, ανέρχεται σε 46 %, υπό την ταυτόχρονη δράση οργανικών οξέων και με 1 % πολφό E.I., που αναδεικνύεται ως η σημαντικότερη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας.

Λέξεις κλειδιά: Βιοεκχύλιση, Ερυθρά ιλύς, *Aspergillus niger*, Σκάνδιο, Σπάνιες γαίες, Βιομηχανικό απόβλητο.

ABSTRACT

Red mud (R.M.) is the principle industrial by-product generated by the chemical treatment of bauxite for alumina production. The great, annual production rhythms and its high alkalinity are causing deposition and management problems with serious environmental impact. At the same time, R.M. contains significant amounts of valuable metals, such as rare earth elements (REEs), including Scandium (Sc), which are classified as critical raw materials (CRMs), due to their high-tech applications of high economic importance and their globally limited production. The high Sc content of 0,1 kg/ton in the Greek bauxite residue represents more than 95 % of the economic value of all REEs in the R.M.. The utilization of the R.M. as a low-cost secondary source of metals with technoeconomical interest is a prospect of better reserves management, aiming to reduce stockpiling and introduce it in the economic cycle. Scandium extraction from R.M. has been investigated mostly by hydrometallurgical methods, using different mineral acids, such as nitric, hydrochloric, sulphuric, phosphoric acids, under different leaching conditions. Bioleaching is an innovative and environmentally friendly approach for the extraction of Sc from R.M.. In this work, bioleaching of Sc from bauxite residue by using the fungus *Aspergillus niger* is studied. The experimental process is based on Taguchi's methodology, by applying a design of three variables. Bioleaching experiments were performed under various pulp densities, sucrose and fungal concentrations. The results were compared with previous studies in the same material using the bacterium *Acetobacter tropicalis* and digested residue (anaerobic digestion waste) from a pilot-scale anaerobic digester. Instrumental methods of analysis such as inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, high performance liquid chromatography and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy are applied before and after the experiments in order to understand the process effects on the microorganism and the R.M.. Maximum Sc recovery 46 %, achieved in 20 days, under the synergistic effect of organic acids, and at 1 % pulp density (S/L), which emerges as the most important control factor.

Keywords: Bioleaching, Red mud, *Aspergillus niger*, Scandium, Rare earth elements, Industrial by-product.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT	vii
ΜΕΡΟΣ Α – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΩΞΙΤΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ.....	3
2.1 Περιγραφή βωξιτών.....	3
2.2 Βωξιτικά κοιτάσματα.....	4
2.3 Παραγωγή αλουμίνας.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ.....	9
3.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος.....	9
3.2 Απόθεση ερυθράς ιλύος και περιβάλλον.....	10
3.3 Αξιοποίηση και χρήσεις της ερυθράς ιλύος.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΚΑΙ ΣΚΑΝΔΙΟ.....	12
4.1 Η ομάδα των Σπανίων Γαιών.....	12
4.2 Το Σκάνδιο.....	13
4.3 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα σπανίων γαιών και Sc.....	14
4.4 Προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές των σπανίων γαιών και του Sc.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥ.....	19
5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	19
5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	20
5.3 Μεταλλουργικές μέθοδοι με χρήση ιοντικών υγρών.....	21
5.4 Βιομεταλλουργικές μέθοδοι.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	26

6.1	Φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού – ICP-OES	26
6.2	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης – HPLC	27
6.3	Περιθλασιμετρία ακτίνων-X – XRD	28
6.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή – SEM-EDX.....	29
6.5	Φασματοφωτομετρία υπεριώδους και ορατού – UV-Vis	31
6.6	Στατιστική μέθοδος Taguchi.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ		34
ΜΕΡΟΣ Β – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ		36
8.1	Επιλογή παραμέτρων βιοεκχύλισης.....	36
8.2	Σχεδιασμός Taguchi και στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	36
8.3	Διάγραμμα ροής.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....		40
9.1	Ερυθρά ιλύς.....	40
9.2	Μικροοργανισμός	40
9.3	Λοιπά αντιδραστήρια.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....		42
10.1	Επωαστήρας για έλεγχο συνθηκών ανάπτυξης και εκχύλισης.....	42
10.2	ICP-OES για προσδιορισμό Σκανδίου.....	42
10.3	HPLC για προσδιορισμό οργανικών οξέων.....	43
10.4	XRD για προσδιορισμό ορυκτολογικής σύστασης.....	44
10.5	SEM-EDX για μελέτη μορφολογίας και σημειακής χημικής σύστασης.....	44
10.6	UV-Vis για έλεγχο της ανάπτυξης του μικροοργανισμού.....	45
10.7	TSS-VSS για έλεγχο της ανάπτυξης του μικροοργανισμού.....	45
10.8	Οπτικό μικροσκόπιο για μελέτη μορφολογίας.....	46
10.9	Μικρές συσκευές και βοηθητικά όργανα.....	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	49
11.1 Επεξεργασία ερυθράς ιλύος	49
11.2 Καλλιέργεια μικροοργανισμού	49
11.3 Πειράματα Βιοεκχύλισης.....	50
11.4 Πειράματα ελέγχου δράσης άλλων βιοδιεργασιών.....	51
11.5 Πειράματα επίδρασης ανακαλλιέργειας	52
11.6 Δειγματοληψίες και προετοιμασία δειγμάτων	52
 ΜΕΡΟΣ Γ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	56
12.1 Ανάπτυξη μικροοργανισμού	56
12.2 Πειράματα βιοεκχύλισης.....	63
12.3 Πειράματα βιοσυσσώρευσης	76
12.4 Πειράματα ανακαλλιέργειας	77
12.5 Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης.....	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	83
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2. 1 Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη και παγκόσμια παραγωγή βωξίτη και αλουμίνας για τα έτη 2020 και 2021.

Πίνακας 2. 2 Κύριοι προμηθευτές παγκόσμιας και ευρωπαϊκής αγοράς βωξίτη.

Πίνακας 4. 1 Τιμή (οξειδίων) σπανίων γαιών στις Η.Π.Α. το 2020. Καθαρότητες 99,5 % για οξείδια La, Ce, Nd, Dy και 99,99 % για οξείδια Y, Eu, Tb, Sc.

Πίνακας 4. 2 Κύριοι προμηθευτές της αγοράς σπανίων γαιών.

Πίνακας 4. 3 Παγκόσμια αποθέματα και παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών για τα έτη 2020 και 2021.

Πίνακας 5. 1 Ανάκτηση Sc και άλλων μετάλλων, υπό διάφορες συνθήκες βιοεκχύλισης ερυθράς ιλύος.

Πίνακας 8. 1 Πειραματικός σχεδιασμός Taguchi $L_9(3^3)$.

Πίνακας 12. 1 Χρόνοι ανάσχεσης οργανικών οξέων καλλιέργειας *A. niger*.

Πίνακας 12. 2 Χρόνοι ανάσχεσης οργανικών οξέων πειράματος βιοεκχύλισης.

Πίνακας 12. 3 Χημικές αναλύσεις σημείων.

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 8. 1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

Διάγραμμα 12. 1 Καμπύλες ανάπτυξης βιομάζας από τον *A. niger* κατά τα πειράματα καλλιέργειας, ανακαλλιέργειας και βιοσυσσώρευσης Sc.

Διάγραμμα 12. 2 Καμπύλες pH των καλλιιεργειών *A. niger* στις φιάλες Erlenmeyer συναρτήσει του χρόνου.

Διάγραμμα 12. 3 Χρωματογραφήματα οργανικών οξέων καλλιιεργειών *A. niger* την 8^η, την 15^η και την 29^η ημέρα.

Διάγραμμα 12. 4 Μεταβολή του pH των πειραμάτων βιοεκχύλισης συναρτήσει του χρόνου.

Διάγραμμα 12. 5 Καμπύλη ανάπτυξης βιομάζας *A. niger* κατά τα πειράματα βιοεκχύλισης.

Διάγραμμα 12. 6 Χρωματογραφήματα οργανικών οξέων του πειράματος βιοεκχύλισης Π4, την 4^η, 7^η, 11^η, 13^η, 15^η και 18^η ημέρα.

Διάγραμμα 12. 7 Καμπύλες συγκέντρωσης Sc σε mg/L συναρτήσει του χρόνου, για τα 9 πειράματα βιοεκχύλισης Sc από ερυθρά ιλύ με τον μύκητα *A. niger*.

Διάγραμμα 12. 8 Καμπύλες % ανάκτησης Sc συναρτήσει του χρόνου, για τα 9 πειράματα βιοεκχύλισης Sc από ερυθρά ιλύ με τον μύκητα *A. niger*.

Διάγραμμα 12. 9 Κατανομές συγκεντρώσεων Sc σε mg/L α) ως προς την περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό σε g/L, β) ως προς την πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος (S/L) σε % ποσοστό και γ) ως προς την αρχική συγκέντρωση μύκητα σε % ποσοστό.

Διάγραμμα 12. 10 Αναμενόμενες α) συγκεντρώσεις και β) ανακτήσεις Sc σε διάστημα 15 ημερών, συναρτήσει της περιεκτικότητας σακχαρόζης στο medium και της πυκνότητας πολφού ερυθράς ιλύος.

Διάγραμμα 12. 11 Φασματογραφήματα σημειακής χημικής ανάλυσης EDX σημείων.

Διάγραμμα 12. 12 Φασματογράφημα χημικής ανάλυσης EDX στην επιφάνεια κόκκου.

Διάγραμμα 12. 13 Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος πριν και μετά την βιοεκχύλιση με τον *A. niger*.

Διάγραμμα 12. 14 α) Καμπύλη συγκεντρώσεων Sc και β) καμπύλη pH για πείραμα ελέγχου φαινομένου βιοσυσσώρευσης Sc από τον μύκητα *A. niger*.

Διάγραμμα 12. 15 Καμπύλες % ανάκτησης Sc από πείραμα βιοεκχύλισης με καλλιέργεια *A. niger* και από πείραμα βιοεκχύλισης με ανακαλλιέργεια *A. niger*.

Διάγραμμα 12. 16 Καμπύλες μέγιστης % ανάκτησης Sc από τον χημειοετεροτροφικό μύκητα *Aspergillus niger* και το χημειοετεροτροφικό βακτήριο *Acetobacter tropicalis*.

Διάγραμμα 12. 17 Ανάκτηση (%) Sc από υδρομεταλλουργικές και βιομεταλλουργικές κατεργασίες, υπό τη συνθήκη $S/L = 10 \%$.

Διάγραμμα 12. 18 Μέγιστη % ανάκτηση Sc από υδρομεταλλουργικές και βιομεταλλουργικές κατεργασίες.

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 2. 1** Διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer για την παραγωγή της αλουμίνας.
- Εικόνα 4. 1** Οι θέσεις των σπανίων γαιών στον περιοδικό πίνακα.
- Εικόνα 4. 2** Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του σκανδίου.
- Εικόνα 6. 1** Σχεδιάγραμμα πυρσού φασματομετρίας οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.
- Εικόνα 6. 2** Διάταξη τεχνικής υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης.
- Εικόνα 6. 3** Περίθλαση ακτίνων-X σε κρυσταλλικά επίπεδα ενδιάμεσης απόστασης d , σύμφωνα με τον νόμο του Bragg.
- Εικόνα 6. 4** Σχηματική απεικόνιση της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στην οποία φαίνονται η πηγή ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί εστίασης, τα πηνία σάρωσης, η θέση του δείγματος και ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Εικόνα 9. 1** Χημειοετροτροφικός μύκητας *A. niger* σε υγρή, «ενεργοποιημένη» μορφή.
- Εικόνα 10. 1** Επωαστήρας-αναδευτήρας.
- Εικόνα 10. 2** Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής και οι εργαστηριακές διατάξεις αναλύσεων.
- Εικόνα 10. 3** Υγροχρωματογράφος υψηλής απόδοσης.
- Εικόνα 10. 4** Περιθλασίμετρο ακτίνων-X.
- Εικόνα 10. 5** Φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους και δείγματα προς ανάλυση μέσα σε κυψελίδες.
- Εικόνα 10. 6** Κάψα μέτρησης βιομάζας μετά την ξήρανση και μετά την εξαέρωση.
- Εικόνα 10. 7** Μικροεξοπλισμός εργαστηρίου. α) θερμική-μαγνητική τράπεζα, β1 και β2) ζυγοί ακριβείας, γ) πυριαντήριο ξήρανσης, δ) πηριαντήριο εξαέρωσης, ε) φορητό ηλεκτρονικό πεχάμετρο, στ) θάλαμος βιολογικής ασφάλειας.
- Εικόνα 11. 1** Ερυθρά ιλύς σε μορφή «κέικ» και λειοτριβημένη.
- Εικόνα 11. 2** Διάταξη διήθησης υπό κενό με φίλτρο κυταρρίνης πορώδους 0,45 μm .
- Εικόνα 11. 3** Διήθηση με χρήση φίλτρου Uniflo Nylon 0,22 μm .
- Εικόνα 11. 4** Ερυθρά ιλύς βιοεκχύλισης και υγρή καλλιέργεια μύκητα μετά από ξήρανση.
- Εικόνα 12. 1** Στρώμα ανάπτυξης μύκητα στην επιφάνεια καλλιέργειας.
- Εικόνα 12. 2** Αποικία *A. niger* σε τρυβλίο Petri.
- Εικόνα 12. 3** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου 50x μεταβαλλόμενου εστιακού βάθους στο κέντρο της οποίας διακρίνονται α) κόκκος ερυθράς ιλύος, β) υφές και γ) υφές και κονίδια του *A. niger*.

Εικόνα 12. 4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου 50x στην οποία διακρίνονται δύο υφές *A. niger* στις απολήξεις των οποίων αναπτύσσονται τα κονίδια με τους σπόρους τους.

Εικόνα 12. 5 Εικόνα SEM στην οποία διακρίνονται μορφολογικά χαρακτηριστικά του *A. niger*. α) πλέγμα υφών και κονίδιο, β) κονίδιο σφαιρικού σχήματος σε απόληξη υφής και γ) κονίδιο με φιαλίδια και κονιδιοσπόρια.

Εικόνα 12. 6 Εικόνα SEM στο κέντρο της οποίας διακρίνεται οργανικό συσσωμάτωμα πάνω σε κόκκους ερυθράς ιλύος.

Εικόνα 12. 7 Επιφάνεια κόκκου ερυθράς ιλύος στην οποία πραγματοποιείται χημική ανάλυση EDX.

ΜΕΡΟΣ Α – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πριν από δύο χρόνια, ο βωξίτης προστέθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στην κατηγορία των κρίσιμων πρώτων υλών, οι οποίες παρουσιάζουν υψηλό τεχνοοικονομικό ενδιαφέρον και ενδεχόμενο κίνδυνο ανεφοδιασμού. Τα κοιτάσματα βωξίτη είναι η κύρια πηγή παραγωγής του αργιλίου, αλλά κυρίως είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή της αλουμίνας. 90 % της ποσότητας βωξιτών που εξορύσσεται σε παγκόσμια κλίμακα ετησίως, χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία της βιομηχανίας αλουμινίου με αλουμίνα. Σημαντική θέση στην γραμμή εφοδιασμού κατέχει η Ελλάδα, η οποία είναι η πρώτη χώρα παραγωγής στον ευρωπαϊκό χώρο και δωδέκατη παγκόσμια. Οι εγκαταστάσεις της εταιρείας Mytilineos S.A. στις οποίες εξορύσσεται ελληνικός βωξίτης από τα γεωλογικά στρώματα την ενότητας Παρνασσού, παρουσιάζουν ετήσια δυναμική παραγωγή 875.000 τόνων αλουμίνας.

Η κατεργασία με την οποία παράγεται η αλουμίνα από το πρωτογενές βωξιτικό πέτρωμα περιγράφεται στη μέθοδο Bayer. Το προϊόν της χημικής κατεργασίας του βωξίτη είναι υψηλής ποιότητας και καθαρότητας μεγαλύτερης από 90 %. Παράλληλα όμως με την αλουμίνα παράγεται και ένα βιομηχανικό παραπροϊόν σε αναλογία περίπου 1:1,5 αντίστοιχα, που ονομάζεται ερυθρά ιλύς (E.I.). Η E.I. αποτελεί ένα βωξιτικό απόβλητο ιδιαίτερα αλκαλικό και λεπτόκοκκο, με μεγάλους παραγόμενους όγκους, που δημιουργούν περιβαλλοντικές ανησυχίες κατά την απόθεσή τους. Εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησής τους με εφαρμογές στην κεραμοποιία, στην οδοποιία, σε χωματοουργικές εργασίες και στην τσιμεντοβιομηχανία επιδιώκονται για μείωση του όγκου των αποτιθέμενων αποβλήτων.

Ένας ακόμη τρόπος αξιοποίησης των βωξιτικών αποβλήτων είναι η χημική επεξεργασία τους για την ανάκτηση μετάλλων. Η χημική σύσταση της E.I. περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα οξειδίων και αλάτων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, τα οποία παρουσιάζουν αξιόλογες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, έχουν προσδιοριστεί συγκεντρώσεις σπανίων γαιών ~1 kg/t ξηράς E.I. και σκανδίου ~120 g/t, τα οποία είναι στοιχεία με υψηλό οικονομικό ενδιαφέρον και χρήσεις σε προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές και πράσινες τεχνολογίες.

Σε προγενέστερες εργασίες υδρομεταλλουργικών μεθόδων έκπλυσης της E.I. με ανόργανα οξέα, που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής

Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και οι οποίες εντάσσονται στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Horizon 2020 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας για το έργο “SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by-products.”, προσδιορίστηκαν επιτυχώς ανακτήσεις σκανδίου. Προκειμένου να μειωθούν επιπλέον τα παραγόμενα απόβλητα κυρίως ανόργανων οξέων, εφαρμόστηκε με επιτυχία μία σύγχρονη, καινοτόμος κατεργασία, η οποία αξιοποιεί τη μεταβολική δραστηριότητα μικροοργανισμών.

Η μέθοδος της βιοεκχύλισης επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται μικροοργανισμός που εκκρίνει οργανικά οξέα. Με βάση την προηγούμενη πρόοδο της εργαστηριακής ομάδας, στην παρούσα εργασία επιλέγεται η συστηματική και εκτεταμένη μελέτη της ανάκτησης σκανδίου με κατεργασία βιοεκχύλισης χρησιμοποιώντας τον χημειοτεροτροφικό μύκητα *Aspergillus niger*. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία για τη χρήση βιομεταλλουργικών κατεργασιών και ο περιβαλλοντικά φιλικός χαρακτήρας τους αποτέλεσαν τους κύριους ερευνητικούς λόγους εκπόνησης της εργασίας.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, η πυκνότητα πολφού Ε.Ι. και η αρχική συγκέντρωση του μύκητα. Για τη μελέτη της συνεργιστικής δράσης των παραγόντων και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε πειραματικός σχεδιασμός κατά τη μεθοδολογία Taguchi.

Οι προηγμένες φυσικές μέθοδοι ανάλυσης της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με μικροαναλυτή χρησιμοποιήθηκαν πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την μέθοδο εκχύλισης, για τη λεπτομερή μελέτη του οργανισμού και της Ε.Ι. και για τον προσδιορισμό των μελετώμενων συγκεντρώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΩΞΙΤΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

2.1 Περιγραφή βωξιτών

Ο βωξίτης αποτελεί πέτρωμα πλούσιο σε ένυδρα οξείδια του αργιλίου, τα οποία περιλαμβάνουν τον γκιπσίτη $[Al(OH)_3]$, το διάσπορο $[\alpha-AlO(OH)]$ και τον βαιμίτη $[\gamma-AlO(OH)]$, σε σημαντικές συγκεντρώσεις ώστε να αποτελεί το σημαντικότερο κοίτασμα αργιλίου παγκοσμίως [1, 2]. Το 2020, ο βωξίτης συμπεριλήφθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στην λίστα με τις κρίσιμες πρώτες ύλες (critical raw materials – CRMs), οι οποίες παρουσιάζουν υψηλό τεχνοοικονομικό ενδιαφέρον και μειωμένη παγκόσμια παραγωγή [3]. Από τις ποσότητες βωξιτών που εξορύσσονται παγκοσμίως, το 90 % προορίζεται για την παραγωγή της αλουμίνας, την πρώτη ύλη της βιομηχανίας αλουμινίου, ενώ το υπόλοιπο 10 % μοιράζεται σε βιομηχανίες παρασκευής πυρίμαχων και λειαντικών υλικών, στη χημική βιομηχανία και στην τσιμεντοβιομηχανία [3].

Οι βωξίτες είναι πετρώματα που σχηματίζονται από αποσάθρωση άλλων σχηματισμών και με βάση το πέτρωμα στο οποίο αναπτύσσονται χωρίζονται σε δύο διαφορετικούς τύπους: τους λατεριτικούς και τους καρστικούς βωξίτες [2]. Οι λατεριτικοί εμφανίζονται κυρίως σε περιοχές με υγρό τροπικό έως υποτροπικό κλίμα και δημιουργούνται από την επί τόπου αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων της περιοχής, ενώ οι καρστικοί βωξίτες προϋποθέτουν μεταφορά και παγίδευση σε καρστικά έγκοιλα ανθρακικών πετρωμάτων [2, 4]. Εκτός από τις βασικές ορυκτές φάσεις των οξειδίων του αργιλίου, οι βωξίτες λόγω της δημιουργίας τους από αποσάθρωση άλλων σχηματισμών περιέχουν σημαντικό αριθμό προσμείξεων, όπως οξείδια του σιδήρου, του τιτανίου και του πυριτίου, αργιλικά ορυκτά, και άλλες μικρότερες ποσότητες ορυκτών του μαγγάνιου και του φωσφόρου [1, 4]. Από τα ορυκτά του Al συνήθως επικρατεί ο γκιπσίτης, ενώ τα άλλα δύο υποδηλώνουν διαγενετικές ή μεταμορφικές φάσεις. Τα ορυκτά του Fe διαχωρίζονται από αυτά του Al και περιλαμβάνουν κυρίως αιματίτη $[Fe_2O_3]$ και λιγότερο γκαιτίτη $[\alpha-FeO(OH)]$ [4]. Η χημική σύσταση των βωξιτικών τύπων δεν διαφοροποιείται πολύ, ωστόσο μικρότερες συγκεντρώσεις αιματίτη $[Fe_2O_3]$ και ρουτιλίου $[TiO_2]$ παρατηρούνται όταν το μητρικό πέτρωμα είναι αλκαλικό ή ενδιάμεσο ηφαιστειακό, πυριγενές, μεταμορφωμένο ή ιζηματογενές, σε αντίθεση με τα βασικά ηφαιστειακά. Για τους καρστικούς βωξίτες που εναποτίθενται από ανθρακικά και ασβεστολιθικά έγκοιλα παρατηρείται μεγαλύτερη

συμμετοχή διάσπορου και βαιμίτη σε σχέση με τον γκιπσίτη, μικρότερη συμμετοχή ρουτιλίου σε σχέση με τον αιματίτη και επίσης μεγαλύτερη συμμετοχή σπανίων γαιών [1, 2].

2.2 Βωξίτικα κοιτάσματα

Από τα βωξίτικα αποθέματα που εκτιμάται ότι ανέρχονται σε 55 έως 75 δισεκατομμύρια τόνους παγκοσμίως [5], περίπου το 88 % αντιστοιχεί σε λατεριτικούς τύπους, ενώ το 12 % σε καρστικούς. Οι λατεριτικού τύπου βωξίτες βρίσκονται στη Νότιο Αμερική (Γουιάνα, Βενεζουέλα, Βραζιλία, κ.α.) όπου μαζί με την Καραϊβική εκτιμάται ότι διαθέτουν 21 % των παγκόσμιων αποθεμάτων, 32 % στην Αφρική (Γουινέα, κ.α.), 23 % στην Ωκεανία (Αυστραλία, Ινδονησία, κ.α.), 18 % στην Ασία (Ινδία, Βιετνάμ, κ.α.), στις Η.Π.Α. και 6 % σε άλλες χώρες. Σε αντίθεση, οι καρστικοί βωξίτες που αντιστοιχούν μόνο στο 12 % των παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκονται στην Ευρώπη (Ελλάδα, Γαλλία, Ουγγαρία, Ρουμανία, Κροατία), στην Τζαμάϊκα, στη Ρωσία και στην Κίνα [2, 5]. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι χώρες με τα περισσότερα αποθέματα βωξίτη και με τη μεγαλύτερη παραγωγή βωξίτη και αλουμίνας για τα έτη 2020 και 2021.

Στην Ελλάδα η εταιρία Mytilineos S.A. δραστηριοποιείται στην περιοχή του Αγίου Νικολάου, Βοιωτίας, όπου πραγματοποιεί εξόρυξη βωξίτη από την γεωτεκτονική ενότητα Παρνασσού(-Γκιώνας). Εκεί αναπτύσσονται τουλάχιστον τρεις βασικοί βωξίτικοί ορίζοντες μέσα σε νηριτικούς ασβεστολίθους, από τους οποίους εξορύσσονται μόνο οι δύο επιφανειακότεροι που ονομάζονται B3 (ανώτερος) και B2 (ενδιάμεσος) [6, 7]. Μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης παρατηρείται κατά την κάθετη τομή των βωξιτών, όπου στα κατώτερα και ενδιάμεσα τμήματα παρουσιάζουν πιο μεγάλες συγκεντρώσεις Fe και μικρότερη παρουσία διασπόρου και βαιμίτη σε σχέση με τα ανώτερα τμήματά τους [6]. Σε εγκαταλελειμμένα ορυχεία εντοπίζεται και ο ορίζοντας B1 (κατώτερος), που βρίσκεται στο μεγαλύτερο βάθος. Στο παρελθόν, πραγματοποιούνταν εξόρυξη και από αυτόν, σήμερα όμως δεν παρουσιάζει οικονομικό ενδιαφέρον [6].

Τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη στην Ελλάδα είναι από τα σημαντικότερα στον κόσμο κυρίως για τη βιομηχανία χημικών και την παραγωγή της αλουμίνας [7]. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η θέση που κατέχει η Ελλάδα στην παγκόσμια και στην ευρωπαϊκή αγορά. Η ετήσια δυναμική της εταιρείας Mytilineos ανήλθε σε 570.000 τόνους βωξίτη το 2021, ποσότητα ωστόσο μειωμένη σε σύγκριση με προηγούμενες χρονιές [8]. Οι Vind et al. [9] αναφέρουν ότι για την παραγωγή της αλουμίνας η εταιρεία χρησιμοποιεί 80 % εγχώριο

καρστικό βωξίτη και 20 % λατεριτικό από την Γκάνα (Δυτική Αφρική) ή το Πόρτο Τρομπέτας (Βραζιλία) προκειμένου να διευκολύνει τη χώνευση του βωξίτη παρουσία του περισσότερου ένυδρου γκιπσίτη που συγκεντρώνεται στους λατεριτικούς τύπους.

Πίνακας 2. 1 Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη και παγκόσμια παραγωγή βωξίτη και αλουμίνας για τα έτη 2020 και 2021. (Δεδομένα σε μετρικούς τόνους). [5]

Χώρα παραγωγής	Παραγωγή Βωξίτη		Παραγωγή Αλουμίνας		Αποθέματα
	2020	2021	2020	2021	
Αυστραλία	104.000	110.000	20.800	21.000	75.300.000
Κίνα	92.700	86.000	73.100	74.000	1.000.000
Γουινέα	86.000	85.000	439	400	7.400.000
Βραζιλία	31.000	32.000	10.300	11.000	2.700.000
Ινδία	20.200	22.000	6.560	6.800	660.000
Ινδονησία	20.800	18.000	1.200	1.500	1.200.000
Τζαμάικα	7.550	5.800	1.620	1.200	2.000.000
Ρωσία	5.570	6.200	2.870	3.100	500.000
Καζακστάν	5.000	5.200	1.400	1.500	160.000
Σαουδική Αραβία	4.310	4.300	1.810	1.800	180.000
Βιετνάμ	3.500	3.500	1.400	1.400	5.800.000
Η.Π.Α.	α.δ.	α.δ.	1.340	1.000	20.000
Ην Αραβικά Εμιράτα	-	-	1.920	2.000	-
Γερμανία	-	-	1.900	1.900	-
Ιρλανδία	-	-	1.880	1.900	-
Ουκρανία	-	-	1.730	1.700	-
Ισπανία	-	-	1.550	1.600	-
Καναδάς	-	-	1.520	1.500	-
Άλλες χώρες	10.500	12.000	2.700	3.000	5.100.000
Παγκόσμιο σύνολο	8391.000	8390.000	136.000	140.000	32.000.000

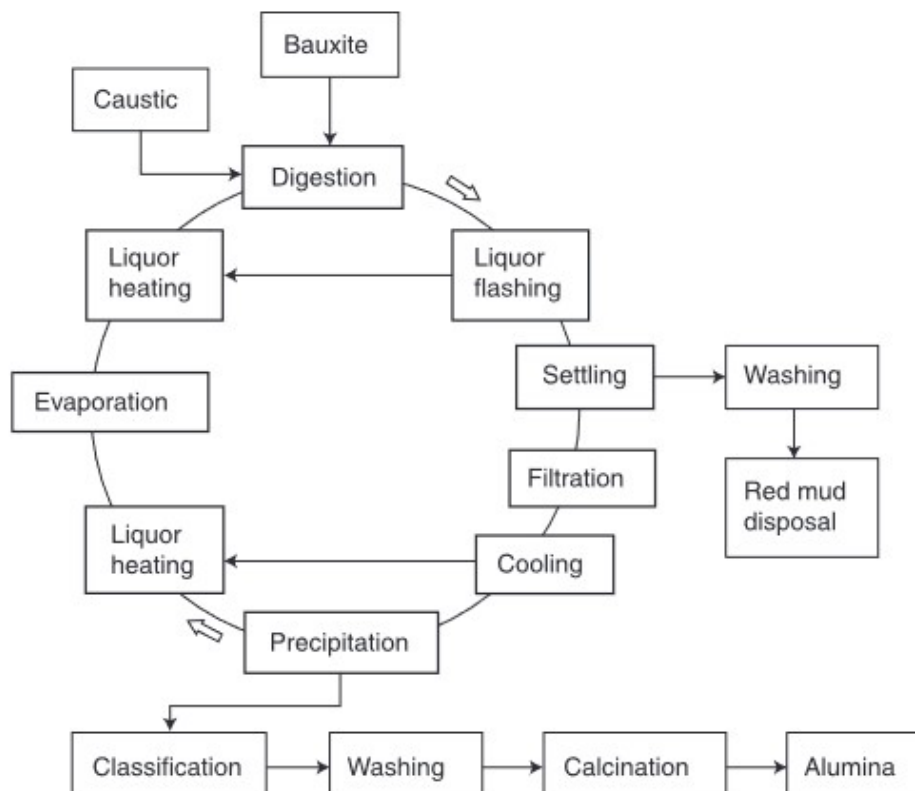
α.δ.: απουσία δεδομένων

Πίνακας 2. 2 Κύριοι προμηθευτές παγκόσμιας και ευρωπαϊκής αγοράς βωξίτη. [3]

Παγκόσμια αγορά	Ευρωπαϊκή αγορά		
Αυστραλία	28 %	Γουινέα	64 %
Κίνα	20 %	Ελλάδα	12 %
Βραζιλία	13 %	Βραζιλία	10 %
Ινδία, Γουινέα	8 %	Σιέρα Λεόνε	7 %
Ινδονησία	7 %	Γκάνα, Κίνα, Τουρκία, Γαλλία	1 %
Τζαμάικα, Μαλαισία	3 %	Ουγγαρία, Κροατία	< 1 %
Ρωσία, Καζακστάν	2 %		
Σαουδική Αραβία, Ελλάδα, Βενεζουέλα	1 %		
Γαλλία, Ουγγαρία, Κροατία	< 1 %		

2.3 Παραγωγή αλουμίνας

Το 1887 ο Αυστριακός χημικός Karl Josef Bayer περιέγραψε τη διαδικασία που προοριζόταν να αποτελέσει τη βάση όλης της βιομηχανίας αλουμινίου για την παραγωγή της πρώτης ύλης του, της αλουμίνας. Η ανακάλυψη του Bayer ήταν ότι ο γκιψίτης $[Al(OH)_3]$ καθιζάνει σε μια πιο χρήσιμη κρυσταλλική μορφή παρουσία αλκαλικού διαλύματος, σε σύγκριση με το προϊόν που λαμβάνεται από την εξουδετέρωση όξινων διαλυμάτων [10]. Η μέθοδος, η οποία διατηρείται σε μεγάλο βαθμό -για περισσότερα από 130 χρόνια- ίδια μέχρι και σήμερα, αποτελεί μια υδρομεταλλουργική κατεργασία κατά την οποία το βωξιτικό μέταλλευμα χωνεύεται με διάλυμα καυστικού νατρίου $[NaOH]$ προς εξαγωγή του υδροξειδίου του αργιλίου $[Al(OH)_3]$, από το οποίο στη συνέχεια μέσω πύρωσης παράγεται η άνυδρη αλουμίνα $\alpha-Al_2O_3$ [4, 10]. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer.



Εικόνα 2. 1 Διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer για την παραγωγή της αλουμίνας. [10]

Το βωξιτικό υλικό χωνεύεται στο πρώτο στάδιο με καυστικό υγρό, προκειμένου να ξεκινήσει η διαλυτοποίηση των ορυκτών και των υπόλοιπων χημικών ενώσεων. Η

θερμοκρασία και η πίεση της κατεργασίας προσαρμόζονται ανάλογα. Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων γκιπσίτη δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τον βαιμίτη [10].

Οι βασικές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο στάδιο αυτό είναι $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$ και $AlOOH + OH^- + H_2O \rightarrow Al(OH)_4^-$.

Το διάλυμα υποβάλλεται στη συνέχεια σε μια διαδικασία εκτόνωσης με τη βοήθεια δεξαμενών ελαττούμενης πίεσης, μέχρι να ανακτήσει την ατμοσφαιρική. Σε αυτό το στάδιο προκύπτει ατμός, ο οποίος ανακυκλώνεται θερμαίνοντας άλλο τμήμα του κυκλώματος [10].

Κατά την χώνευση του μεταλλεύματος πραγματοποιείται και διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών, με τα πυριτικά ιόντα να καθιζάνουν μαζί με τα απόβλητα. Προκατεργασία του βωξιτικού υλικού με καυστικό υγρό, πριν την έναρξη της χώνευσης, χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιπτώσεις για την διευκόλυνση της διαλυτοποίησης των πυριτικών ενώσεων [10].

Στο επόμενο στάδιο, τα διαλυτοποιημένα οξείδια του Fe, το προϊόν της αποπυριτίωσης και τεμάχια χαλαζία απομακρύνονται από τον πολτό και αποτίθενται σε μεγάλες δεξαμενές με παράγοντες κροκιδώσης και αφυδάτωσης. Με τη χρήση φίλτρων διαχωρίζεται το υπερκορεσμένο υγρό αργιλικού νατρίου από τα στερεά απόβλητα, τα οποία υποβάλλονται σε διαδικασία επαναλαμβανόμενων εκπλύσεων για την ανάκτηση του καυστικού νατρίου, το οποίο επαναχρησιμοποιείται στο πρώτο στάδιο της μεθόδου. Μέσω αυτής της διαδικασίας μειώνεται και το pH του στερεού αποβλήτου, ώστε να μην δημιουργήσει επιβάρυνση κατά την απόθεσή του στους χώρους αποθήκευσης [10].

Στην κύρια ροή της κατεργασίας αρχίζει να προστίθεται σταδιακά γκιπσίτης στο υπερκορεσμένο υγρό αργιλικού νατρίου, με αποτέλεσμα να ξεκινάει η ανάπτυξη κρυστάλλων. Όσο οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται, το σύστημα προωθείται σε μια σειρά δεξαμενών, στις οποίες αυξάνεται η περιεκτικότητα σε στερεά και μειώνεται η αναλογία οξειδίου του αργιλίου / καυστικό υγρό. Παράλληλα, με αυτή τη διαδικασία μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο υπερκορεσμός του [10].

Όταν καθιζήσει ο γκιπσίτης από το διάλυμα μεταφέρεται σε κλίβανο και ψήνεται στους 1000 °C για να παραχθεί η αλουμίνα. Η επιβολή υψηλών θερμοκρασιών προκαλεί μετασχηματισμό φάσεων και δομικές αλλαγές, μετατρέποντας το υδροξείδιο σε οξείδιο [10].

Η χημική αντίδραση που περιγράφει τη διαδικασία είναι $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ και το αποτέλεσμα είναι η καθαρή σκόνη αλουμίνας, η οποία είναι έτοιμη για εμπορική χρήση είτε ως πρώτη ύλη για αλουμίνιο ή ως πρώτη ύλη για τη βιομηχανία κεραμικής

αλουμίνας. Ανάλογα με την καθαρότητα του βωξίτη, εκτιμάται ότι απαιτούνται περίπου 2 τόνοι βωξίτη για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας [10]. Το παραγόμενο προϊόν είναι υψηλής καθαρότητας > 90 %, με τις ακαθαρσίες του βωξίτη να καταλήγουν πλήρως στο βωξιτικό απόβλητο [7].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ

3.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος

Η ερυθρά ιλύς (E.I.), η οποία αναφέρεται επίσης ως βωξιτικό απόβλητο, είναι το κύριο παραπροϊόν της κατεργασίας Bayer, το οποίο προκύπτει από τη χώνευση βωξιδίων με καυστικό νάτριο. Το όνομά της ανταποκρίνεται στο καφέ-κόκκινο χρώμα της, το οποίο προκύπτει από τη μεγάλη συμμετοχή οξειδίου του σιδήρου στη σύστασή της, και στην υφή της, η οποία διατηρεί τη μορφή λάσπης υγρών και λεπτόκοκκων στερεών αποβλήτων. Ο ρυθμός και η αναλογία παραγωγής της σε σχέση με την αλουμίνα είναι κατά μέσον όρο 1-1,5 τόνος για κάθε 1 τόνο, αντίστοιχα [11], με την ετήσια παραγωγή αλουμίνας να ξεπερνάει τους 130 εκατομμύρια τόνους τα τελευταία πέντε χρόνια [12].

Η χημική κατεργασία από την οποία παράγεται η E.I., της προσδίδει υψηλή αλκαλικότητα και μικρή κοκκομετρία, με το pH να κυμαίνεται από 10 έως 12,5 ή παραπάνω και το 90 % των κόκκων να έχει διάμετρο μικρότερη από 10 μm [7, 11, 13, 14]. Ορυκτολογικά αποτελείται κυρίως από οξείδια του σιδήρου, όπως αιματίτη [Fe₂O₃], γκαιτίτη [FeO(HO)] και μαγκεμίτη [γ-Fe₂O₃], οξείδια του αργιλίου, όπως διάσπορο [α-AlO(OH)] και γκιπσίτη [Al(OH)₃], και οξείδια του πυριτίου, του ασβεστίου, του νατρίου και του τιτανίου, όπως ασβεστίτης και αραγωνίτης [CaCO₃], περοβσκίτη [CaTiO₃], ρουτίλιο και ανατάση [TiO₂], κατοΐτη [Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈] και κανκρινίτη [Na₆Ca₂(AlSiO₄)₆(CO₃)₂·2H₂O] [7, 15]. Εκτός από τα παραπάνω, η E.I. περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα οξειδίων και αλάτων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων όπως Cu, Pb, Mn, Ni, Cr, K, Zn, V, Ga, Nb, Zr, Ba, Ta, Cd, Hg, As, Be, Th, U, σπάνιων γαιών (Rare Earth Elements – REEs) και αμετάλλων C, S, P και F, κάποια από τα οποία είναι και δυνητικά επιβλαβή (Potentially Harmful Elements – PHEs) [11, 14, 15]. Ωστόσο, σε παγκόσμια κλίμακα η χημική σύσταση των διαφόρων βωξιτικών αποβλήτων ποικίλει ιδιαίτερα, παρουσιάζοντας άμεση εξάρτηση από τον τύπο του βωξιτικού μεταλλεύματος και τις συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου Bayer [14, 15].

Στην Ελλάδα, το 2015, πέντε εκατομμύρια τόνοι βωξιτικών αποβλήτων είχαν στοιβαχτεί σε χερσαίους χώρους απόθεσης, σε μία χρονική περίοδο έξι ετών, από το 2009 που η εταιρεία Aluminium S.A. σταμάτησε την απόθεση στη θάλασσα [7, 11]. Σήμερα, η ίδια εταιρεία, μετονομασθείσα σε Mytilineos S.A., μία εκ των μεγαλύτερων βιομηχανιών του κλάδου στην Ευρώπη, παρουσιάζει ετήσια δυναμικότητα παραγωγής αλουμίνας 875.000

τόνους το 2021 [8]. Όσον αφορά την ελληνική Ε.Ι., είναι εμπλουτισμένη σε υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος στοιχεία, όπως οι σπάνιες γαίες και το σκάνδιο, κατά δύο φορές σε σχέση με το μητρικό βωξιτικό μετάλλευμα [14]. Συγκεκριμένα, οι REEs παρουσιάζουν συγκεντρώσεις ~ 1 kg/t ξηράς Ε.Ι., ενώ το Sc_2O_3 που συμμετέχει κατά 0,02 % στη σύστασή της και εκφράζεται σε ~ 120 g Sc/t ξηράς Ε.Ι., αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 95 % της οικονομικής αξίας των REEs στην Ε.Ι. [2, 7, 14].

3.2 Απόθεση ερυθράς ιλύος και περιβάλλον

Πριν το 1970, οι παραγόμενοι όγκοι Ε.Ι. που προέκυπταν από τη μέθοδο Bayer μεταφέρονταν προς απόθεση είτε σε θαλάσσιες, είτε σε λιμνοθαλάσσιες και χερσαίες φυσικές λεκάνες, είτε σε χερσαίες τεχνητές λεκάνες, όπως εγκαταλελειμμένα ορυχεία και φράγματα, κοντά κυρίως στα εργοστάσια [11, 16]. Η επέκταση της βιομηχανίας και οι μεγάλοι όγκοι αποβλήτων ξεκίνησαν να δημιουργούν προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης, ειδικά λόγω της υψηλής αλκαλικότητας και της διαρροής των υγρών υπολειμμάτων τους, με μικρές περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών στοιχείων [2, 11, 15, 16]. Ως εναλλακτική λύση προτάθηκε η απόθεση κατεργασμένης Ε.Ι., από την οποία είχε αφαιρεθεί ποσοστό υγρασίας, ενώ επιπλέον ξήρανση πραγματοποιούνταν από τον ήλιο και τον αέρα στον χώρο απόθεσης. Η ξηρή απόθεση εφαρμόστηκε ευρέως, οπότε το 43 % των εργοστασίων το 1985 και το 70 % το 2007 χρησιμοποιούσε αυτή τη μέθοδο [16], ενώ η θαλάσσια απόθεση απαγορεύτηκε καθολικά το 2015 [11]. Ωστόσο, στις περιπτώσεις ξηρής απόθεσης προέκυπταν και πάλι κίνδυνοι περιβαλλοντικής ρύπανσης, λόγω αιολικής μεταφοράς λεπτόκοκκου κλάσματος κόνεως, ενώ η υψηλή αλκαλικότητα αντιμετωπίστηκε με διεργασίες μερικής εξουδετέρωσης με θαλασσινό νερό [11, 15, 16]. Σήμερα, το παραπροϊόν της κατεργασίας Bayer διηθείται σε ειδικές φιλτρόπρεσες, σχηματίζοντας συμπιεσμένες μορφές τύπου «κέικ», ενώ τα καυστικά υγρά που προκύπτουν από τη διήθηση επαναχρησιμοποιούνται στην κατεργασία Bayer, συμβάλλοντας σημαντικά στην ανακύκλωση και μειώνοντας τον περιβαλλοντικό και οικονομικό αντίκτυπο [11, 16].

3.3 Αξιοποίηση και χρήσεις της ερυθράς ιλύος

Για τον περιορισμό της απόθεσης των μεγάλων παραγόμενων όγκων βωξιτικών αποβλήτων, το ενδιαφέρον στρέφεται σε εναλλακτικούς τρόπους αξιοποίησης και χρήσης της

Ε.Ι., με απώτερο σκοπό πρωτίστως την περιβαλλοντική προστασία, αλλά και την εισαγωγή του αποβλήτου στον οικονομικό κύκλο, αξιοποιώντας τα ιδιαίτερα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά [15].

Μία από τις κρισιμότερες προσεγγίσεις είναι η εκμετάλλευση της Ε.Ι. ως χαμηλού κόστους πηγή δευτερογενούς ανάκτησης μετάλλων, υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος. Εκτός από τα κύρια στοιχεία της όπως ο Fe, το Al, το Si, το Na και το Ca, μπορεί να αξιοποιηθεί και ένα φάσμα ιχνοστοιχείων όπως Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti, Zr και REEs που λόγω των μεγάλων ποσοτήτων Ε.Ι. παρουσιάζουν αξιόλογες συγκεντρώσεις [2, 15].

Η Ε.Ι. χρησιμοποιείται επίσης σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών της βιομηχανίας οικοδομικών και κεραμικών υλικών, όπως η κατασκευή τούβλων και κεραμιδιών, αλλά και της τσιμεντοβιομηχανίας κυρίως ως πρόσθετο, προσδίδοντας υψηλή αντοχή στη θλίψη και μειωμένη υδραυλική αγωγιμότητα [15, 16]. Πιο προηγμένες εφαρμογές περιλαμβάνουν ειδικά γεωπολυμερή, στα οποία η Ε.Ι. συμβάλει σαν κύριο αντιδραστήριο, συμμετέχοντας σε αντιδράσεις υψηλού pH [15].

Τέλος, εφαρμογές της Ε.Ι. υπάρχουν και σε χωματουργικά έργα, για την αποκατάσταση χωματερών και παλαιών ορυχείων, στον γεωπονικό κλάδο, σαν βελτιωτικό εδάφους και παρασιτοκτόνο, καθώς και σε έργα οδοποιίας [11, 15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΚΑΙ ΣΚΑΝΔΙΟ

4.1 Η ομάδα των Σπανίων Γαιών

Οι σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements – REEs) είναι μια ομάδα 17 μετάλλων μετάπτωσης, η οποία συμπεριλαμβάνει τις 15 λανθανίδες (λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, προμήθειο, σαμάριο, ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, θούλιο, υττέρβιο και λουτέτσιο), καθώς και το σκάνδιο και το ύτριο, τα οποία έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες και απαντώνται στα ίδια κοιτάσματα με τις λανθανίδες [17]. Με βάση το ατομικό τους βάρος χωρίζονται σε ελαφριές σπάνιες γαίες (LREEs), στις οποίες συμπεριλαμβάνονται το La, το Ce, το Pr, το Nd, το Pm, και το Sm, με ατομικούς αριθμούς από 57 έως 62, αντίστοιχα, και σε βαριές (HREEs), στις οποίες συμπεριλαμβάνονται το Y, το Eu, το Gd, το Tb, το Dy, το Ho, το Er, το Tm, το Yb και το Lu, με ατομικούς αριθμούς 39 και 63 έως 71, αντίστοιχα. Μία τρίτη, ενδιάμεση υποομάδα ή κατάταξη κυρίως των Eu και Gd στις LREEs αναφέρονται επίσης στη βιβλιογραφία [13, 18]. Το Y, παρά το μικρό ατομικό του βάρος, συγκαταλέγεται στις βαριές σπάνιες γαίες, λόγω παρόμοιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων με τα στοιχεία αυτής της κατηγορίας [19], ενώ το Sc δεν κατατάσσεται σε κάποια από τις κατηγορίες [20]. Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται οι θέσεις των σπανίων γαιών στον περιοδικό πίνακα και η διάκρισή τους σε ελαφριές και βαριές.

HEAVY Rare Earth Elements																		LIGHT Rare Earth Elements																	
H																	He																		
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne												
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																											
Lanthanides																																			
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																																			
Actinides																																			
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																																			

Εικόνα 4. 1 Οι θέσεις των σπανίων γαιών στον περιοδικό πίνακα. [21]

Ο όρος «σπάνιες» δεν είναι αντιπροσωπευτικός, καθώς τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε αφθονία στον φλοιό της Γης (130-240 $\mu\text{g/g}$), αλλά θεωρήθηκε ότι παρουσιάζουν συγκεντρώσεις σε συγκεκριμένα ορυκτά, ενώ δεν παρουσιάζουν και μεταλλική μορφή [17, 20]. Στα κοιτάσματα εμφανίζεται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους, γεγονός που αυξάνει

σημαντικά τις απαιτούμενες κατεργασίες και το κόστος για τον διαχωρισμό τους [20]. Η απαιτητική και κοστοβόρα διαδικασία για την εξόρυξή τους, αντιδιαστέλλεται με την ευρεία χρήση τους σε τεχνολογικά προηγμένες εφαρμογές (υποκεφάλαιο 4.4) και την ταχέως αυξανόμενη ζήτηση της αγοράς. Λόγω του υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος και της περιορισμένης παγκόσμιας παραγωγής τους, οι σπάνιες γαίες συμπεριλαμβάνονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στην κατηγορία των στρατηγικών-κρίσιμων πρώτων υλών (Critical Raw Materials – CRMs) [3].

4.2 Το Σκάνδιο

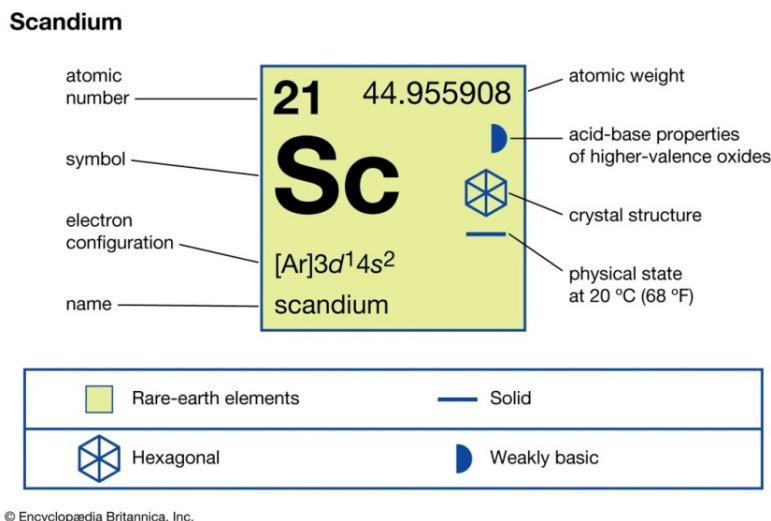
Το σκάνδιο είναι το ελαφρύτερο στοιχείο όλων των μετάλλων μετάπτωσης και το πιο πολύτιμο των σπανίων γαιών όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1, ενώ διαφέρει σημαντικά από τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας ως προς την ακτίνα και την ηλεκτρονική δομή του [22]. Η παραγωγή του ανέρχεται σε 15-25 τόνους τον χρόνο και προέρχεται από διαδικασίες εξόρυξης κοιτασμάτων τιτανίου, ζirkονίου, κοβαλτίου, νικελίου, ουρανίου και απατίτη, ως παραπροϊόν [5, 22]. Σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις παρουσιάζει και στην ελληνική Ε.Ι., στην οποία αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 95 % της συνολικής οικονομικής αξίας των REEs [2, 7].

Πίνακας 4. 1 Τιμή (οξειδίων) σπανίων γαιών στις Η.Π.Α. το 2020. Καθαρότητες 99,5 % για οξείδια La, Ce, Nd, Dy και 99,99 % για οξείδια Y, Eu, Tb, Sc. [5]

Χημική ένωση	Τιμή (U.S.\$ / kg)	Χημική ένωση	Τιμή (U.S.\$ / kg)
La ₂ O ₃	2	Eu ₂ O ₃	31
CeO ₂	2	Tb ₂ O ₃	670
Nd ₂ O ₃	49	Dy ₂ O ₃	261
Y ₂ O ₃	3	Sc ₂ O ₃	3.800

Η αφθονία του Sc στον φλοιό της Γης κυμαίνεται κατά μέσον όρο από ~22 μg/g στον ηπειρωτικό σε ~37 μg/g στον ωκεάνιο, προσεγγίζοντας εκείνην του χαλκού (Cu) [23, 24], ωστόσο δεν απαντάται σε αυτογενή μεταλλεύματα, αλλά σε στερεά διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων σε πάνω από 100 ορυκτά της λιθόσφαιρας [5]. Το μοναδικό σταθερό ισότοπο ⁴⁵Sc παρουσιάζει τρισθενές ανιόν (Sc³⁺), με σχετικά μεγάλη αναλογία ιοντικής ακτίνας προς φορτίο, με αποτέλεσμα την έλλειψη συγγένειας με κατιόντα που σχηματίζουν τυπικές

ορυκτές φάσεις και την αδυναμία συμμετοχής του σε μεταλλεύματα ως κύριο στοιχείο [9, 22]. Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μετάλλου.



Εικόνα 4. 2 Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του σκανδίου. [25]

4.3 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα σπανίων γαιών και Sc

Ηγετικό ρόλο στην αγορά σπανίων γαιών κατέχει η Κίνα, η οποία είναι υπεύθυνη για περισσότερο του 85 % της ετήσιας διάθεσης REEs (εκτός Sc), παγκοσμίως, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2. Ομοίως και για το Sc, η Κίνα κατέχει την πρώτη θέση στην εξόρυξή του, η οποία λαμβάνει χώρα, κατά 90 % της παγκόσμιας παραγωγής κατ' έτος, στο ορυχείο Bayan Obo της εσωτερικής Μογγολίας [26]. Η αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης κατά τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ταχείας ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών και η αποκλειστική συμμετοχή της Κίνας στην παγκόσμια αγορά, είχε ως αποτέλεσμα την εντατική εξορυκτική δραστηριότητα της χώρας προκειμένου να ανταποκριθεί. Η κλιμάκωση της δραστηριότητας, προκάλεσε την αύξηση των αποβλήτων και τη μόλυνση, με αποτέλεσμα η κυβέρνηση να περιορίσει δραστικά τις εξαγωγές REEs κατά 40 % και η αγορά να υποστεί κρίση, με ρεκόρ υψηλών τιμών [2, 26].

Πίνακας 4. 2 Κύριοι προμηθευτές της αγορά σπανίων γαιών. [27]

Προϊόν	Παγκόσμια αγορά		Ευρωπαϊκή αγορά	
Σκάνδιο	Κίνα	66 %	Ηνωμένο Βασίλειο	98 %
	Ρωσία	26 %	Ρωσία	1 %
	Ουκρανία	7 %		
HREEs και Ύτριο	Κίνα	86 %	Κίνα	98 %
	Αυστραλία	6 %	Ηνωμένο Βασίλειο	1 %
	Η.Π.Α.	2 %	Άλλες χώρες	1 %
LREEs	Κίνα	86 %	Κίνα	99 %
	Αυστραλία	6 %	Ηνωμένο Βασίλειο	1 %
	Η.Π.Α.	2 %		

Η κρίση των σπανίων γαιών το 2010-2011 ανέδειξε την εξάρτηση της παγκόσμιας αγοράς από την Κίνα και τα προβλήματα ασφαλούς και βιώσιμης προμήθειας πρώτων υλών. Διάφορες χώρες (πίνακας 4.3) έχουν ανταποκριθεί στην πρόκληση, αναπτύσσοντας δική τους βιομηχανία REEs, αν διαθέτουν πρωτογενή κοιτάσματα στην επικράτειά τους, ή αναζητώντας μη συμβατικούς τρόπους εκμετάλλευσης δευτερογενών πηγών [2, 26]. Η Ρωσία, το Καζακστάν, οι Φιλιππίνες, η Αυστραλία και η Ουκρανία είναι χώρες που ανέπτυξαν παραγωγή Sc, ενώ για τις υπόλοιπες REEs η Βραζιλία, οι Η.Π.Α., ο Καναδάς, η Αφρική, η Αυστραλία και η Ασία διαθέτουν κοιτάσματα που αναμένεται να εξερευνηθούν [26]. Οι REEs ωστόσο, ακολουθούν τη γενική τάση μείωσης της αφθονίας τους όσο αυξάνεται το ατομικό τους βάρος [19] (όπως εκφράζεται στην ακολουθία χημικών στοιχείων του φαινομένου Oddo-Harkins), με αποτέλεσμα τα νέα ορυχεία να εξορύσσουν κυρίως LREEs και να συνεχίζεται η προμήθεια των κρισιμότερων HREEs από την Κίνα [2].

Για τους λόγους αυτούς, αντικείμενο ενδιαφέροντος αποτελεί η ανάκτηση σπανίων γαιών από δευτερογενείς πηγές και οι Binnemans et al. [2] προτείνουν πέντε από αυτές. Η πρώτη πηγή μη συμβατικής ανάκτησης REEs είναι τα άμεσα βιομηχανικά παραπροϊόντα και απόβλητα, πρωτογενών και δευτερογενών κατεργασιών της μεταλλουργίας που σχετίζονται με REEs, αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται και η παρούσα εργασία. Σε δεύτερο στάδιο προτείνεται η άμεση ανακύκλωση θραυσμάτων και απορριμμάτων της βιομηχανίας κατασκευής προϊόντων που περιέχουν REEs, όπως οι μαγνήτες NdFeB και η άμεση ανακύκλωση αστικών απορριμμάτων «τέλους κύκλου ζωής» που περιέχουν REEs, όπως οι ηλεκτρονικές συσκευές. Σε τελικό στάδιο προτείνεται η διαχείριση στερεών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων από χώρους που λειτουργούσαν κατά το παρελθόν ως χώροι

υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), ή χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ) – χωματερές [2].

Από την εκτενή αναζήτηση των Botelho Jr. et al. [26], εκτιμάται ότι στο μέλλον οι φυσικές-πρωτογενείς πηγές REEs θα εξαλείψουν και η μελλοντική προμήθεια θα βασίζεται στην ανακύκλωση, την οποία ονομάζουν *urban mining*. Κύρια πηγή ανάκτησης Sc υψηλών συγκεντρώσεων είναι τα βωξιτικά απόβλητα, από τα οποία είναι δυνατόν να ανακτηθούν επίσης Y και Λανθανίδες, πιθανόν Ti, V, Ga και Zr, καθώς και Fe, Al και Si για δευτερογενείς χρήσεις [26, 28]. Τα ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά απορρίμματα είναι η δεύτερη κατηγορία υψηλών συγκεντρώσεων Sc, από τα οποία είναι δυνατή η πολυστοιχειακή ανάκτηση και άλλων σπανίων γαιών όπως το Y, το La, το Ce και το Nd, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις Sc εντοπίζονται και στα απορρίμματα εξόρυξης από μεταλλεία νικελιούχων λατεριτών, από τα οποία μπορούν να ανακτηθούν επίσης Ni και Co, σε ορισμένες περιπτώσεις [26]. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα κανένα ποσοστό της παγκόσμιας προμήθειας Sc δεν προκύπτει μέσω ανακύκλωσης από δευτερογενείς πηγές, ενώ για τις υπόλοιπες REEs παράγονται μικρές ποσότητες από μπαταρίες, στατικούς μαγνήτες και λαμπτήρες φθορισμού [5].

Στην Ελλάδα, η οποία κατέχει την πρώτη θέση στην Ευρωπαϊκή παραγωγή βωξίτη και τη δωδέκατη παγκοσμίως [6], τα βωξιτικά απόβλητα που προκύπτουν περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα οξειδίων και αλάτων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.1, αυξάνοντας το ενδιαφέρον εκμετάλλευσής τους ως μικρού κόστους δευτερογενή πηγή ανάκτησης μετάλλων [14, 15, 11]. Στην ελληνική Ε.Ι., οι υψηλές συγκεντρώσεις REEs ανέρχονται σε ~1 kg/t ξηράς Ε.Ι. και παραμένουν διαχρονικά σταθερές τα τελευταία 30 χρόνια [14]. Ιδιαίτερος το Sc₂O₃, που συμμετέχει κατά 0,02 % στη σύστασή της παρουσιάζει συγκεντρώσεις ~120 g Sc/t ξηράς Ε.Ι., σημαντικά μεγαλύτερες από τη μέση συγκέντρωση του φλοιού της Γης, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποθέματα σπανίων γαιών και η παραγωγή των ετών 2020 και 2021, για τις μεγαλύτερες χώρες τις αγοράς.

Πίνακας 4. 3 Παγκόσμια αποθέματα και παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών για τα έτη 2020 και 2021. (Δεδομένα σε μετρικούς τόνους). [5]

Χώρα παραγωγής	Παραγωγή 2020	Παραγωγή 2021	Αποθέματα
Κίνα	140.000	168.000	44.000.000
Η.Π.Α.	39.000	43.000	2.400.000
Μιανμάρ	31.000	26.000	α.δ.
Αυστραλία	21.000	22.000	4.000.000
Ταϊλάνδη	3.600	8.000	α.δ.
Μαδαγασκάρη	2.800	3.200	α.δ.
Ινδία	2.900	2.900	6.900.000
Ρωσία	2.700	2.700	21.000.000
Βραζιλία	600	500	21.000.000
Βιετνάμ	700	400	22.000.000
Μπουρούντι	300	100	α.δ.
Γροιλανδία	-	-	1.500.000
Τανζανία	-	-	890.000
Καναδάς	-	-	830.000
Νότια Αφρική	-	-	790.000
Άλλες χώρες	100	300	280.000
Παγκόσμιο σύνολο	240.000	280.000	120.000.000

α.δ.: απουσία δεδομένων

4.4 Προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές των σπανίων γαιών και του Sc

Η δεύτερη προϋπόθεση κατάταξης των σπανίων γαιών στις κρίσιμες πρώτες ύλες, μετά τον ενδεχόμενο κίνδυνο ανεφοδιασμού της παγκόσμιας αγοράς, είναι η εκτεταμένη χρήση τους σε τεχνολογικά προηγμένες εφαρμογές και στις πράσινες τεχνολογίες [3]. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή [27] εκτιμάει ότι μέχρι το 2050 η ζήτηση για REEs όπως το Dy, το Nd, το Sm και το Pr ενδέχεται να δεκαπλασιαστεί λόγω της χρήσης τους στους μόνιμους μαγνήτες που κατασκευάζονται για τις ψηφιακές τεχνολογίες, τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και τις ανεμογεννήτριες. Δημήτριο, Eu, Y, La και Tb χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως προσμίξεις σε ενώσεις κατασκευής σύγχρονων φωτιστικών σωμάτων ημιαγωγών, στις τεχνολογίες LEDs και SSL (solid state lighting), ενώ σε μικρότερες ποσότητες χρησιμοποιούνται Pr, Er και Lu. Λανθάνιο, Ce, Pr και Nd σε μπαταρίες και καταλύτες, μαζί με Sc, Sm, Eu, Gd και Tb σε ηλεκτρονικά συστήματα, Er, Yb, Tm και Pr σε οπτικές εφαρμογές τηλεπικοινωνιών, Sc και Gd σε προηγμένα κεραμικά υλικά και γυαλιά, Sc, Y, Eu, Gd και Lu σε φαρμακευτικές εφαρμογές, Sc σε αεροναυπηγικές και αμυντικές εφαρμογές και

ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι τα βασικότερα πεδία αξιοποίησης των εξαιρετικών ηλεκτρικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων των REEs [19, 27, 29, 30].

Ιδιαίτερα το Sc διακρίνεται για τις μοναδικές ιδιότητες των υψηλής ποιότητας κράματων του με το Al [9]. Στα κράματα αυτά, το Sc τροποποιεί τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, αυξάνοντας την αντοχή, αλλά και τη συγκολλησιμότητα [13, 31]. Επιπλέον, εκτός από την υψηλή σταθερότητα και μεγάλη ακαμψία που αποκτούν, τα κράματα Al-Sc χαρακτηρίζονται και από μικρό βάρος, ιδιότητες που τα καθιστούν εξαιρετικά για χρήση στην αεροδιαστημική βιομηχανία, την αεροναυπηγική και πολεμική βιομηχανία, αλλά και σε πιο προσιτές εφαρμογές, όπως υψηλών απαιτήσεων σκελετοί ποδηλάτων και αθλητικός εξοπλισμός [13, 31, 32]. Τα πιο γνωστά κράματα εκτός από το Al-Sc, είναι τα Al-Sc-Ce, Al-Mg-Sc και Al-Sc-Zr. Εκτός από τα κράματα με το Al, το οξείδιο του Sc βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε ανάμειξη με οξείδιο του Zr, για κατασκευή κελιών καυσίμου στερεού οξειδίου (solid oxide fuel cells – SOFCs) [13, 26]. Το Sc συμμετέχει ως σταθεροποιητικός παράγοντας, ενώ παράλληλα συμβάλει στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, παρατείνοντας το χρόνο ζωής και αυξάνοντας την πυκνότητα ισχύος του κελιού [13, 32]. Τέλος, οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητές του χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, τεχνολογίες φωτισμού και διατάξεις laser [3, 30], ενώ συμβάλει και στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών της ιατρικής βιομηχανίας, σε διαγνωστικούς και φαρμακευτικούς τομείς [33].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥ

5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι πυρομεταλλουργικές κατεργασίες έχουν βρει εφαρμογή, κατά το παρελθόν, στην ανάκτηση μετάλλων, κυρίως όμως σιδήρου (Fe), από την Ε.Ι.. Δύο κύριοι τρόποι εφαρμογής τους περιλαμβάνουν την αναγωγική τήξη και τον μαγνητικό διαχωρισμό μετά από αναγωγική έψηση [34]. Η πρώτη κατεργασία περιγράφεται στην τήξη ερυθράς ιλύος με αναγωγικούς παράγοντες και πρόσθετα σε θερμοκρασίες άνω των 1200 °C, με τελικά προϊόντα μεταλλικά τεμάχια στερεοποιημένου χυτοσιδήρου και σκωρία. Στην δεύτερη κατεργασία πραγματοποιείται έψηση της ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1200 °C με στόχο τη μεταβολή των σιδηρούχων φάσεων από αιματίτη και γκαιτίτη (Fe₂O₃) σε μαγνητίτη (Fe₃O₄) ή μεταλλικό Fe, προσθέτοντας και αναγωγικό παράγοντα. Στη συνέχεια, επειδή ο μαγνητίτης και ο μεταλλικός Fe παρουσιάζουν ισχυρή μαγνήτιση, διαχωρίζονται από το υπόλοιπο σώμα με επιβολή ασθενούς μαγνητικού πεδίου [34].

Συνδυαστικές μέθοδοι πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών κατεργασιών [13, 35, 36] έχουν εφαρμοστεί και για ανάκτηση Ti, Al και REEs από την Ε.Ι.. Η σκωρία που προκύπτει από την αναγωγική τήξη της Ε.Ι., όπως περιγράφηκε παραπάνω, είναι πλούσια σε τιτανία, αλουμίνα, πυριτία και άλλα οξειδία. Με εκχύλιση της σκωρίας μπορούν να ανακτηθούν από το διάλυμα τα παραπάνω στοιχεία [13, 37].

Ανάκτηση Sc από μία ευρεία ποικιλία μεταλλευμάτων, κραμάτων ή αποβλήτων έχουν επιχειρήσει οι Wang et al. [38] και οι Salman et al. [39], ωστόσο συμπεραίνουν ότι οι πυρομεταλλουργικές κατεργασίες δεν είναι κατάλληλες για αυτή την εφαρμογή, λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας. Τελικά, η χρήση πυρομεταλλουργικών ή υδροπυρομεταλλουργικών τεχνικών παρουσιάζει σοβαρό μειονέκτημα ως προς τις ενεργειακές τους απαιτήσεις, με αποτέλεσμα να προτιμάται από τους ερευνητές η χρήση υδρομεταλλουργικών κατεργασιών, όπου είναι δυνατόν [13, 36, 38].

5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

Στις υδρομεταλλουργικές μεθόδους η ανάκτηση μετάλλων επιχειρείται μέσω της άμεσης χημικής προσβολής της E.I. με διαλύτες, στοχεύοντας στην απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων στο διάλυμα. Είναι οι κατεργασίες με την μεγαλύτερη εφαρμογή σήμερα, ειδικά για την ανάκτηση Sc. Οι κυριότεροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό οξύ, το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και το φωσφορικό οξύ, καθώς και οργανικά οξέα όπως το οξαλικό οξύ και το κιτρικό οξύ [34, 36]. Η φύση και η συγκέντρωση του διαλύτη, ο χρόνος επαφής με την E.I., η πυκνότητα του πολφού της E.I. (ή η αναλογία στερεού/υγρού – S/L), η θερμοκρασία και η επαναληψιμότητα των εκχυλίσεων είναι κάποιες από τις κύριες παραμέτρους που ελέγχουν την απόδοση της μεθόδου όπως αναδείχθηκε από την πρόσθατη εργασία των Lympferopoulou et al. [40] και άλλων [14, 41].

Στις περισσότερες περιπτώσεις υδρομεταλλουργικών κατεργασιών, δεν είναι δυνατή η εκλεκτική εκχύλιση του μετάλλου ενδιαφέροντος που είναι το Sc, αλλά επιτυγχάνεται ανάκτηση και άλλων μετάλλων, όπως ο Fe, τα οποία στη συνέχεια πρέπει να απομακρυνθούν. Στις πρόσφατες εργασίες των Ochsenkuehn-Petropoulou et al. [14] και Tsakanika et al. [42] ωστόσο, παρουσιάζεται πρόοδος στην εκλεκτική εκχύλιση Sc έναντι του Fe, με χρήση θειικού και φωσφορικού οξέως και ανακτήσεις 52 % Sc / 3 % Fe και 48 % Sc / 4 % Fe αντίστοιχα, επιτυγχάνοντας μία πιο βιώσιμη εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου. Σε παλαιότερη εργασία τους [43], οι ίδιοι ερευνητές είχαν χρησιμοποιήσει υδροχλωρικό και νιτρικό οξύ επιτυγχάνοντας ανακτήσεις 68 % Sc / 11 % Fe και 73 % Sc / 4 % Fe, αντίστοιχα.

Τέλος, παρά την ευρεία εφαρμογή τους, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι περιλαμβάνουν και κάποιους περιορισμούς στην χρήση τους, που μειώνουν τη βιωσιμότητά τους [44]. Η τιμή και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα κάποιων οξέων, όπως το υδροχλωρικό και το νιτρικό, είναι σημαντικά αυξημένα, ενώ κατεργασίες αυτού του τύπου παράγουν και απόβλητα τα οποία μπορούν να αποτελέσουν δευτερογενείς ρύπους κατά την απόρριψή τους [36, 41].

5.3 Μεταλλουργικές μέθοδοι με χρήση ιοντικών υγρών

Σε μία εναλλακτική προσέγγιση των υδρομεταλλουργικών κατεργασιών, χρησιμοποιούνται αντί για διαλύτες, ιοντικά υγρά, τα οποία αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και ανόργανα ή οργανικά ανιόντα σε θερμοκρασία δωματίου [45]. Τα υγρά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τα κυριότερα των οποίων είναι η αδυναμία ανάφλεξης, η υψηλή αγωγιμότητα, η υψηλή θερμική σταθερότητα, η αμελητέα πίεση των ατμών τους, η ιδιαίτερα χαμηλή μεταβλητότητά τους και η μεγάλη ικανότητα διαλυτοποίησης μεταλλικών αλάτων, τα οποία τα ξεχωρίζουν και τα καθιστούν ανταγωνιστικά σε σχέση με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες [46].

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών ως προς την εκχύλιση της E.I. είναι η αυξημένη εκλεκτικότητα τους και η μικρή παραγωγή αποβλήτων, προσδίδοντάς τους και έναν περιβαλλοντικά φιλικό χαρακτήρα [46]. Ειδικά για το Sc, τα ιοντικά υγρά μπορούν να συμβάλουν στον διαχωρισμό του από το ύτριο και τις υπόλοιπες λανθανίδες [47]. Ωστόσο, το αυξημένο κόστος προμήθειας και η υψηλή τοξικότητά τους, είναι παράγοντες που επιδρούν αρνητικά στην επιλογή τους [46].

Στις εργασίες τους οι Bonomi et al. [45] αναφέρουν ότι ανακτούν από ερυθρά ιλύ περίπου 80 % Sc, 90 % Ti, σχεδόν όλον τον Fe και 30-40 % Al χρησιμοποιώντας το όξινο ιοντικό υγρό Brønsted 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, ενώ οι Davris et al. [48] ανακτούν εκλεκτικά 70-85 % Sc και μόνο 3 % Fe με το όξινο ιοντικό υγρό Brønsted betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [HbetTf₂N].

5.4 Βιομεταλλουργικές μέθοδοι

11.6.1 Βιοεκχύλιση

Οι βιομεταλλουργικές μέθοδοι αποτελούν έναν πολύ σημαντικό τομέα της μεταλλουργίας, που στόχο έχει την ανάπτυξη «οικολογικά αποδεκτών και οικονομικά βιώσιμων κατεργασιών για την ανάκτηση και χρήση βασικών, πολύτιμων ή στρατηγικών μετάλλων από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας, απόβλητα ορυχείων ή απορρίμματα», όπως σημειώνουν οι Ravichandran and Ekambaram [49]. Στις βιομεταλλουργικές κατεργασίες, ή βιοδιεργασίες, αξιοποιείται η φυσική ικανότητα μικροοργανισμών, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, να μετατρέπουν αδιάλυτες μεταλλικές ενώσεις σε διαλυτές, εξαγόμενες μορφές, μέσω της βιολογικής τους δραστηριότητας. Η κατεργασία αυτή ονομάζεται βιοεκχύλιση (*bioleaching*) [50, 51].

Η λειτουργία των βιομεταλλουργικών κατεργασιών βασίζεται στην χημική προσβολή του υλικού και διαλυτοποίηση των μετάλλων του, κυρίως με οργανικά οξέα, τα οποία είναι αποτέλεσμα της μεταβολικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών [52]. Για τον λόγο αυτό, η βιοεκχύλιση και γενικά οι βιοτεχνολογικές κατεργασίες συγκαταλέγονται στις «πράσινες τεχνολογίες», καθώς παρουσιάζουν μικρή κατανάλωση ενέργειας, μικρό κόστος εφαρμογής, λειτουργούν σε συνθήκες περιβάλλοντος, δεν χρησιμοποιούν πυκνά, ανόργανα οξέα και συμβάλλουν στον περιορισμό της περιβαλλοντικής ρύπανσης, μη παράγοντας βλαβερά απόβλητα [53, 54]. Επίσης, παρουσιάζουν απλότητα, ευελιξία και εύκολη προσαρμογή των μεθόδων στις διάφορες εφαρμογές τους [49, 50].

Δύο βασικοί τρόποι εκτέλεσης έχουν προταθεί για την βιοεκχύλιση. Στην «ενός βήματος» (*one-step process*) βιοεκχύλιση, ο μικροοργανισμός τοποθετείται από την αρχή της διεργασίας στο ίδιο περιβάλλον με το υλικό που θα υποστεί τη βιοεκχύλιση, ενώ στην «δύο βημάτων» (*two-step process*) βιοεκχύλιση ο μικροοργανισμός αφήνεται για κάποιες μέρες να αναπτυχθεί και στη συνέχεια προστίθεται το προς εκχύλιση υλικό [55, 56]. Οι Seh-Bardan et al. [57] παρατηρούν ότι χρησιμοποιώντας τον μύκητα *Aspergillus fumigatus* σε βιοεκχύλιση «ενός βήματος» παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέως, ενώ σε βιοεκχύλιση «δύο βημάτων» παράγεται περισσότερο κιτρικό οξύ. Στην πρώτη περίπτωση οι παραπάνω ερευνητές επιτυγχάνουν μεγαλύτερη ανάκτηση Mn, ενώ στη δεύτερη Pb, από ένα σύνολο μετάλλων που μελετάνε. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τον έλεγχο μιας εκλεκτικής εκχύλισης συγκεκριμένων μετάλλων, διαφοροποιώντας τα στάδια

εφαρμογής της διεργασίας. Ένας ακόμη τρόπος εκχύλισης έχει χρησιμοποιηθεί από τους Lobos et al. [58], οι οποίοι μετά από ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού, διαχώρισαν τα οργανικά οξέα που είχε εκκρίνει και τα χρησιμοποίησαν ανεξάρτητα για την εκχύλιση άλλου υλικού.

11.6.2 Μικροοργανισμοί

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις βιομεταλλουργικές κατεργασίες: οι χημειοαυτοτροφικοί και οι χημειοετεροτροφικοί οργανισμοί [59, 60]. Η βασική διαφορά τους έγκειται στην δυνατότητα που έχουν οι αυτοτροφικοί οργανισμοί να παράγουν οργανική ύλη από ανόργανες ουσίες, όπως το θείο (S), για την διατροφή τους, ενώ οι ετεροτροφικοί οργανισμοί απαιτούν την ύπαρξη οργανικού άνθρακα (C) και αζώτου (N) στο περιβάλλον για να αναπτυχθούν [49, 61, 62]. Για την βιοεκχύλιση E.I., οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί θεωρούνται πιο κατάλληλοι, γιατί παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως η καλύτερη προσαρμογή και γρηγορότερη ανάπτυξη σε ένα μεγάλο εύρος pH [61, 62], ενώ η σύσταση της E.I. δεν περιλαμβάνει ανόργανες ουσίες όπως το θείο (S), για να ευνοήσει την ανάπτυξη αυτοτροφικών μικροοργανισμών [59].

Περαιτέρω διαχωρισμός των χημειοετεροτροφικών μικροοργανισμών γίνεται μεταξύ χημειοετεροτροφικών βακτηρίων και χημειοετεροτροφικών μυκητών. Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την δράση βακτηρίων (*Acidiphilium spp.*, *Acetobacter spp.*, *Bacillus spp.*, *Pseudomonas spp.*) και μυκητών (*Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*) στην βιοεκχύλιση στερεών αποβλήτων (τέφρες, σκόνες, σκωρίες, λάσπες και απορρίμματα ορυχείων) [49, 63], η βιβλιογραφία όμως για την βιοεκχύλιση E.I. και ανάκτηση σπανίων γαιών, καθώς και η γνώση για τους παράγοντες ελέγχου της βιοεκχύλισης είναι πιο περιορισμένη [44, 59, 61, 64, 65]. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται ανακτήσεις Sc και άλλων μετάλλων από πειράματα βιοεκχύλισης E.I. της διεθνούς βιβλιογραφίας. Στις βιομεταλλουργικές κατεργασίες, οι κυριότερες παράμετροι που ελέγχουν την απόδοση της μεθόδου περιλαμβάνουν τη φύση του μικροοργανισμού και τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα βιοεκχύλισης, την πυκνότητα του πολφού της E.I. (ή αναλογία στερεού/υγρού – S/L), τη σύσταση του θρεπτικού υλικού που καταναλώνει ο μικροοργανισμός, τη θερμοκρασία, την ανάδευση, το pH και τη διάρκεια της βιοεκχύλισης [44, 55].

Παρά την ευκολία στην διαχείριση των βακτηρίων, όπως επισημαίνουν οι Qu et al. [61], οι μύκητες πλεονεκτούν στην εφαρμογή τους, γιατί αντέχουν σε μεγαλύτερο εύρος pH,

και ειδικότερα σε αλκαλικά περιβάλλοντα όπως αυτά καθορίζονται από το pH της E.I. [14, 15]. Επιπλέον, σε σύγκριση με τα βακτήρια, οι μύκητες εκκρίνουν μεγαλύτερη ποικιλία οργανικών οξέων, πιο κατάλληλων για τη διευκόλυνση της βιοεκχύλισης [13, 64]. Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία, ο χημειοετεροτροφικός, ινώδης μύκητας *Aspergillus niger* χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση E.I.. Ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως κατά το παρελθόν σε πειράματα βιοεκχύλισης και θεωρείται ένας από τους πιο κατάλληλους για τέτοιου είδους εφαρμογές, κυρίως λόγω της έκκρισης μεγάλων ποσοτήτων μεταβολιτών, όπως τα οργανικά οξέα [54, 63, 66] και της εύκολης προσαρμογής τους σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες 6-47 °C και pH 1,5-9,8 [67]. Η μορφολογία του [67, 68] περιλαμβάνει διαφανείς, νηματοειδείς υφές με λεία τοιχώματα και διαφράγματα, που πλέκονται μεταξύ τους σχηματίζοντας το μυκήλιο και σφαιρικά κυστίδια (κονιδιοφόρα) στην απόληξη των υφών, με μαύρα, ασεξουαλικά παραγόμενα κονιδιοσπόρια (σπόρια). Το μήκος του κυμαίνεται συνήθως σε 900-1600 μm, ενώ η διάμετρος των κυστιδίων σε 40-60 μm. Τα κυστίδια δεν είναι εμφανή, γιατί καλύπτονται πλήρως από μία ή δύο σειρές φιαλιδίων στην απόληξη των οποίων αναπτύσσονται τα κονιδιοσπόρια, σφαιρικού σχήματος και διαμέτρου 3-5 μm. Μακροσκοπικά αναπτύσσεται σε αποικίες οι οποίες διατηρούν λευκό έως κίτρινο χρώμα στη βάση τους και επικάλυψη από σπόρια με το χαρακτηριστικό μαύρο (*niger*) χρώμα [67, 68].

Πίνακας 5. 1 Ανάκτηση Sc και άλλων μετάλλων, υπό διάφορες συνθήκες βιοεκχύλισης ερυθράς ιλύος.

Μικροοργανισμός	Ανάκτηση μετάλλου (%)	Συνθήκες βιοεκχύλισης	Βιβλιογραφική αναφορά
<i>Acetobacter sp.</i>	52 % Sc 61 % Y, 55 % Al, 29 % Fe, 47 % Ti, 53 % Th	2 % S/L, 30 °C, 120 rpm, 24 h	[61]
<i>Acetobacter tropicalis</i>	42 % Sc	1 % S/L, 30 °C, 120 rpm, 20 d	[44]
<i>Aspergillus niger</i>	39 % Sc 48 % Ga, 61 % Ge, 26 % V	2 % S/L, 30 °C, 120 rpm	[69]
<i>Gluconobacter oxydans</i>	58 % Sc 68 % Y, 30 % Al, 3 % Fe, 2 % Ti	5 % S/L, 37 °C, 120 rpm, 20 d	[65]
<i>Penicillium tricolor</i>	69-75 % Sc 76-80 % Y, 65-69% U, 32-36 % Th	2 % S/L, 30 °C, 120 rpm, 50 d	[59]
Digestate Inoculum	38 % Sc	10 % S/L, 35 °C, 120 rpm, 10 d	[44]

11.6.3 Βιοσυσσώρευση

Κατά τη διάρκεια της βιοεκχύλισης, εκτός από την βασική και έμμεση αλληλεπίδραση του βιομηχανικού αποβλήτου με τον μικροοργανισμό, η οποία περιλαμβάνει την χημική προσβολή της Ε.Ι. από τα οργανικά οξέα που εκκρίνει ο *A. niger*, πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις, για τις οποίες η βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερα περιορισμένη [70, 71] και απαιτείται επιπλέον ερευνητική μελέτη.

Ο όρος βιοσυσσώρευση (*bioaccumulation*) περιγράφει την ενεργό δέσμευση μετάλλων του περιβάλλοντος από ζωντανά ή αδρανοποιημένα κύτταρα της βιομάζας. Θεωρείται ότι διαλυτοποιημένα μεταλλικά ιόντα μπορούν να αναπτύξουν χημικούς δεσμούς με συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες, αμινομάδες, κ.α.) που αναπτύσσει ο μύκητας στις κυτταρικές επιφάνειες του μυκηλίου του [54, 63, 70]. Διάφορες ανεξάρτητες, φυσικοχημικές αντιδράσεις μέσω των οποίων πραγματοποιείται η βιοσυσσώρευση μετάλλων είναι η απορρόφηση, η προσρόφηση, η ιονανταλλαγή, η συμπλοκοποίηση και η καθίζηση [63, 70]. Η ταυτόχρονη δράση τέτοιων διεργασιών, η οποία έχει παρατηρηθεί ότι είναι πιθανή κατά την βιοεκχύλιση με τον μύκητα *A. niger*, έχει ως αποτέλεσμα την μέτρηση μικρότερων ποσοτήτων μετάλλου στο διάλυμα [54, 63].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

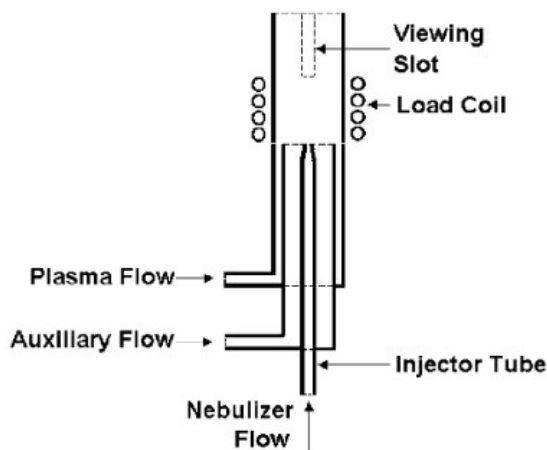
6.1 Φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού – ICP-OES

Η μέθοδος της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μία προηγμένη αναλυτική τεχνική, η οποία παρέχει δυνατότητες γρήγορων και πολυστοιχειακών αναλύσεων, με όρια ανίχνευσης της τάξεως των $\mu\text{g/L}$ [72, 73]. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι η διέγερση ατόμων της ύλης, τα οποία στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, με μορφή φωτονίων [73], τα οποία μετρώνται από ανιχνευτή και διαχωρίζονται από μονοχρωμάτορα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου. Για τη διέγερση των ατόμων χρησιμοποιείται επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (Ar), το οποίο δημιουργείται όταν αδρανές αέριο Ar διέρχεται μέσω ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Τα άτομα του Ar ιονίζονται και λόγω υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας αναπτύσσουν τριβές, οι οποίες αυξάνουν τη θερμοκρασία στους 10.000 K [72]. Το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται στο όργανο συνήθως σε υγρή μορφή, μετατρέπεται σε μορφή νεφελώματος με χρήση ενός εκνεφωτή και ψεκάζεται στο πλάσμα Ar [72, 73]. Το δείγμα διαλυτοποιείται, εξατμίζεται, απελευθερώνει τα άτομά του, τα οποία διεγείρονται και στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας την μετρούμενη ακτινοβολία [73].

Κύρια μέρη του οργάνου είναι ο πυρσός του πλάσματος, ο εκνεφωτής του δείγματος, ο ανιχνευτής ιόντων (φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές, πολυδιαυλικοί ανιχνευτές), ο μονοχρωμάτορας (διαδοχικής ή ταυτόχρονης μέτρησης χημικών στοιχείων) και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής. Ο πυρσός, στον οποίο δημιουργείται το πλάσμα και ιονίζεται το αναλυόμενο δείγμα παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1. Αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία, από τον εξωτερικότερο των οποίων διοχετεύεται το πλάσμα Ar (αέριο πλάσματος) και από τον εσωτερικότερο το αναλυόμενο δείγμα (φέρων αέριο εκνέφωσης). Ο ενδιάμεσος σωλήνας διατηρεί ροή αερίου Ar (αέριο ψύξης), το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διατήρηση χαμηλής θερμοκρασίας στους χαλαζιακούς σωλήνες και τον διαχωρισμό του πλάσματος και του δείγματος μέσα στον πυρσό [73].

Η ευαισθησία του οργάνου εξαρτάται από τη ροή του φέροντος αερίου εκνέφωσης, τη ροή του αερίου πλάσματος, τη ροή του αερίου ψύξης, το θεατό μήκος της φλόγας του

πλάσματος και την ισχύ της γεννήτριας για τη δημιουργία του πλάσματος. Η μεταβολή των συνθηκών αυτών γίνεται με την τεχνική της “Simplex optimisation” με στόχο τη βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο S/N [72].

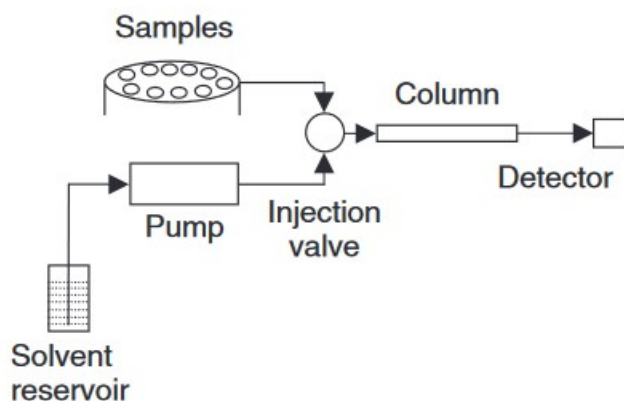


Εικόνα 6. 1 Σχεδιάγραμμα πυρσού φασματομετρίας οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. [73]

6.2 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης – HPLC

Η χρωματογραφία συμπεριλαμβάνεται στις τεχνικές διαχωρισμού που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην εργαστηριακή έρευνα, επιτρέποντας άμεση ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μιας ουσίας [74]. Η λειτουργία της τεχνικής βασίζεται στον διαχωρισμό των συστατικών μίας ουσίας μέσω μεταφοράς μάζας μεταξύ κινητών και ακίνητων φάσεων [74, 75]. Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης η κινητή φάση είναι ένας διαλύτης, ο οποίος τίθεται σε ροή διαμέσου μίας κυλινδρικής διάταξης, που ονομάζεται χρωματογραφική στήλη και η οποία αποτελεί τη σταθερή φάση. Όταν η αναλυόμενη ουσία εκχυθεί υπό υγρή μορφή μέσα στην στήλη, τότε τα συστατικά της αρχίζουν να παρασύρονται από την ροή της υγρής φάσης και να διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην διαφορετική ταχύτητα με την οποία μπορεί να τεθεί το κάθε συστατικό σε ροή. Στην απόληξη της στήλης υπάρχει ανιχνευτής ο οποίος καταγράφει τον χρόνο κατά τον οποίο δέχεται το κάθε συστατικό [74, 75]. Ο χρόνος ανάσχεσης είναι χαρακτηριστικός για κάθε συστατικό, το οποίο μπορεί να αναγνωριστεί ποιοτικά σε ένα διάγραμμα χρόνων – σήματος ανιχνευτή. Επίσης, από την ένταση του σήματος του ανιχνευτή προσδιορίζεται και ποσοτικά η συγκέντρωση του κάθε συστατικού.

Κύρια μέρη του οργάνου είναι η χρωματογραφική στήλη, η οποία διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία προδιαγραφών ανάλογα με την μέτρηση που πραγματοποιείται, η αντλία υψηλών πιέσεων, που ελέγχει τη ροή του διαλύτη, το σύστημα έκχυσης της αναλυόμενης ουσίας μέσα στη στήλη και ο ανιχνευτής, ο οποίος καταγράφει τους χρόνους ανάλυσης κάθε συστατικού [75]. Η χρωματογραφική στήλη η οποία είναι βασικό εξάρτημα της χρωματογραφικής ανάλυσης υψηλής απόδοσης, καθορίζει ποιες ουσίες μπορούν να διαχωριστούν. Χρωματογραφικές στήλες με διαφορετικές διαστάσεις, υλικό κατασκευής, κοκκομετρία υλικού κατασκευής και θερμοκρασίες λειτουργίας είναι διαθέσιμες στο εμπόριο ανάλογα με την εφαρμογή της τεχνικής [74]. Ο ανιχνευτής είναι το βασικό εξάρτημα που καθορίζει την ευαισθησία του οργάνου, ενώ η ροή του διαλύτη και η ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας που εκχύνεται στην στήλη συμπεριλαμβάνονται και αυτές στις παραμέτρους ευαισθησίας της τεχνικής [75].



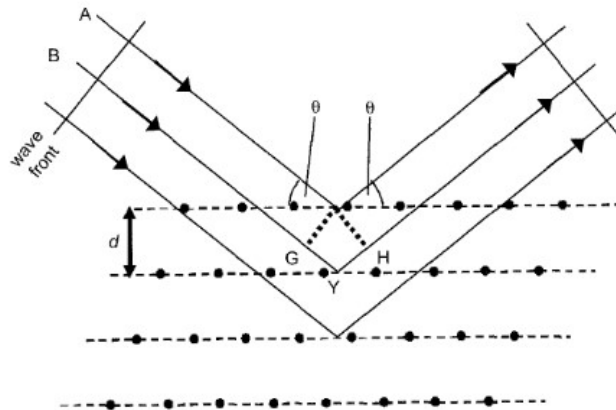
Εικόνα 6. 2 Διάταξη υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης. [74]

6.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X – XRD

Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας ακτίνων-X βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη που μελετάται και περιλαμβάνουν φαινόμενα εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ακτινοβολίας. Η περιοχή των ακτίνων-X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκη κύματος $\lambda = 0,1 - 25 \text{ \AA}$ [72].

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του

κρυσταλλικού πλέγματος της εξεταζόμενης ύλης. Με βάση τον νόμο του Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, θ : η γωνία σκέδασης της ακτινοβολίας και n : ακέραιος αριθμός, προσδιορίζεται η απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων και κατ' επέκταση η τρισδιάστατη διάταξη του κρυσταλλικού υλικού, μεταβάλλοντας το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τη γωνία πρόσπτωσης [76].



Εικόνα 6. 3 Περίθλαση ακτίνων-X σε κρυσταλλικά επίπεδα ενδιάμεσης απόστασης d , σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. [76]

Η ενδιάμεση απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων είναι χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλική ένωση, οπότε προκύπτει αμέσως μία ποιοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού. Επιπλέον, μετρώντας την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε καθορισμένη γωνία θ , προκύπτει ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων που συμμετέχουν άνω του 1 % στο υλικό, αν και με χρήση νεότερων ανιχνευτών στερεάς κατάστασης, εξαιτίας του μικρού θορύβου τους, μπορούν να προσδιοριστούν και συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1 %, ανάλογα με τη φύση του δείγματος [72].

6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή – SEM-EDX

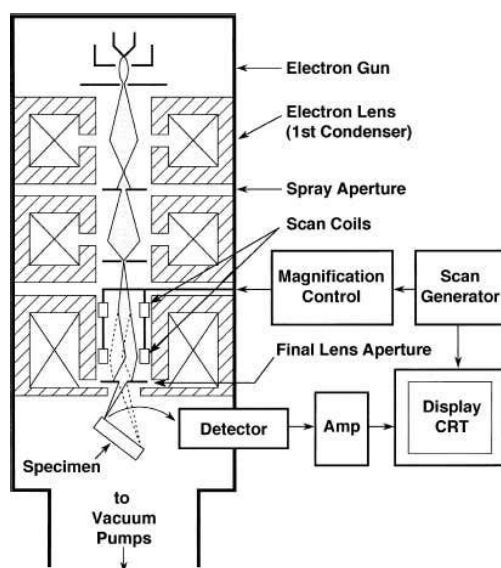
Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αναφέρεται στην ηλεκτρονική αποτύπωση του αναγλύφου μιας επιφάνειας, όταν αυτή σαρωθεί με μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Υπό συνθήκες υψηλού κενού έως περίπου 10^{-5} Pa, ηλεκτρόνια παράγονται με ιονισμό από μία πηγή, επιταχύνονται αποκτώντας ενέργεια 0,1-40 keV και εστιάζονται, μέσω ενός συστήματος ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε επιφάνεια διαμέτρου < 10 nm, πάνω στο δείγμα [77, 78]. Ένα σύστημα πηνίων σάρωσης ελέγχει την κίνηση της δέσμης ηλεκτρονίων,

ώστε αυτή να σαρώσει όλη την επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη εισχωρεί κατά περίπου 1-5 μμ στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο αντιδρά [77]. Δύο κύριες κατηγορίες ηλεκτρονίων ανιχνεύονται στη συνέχεια από τον ανιχνευτή και μετατρέπονται σε ψηφιακή εικόνα.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προκύπτουν από την ελαστική σκέδαση πρωτογενών ηλεκτρονίων της δέσμης, λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τα άτομα ή τα ιόντας της επιφάνειας του δείγματος [78]. Τα ηλεκτρόνια αυτά σκεδάζονται κατά περίπου 180° , χωρίς μεταβολές στην ενέργειά τους. Κρίσιμοι παράγοντες για το πλήθος των ανελαστικών σκεδάσεων που παρατηρούνται σε ένα δείγμα είναι ο ατομικός αριθμός Z του κάθε χημικού στοιχείου του δείγματος και η ενέργεια της δέσμης πρωτογενών ηλεκτρονίων [78]. Όσο βαρύτερο είναι ένα χημικό στοιχείο στην επιφάνεια του δείγματος, τόσο πιο εύκολα μπορεί να εκτρέψει ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο από την πορεία του, ενώ αντίθετα όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια της δέσμης πρωτογενών ηλεκτρονίων, τόσο πιο δύσκολα μπορούν αυτά να εκτραπούν. Στην περίπτωση ενός βαρέως μετάλλου, λόγω του μεγαλύτερου ατομικού αριθμού, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι περισσότερα και η ψηφιακή αποτύπωση του σημείου πιο φωτεινή [77]. Για τον λόγο αυτό, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν μεγάλη σημασία για την εκτίμηση της χημικής σύστασης περιοχών του δείγματος.

Η δεύτερη κατηγορία ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται για την μορφολογική ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι αυτή των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση, τα πρωτογενή ηλεκτρόνια της δέσμης, καθώς εισέρχονται στην επιφάνεια του δείγματος, συγκρούονται κυρίως με ηλεκτρόνια των στοιβάδων των ατόμων, τα οποία διεγείρονται, λόγω την ενέργειας που λαμβάνουν. Αποτέλεσμα των συγκρούσεων είναι μία αλληλουχία ανελαστικών σκεδάσεων ηλεκτρονίων, όσο αυτά διεισδύουν σε βαθύτερα στρώματα του δείγματος, αλλάζοντας πορεία και ταχύτητα, μέχρι να χάσουν όλη την ενέργειά τους [78]. Σε κάθε σύγκρουση δημιουργείται στο άτομο ένα περίσσιο ηλεκτρόνιο, το οποίο εκπέμπεται ως δευτερογενές, και το οποίο μπορεί στη συνέχεια είτε να ληφθεί ως σήμα από τον ανιχνευτή ή να προκαλέσει με τη σειρά του μία δεύτερη σύγκρουση με ηλεκτρόνιο άλλου ατόμου. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη λήψη δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος, το οποίο όσο πιο αδρό είναι, τόσο περισσότερο επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να διαφύγουν προς τον ανιχνευτή και τότε η ψηφιακή αποτύπωση είναι πιο φωτεινή [77]. Για τον λόγο αυτό, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μεγάλη σημασία για τη μελέτη της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος.

Τέλος, στην περίπτωση που η δέσμη πρωτογενών ηλεκτρονίων αντιδράσει με ένα άτομο απομακρύνοντάς του ηλεκτρόνιο εσωτερικότερης κυρίως στοιβάδας, η αποδιέγερση του ατόμου, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή είτε ενός ηλεκτρονίου Auger ή ακτινοβολίας χαρακτηριστικών ακτίνων-X [78]. Στην πρώτη περίπτωση, το κενό της εσωτερικής στοιβάδας καλύπτεται από ηλεκτρόνιο εξωτερικότερης στοιβάδας και η περίσσια ενέργειας μεταφέρεται ως κινητική ενέργεια σε ηλεκτρόνιο της τελευταίας στοιβάδας, το οποίο αποβάλλεται από το άτομο ως ηλεκτρόνιο Auger. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, το κενό της εσωτερικής στοιβάδας καλύπτεται από ηλεκτρόνιο εξωτερικότερης στοιβάδας και η περίσσια ενέργειας εκπέμπεται ως ακτινοβολία χαρακτηριστικών ακτίνων-X, οι οποίες μπορούν να ανιχνευτούν από έναν μικροαναλυτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας (EDX – energy-dispersive X-ray spectroscopy) και να χρησιμοποιηθούν για σημειακή στοιχειακή ανάλυση της περιοχής του δείγματος [77, 78].



Εικόνα 6. 4 Σχηματική απεικόνιση της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στην οποία φαίνονται η πηγή ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί εστίασης, τα πηνία σάρωσης, η θέση του δείγματος και ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων. [78]

6.5 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους και ορατού – UV-Vis

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποτελείται από διακριτές περιοχές με καθορισμένα μήκη κύματος, ενός εύρους ενεργειών και συχνοτήτων, ενώ η ορατή περιοχή, στην οποία είναι ικανό να ανταποκριθεί το ανθρώπινο μάτι, καλύπτει μόνο ένα μικρό εύρος του. Η

φασματοφωτομετρία UV-Vis χρησιμοποιεί ακτινοβολία απορρόφησης και ανάκλασης στο φάσμα του υπεριώδους (UV) και του ορατού (visible). Την ακτινοβολία αυτή μπορούν να απορροφήσουν μόρια ή άτομα που έχουν π-ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά n-ηλεκτρόνια, τα οποία διεγείρονται και μεταβαίνουν σε υψηλότερα αντιδεσμικά τροχιακά [77]. Τέσσερεις τύποι μεταβάσεων είναι δυνατοί, εκ των οποίων οι μεταβάσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$, είναι μεταβάσεις υψηλής ενέργειας και είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση του υπεριώδους κλάσματος της ακτινοβολίας, ενώ οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ παρουσιάζουν χαμηλότερη ενέργεια και απορροφούν ακτινοβολία κοντά στο όριο υπεριώδους-ορατού [79]. Η δυνατότητα απορρόφησης της ακτινοβολίας οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα των μορίων, το οποίο ειδικά στα μεγάλα οργανικά μόρια επιτρέπει απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος ~190-800 nm [77, 79].

Η απορρόφηση και εξασθένηση της ακτινοβολίας κατά την εφαρμογή της φασματοφωτομετρίας UV-Vis εκφράζεται από τον νόμο Beer-Lambert: $A = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot L$, όπου A : η μετρούμενη απορρόφηση, I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για δεδομένο μήκος κύματος, I : η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας, ε : ο συντελεστής απόσβεσης, ο οποίος είναι σταθερός για δεδομένο μήκος κύματος, c : η συγκέντρωση των απορροφητικών μέσων στο δείγμα και L : το μήκος της διαδρομής διαμέσου του δείγματος [77]. Η φασματοσκοπική ανάλυση UV-Vis χρησιμοποιείται κυρίως σε διαλύματα, μπορούν όμως να μετρηθούν και αέρια και στερεά. Κύριες εφαρμογές της είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός συγκεντρώσεων μιας ουσίας απ' ευθείας από τον νόμο Beer-Lambert ή από ένα φάσμα απορροφήσεων ακτινοβολίας, ενώ ποιοτικά μπορούν να προσδιοριστούν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κατάλυσης, ιονεναλλαγής, αντιδράσεις δημιουργίας δεσμών, συμπλόκων ή ενζύμων [79].

6.6 Στατιστική μέθοδος Taguchi

Η μεθοδολογία Taguchi χρησιμοποιεί «ορθογωνικές συστοιχίες» για τον σχεδιασμό ενός αριθμητικά περιορισμένου συνόλου πειραμάτων [80], ο αριθμός των οποίων θα ήταν απαγορευτικός προς διεξαγωγή στην περίπτωση εφαρμογής του παραδοσιακού πειραματικού σχεδιασμού. Για ένα σύστημα τριών μεταβλητών με τιμές τριών διαφορετικών επιπέδων, ο παραδοσιακός πειραματικός σχεδιασμός απαιτεί τη διεξαγωγή 3^3 τουλάχιστον πειραμάτων ώστε να ικανοποιηθούν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί. Επιπλέον, με την απαίτηση διεξαγωγής δύο ή τριών επαναλήψεων, προκύπτει ένα σημαντικό αναλυτικό φορτίο μέτρησης, μεγάλης διάρκειας και υψηλού κόστους, λόγω της εκτεταμένης κατανάλωσης πόρων.

Αντίθετα, η χρήση ενός κλασματικού πειραματικού σχεδιασμού με βάση τη μεθοδολογία Taguchi, η οποία βασίζεται στη χρήση κατανομής «ορθογωνικής συστοιχίας», επιτρέπει μια πολύ μειωμένη σειρά πειραμάτων για τον έλεγχο της ευαισθησίας ενός συνόλου μεταβλητών απόκρισης (εξαρτημένες μεταβλητές) υπό την επίδραση ενός συνόλου παραμέτρων ελέγχου (ανεξάρτητες μεταβλητές). Αποτέλεσμα της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης των εμπλεκόμενων παραμέτρων ελέγχου και η επίτευξη της βέλτιστης ρύθμισής τους, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνονται και υψηλά ποσοστά αναπαραγωγιμότητας [80, 81].

Η ορθογωνική συστοιχία που παράγεται για τη παρούσα εργασία έχει τη μορφή $L_A(B^C)$, όπου A: ο αριθμός των απαραίτητων πειραμάτων που πρέπει να διεξαχθούν, B: ο αριθμός των επιπέδων στα οποία λαμβάνουν τιμές οι παράμετροι ελέγχου και C: ο αριθμός των παραμέτρων ελέγχου. Στην εργασία των Lympreopoulou et al. [40], η οποία διεξήχθη στα Εργαστήρια Ελέγχου και Ποιότητας Διεργασιών και Προϊόντων και Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός $L_9(3^4)$, 9 πειραμάτων, 3 επίπεδων τιμών και 4 μεταβλητών παραμέτρων ελέγχου, ο οποίος ανταποκρίνεται σε σύνολο 81 πειραμάτων του παραδοσιακού σχεδιασμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Σε συνέχεια πολυετούς μελέτης που πραγματοποιείται στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών, αλλά και σε συνεργαζόμενα Εργαστήρια των Σχολών Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., από την ερευνητική ομάδα και συνεργάτες της ομοτίμου καθηγήτριας κας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία φιλοδοξεί να συμβάλει περαιτέρω στην γνώση περί της ανάκτησης σπανίων γαιών από βιομηχανικό απόβλητο επεξεργασίας βωξιτών.

Κατά τις προγενέστερες μελέτες, η εφαρμογή υδρομεταλλουργικών κατεργασιών με οξέα, ιονεναλλακτικών κατεργασιών, κατεργασιών εκλεκτικής εκχύλισης και χρωματογραφικού διαχωρισμού [40, 41, 43, 82, 83] και η μελέτη των διεργασιών σε εργαστηριακή αλλά και σε πιλοτική-ημιβιομηχανική κλίμακα [82], παρουσιάζουν σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά την εκχύλιση της E.I. και την ανάκτηση REEs και ειδικότερα Sc. Στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Horizon 2020 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας για το έργο “SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by-products.” [84] εντάσσονται εργασίες του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών, στις οποίες εφαρμόστηκαν υδρομεταλλουργικές κατεργασίες με ανόργανα οξέα όπως HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ [14, 42], οι οποίες λόγω της τεχνολογικής απλότητάς τους και των υψηλών ποσοστών ανάκτησης βρίσκουν ιδιαίτερα ευρεία εφαρμογή. Μέγιστα ποσοστά ανάκτησης Sc ~78 % και ~68 % έχουν επιτευχθεί με τη χρήση HNO₃ και HCl [14], αντίστοιχα, ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχουν υπογραμμιστεί περιβαλλοντικοί και οικονομικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν πριν τη χρήση τους [14, 44]. Νεότερες εργασίες μελετούν τη χρήση H₂SO₄ -που ανταποκρίνεται σχεδόν στη μισή τιμή αγοράς από το HNO₃ και παρουσιάζει ηπιότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο- και H₃PO₄, με τα ποσοστά ανάκτησης Sc όμως να είναι μειωμένα σε ~52 % [14] και ~48 % [42], αντίστοιχα.

Για τον προσδιορισμό μιας πιο βιώσιμης μεθόδου, μελετάται ως εναλλακτική, περιβαλλοντικά φιλική και ενεργειακά συμφέρουσα προσέγγιση η χρήση μικροοργανισμών, οι οποίοι διαθέτουν τη φυσική ικανότητα να μετατρέπουν στερεές ενώσεις σε διαλυτές και εξαγωγίμες μορφές μέσω βιολογικών διεργασιών [50, 51]. Στην εργασία των Kiskira et al. [44] χημειοετεροτροφικό βακτήριο *Acetobacter tropicalis* και χωνεμένο υπόλειμμα παραγόμενο από αναερόβιο χωνευτήρα πιλοτικής κλίμακας χρησιμοποιούνται για να

μελετηθεί η δυνατότητα εκχύλισης του Sc από την ερυθρά ιλύ με βιομεταλλουργικές κατεργασίες. Τα ποσοστά της ανάκτησης Sc που προκύπτουν ανέρχονται σε 42 % και 30 %, αντίστοιχα. Τα ποσοστά αυτά είναι συγκρίσιμα με εκείνα των υδρομεταλλουργικών κατεργασιών με χρήση H_2SO_4 και H_3PO_4 . Παράλληλα, οι βιομεταλλουργικές κατεργασίες παρουσιάζουν και πλεονεκτήματα που απορρέουν από την ένταξή τους στις «πράσινες τεχνολογίες» [59], ενώ περαιτέρω προσπάθειες βελτίωσης της απόδοσης και των εφαρμογών τους αναμένονται στο μέλλον, καθώς αποτελούν ένα σύγχρονο πεδίο επιστημονικής μελέτης.

Στις προγενέστερες εργασίες [14, 43, 82], η έρευνα επικεντρώνεται σε ένα σύνολο παραμέτρων και τον προσδιορισμό της επιρροής τους στην εκχύλιση του Sc από την ερυθρά ιλύ, για την αύξηση της ανάκτησής του. Το μέσο εκχύλισης (οξύ), η μοριακότητά του, ο χρόνος και η θερμοκρασία της εκχύλισης, η ανάδευση, η αναλογία στερεού – υγρού (solid-to-liquid, S/L), το pH και η επαναληψιμότητα των εκχυλίσεων είναι κάποιες από τις σημαντικότερες παραμέτρους, ενώ το είδος του μικροοργανισμού, η βιομάζα, η χημική σύσταση του θρεπτικού υλικού και τα παραγόμενα οργανικά οξέα που είναι υπεύθυνα για την βιοεκχύλιση του Sc είναι κάποιες από τις επιπρόσθετες παραμέτρους που μελετώνται στις βιομεταλλουργικές κατεργασίες [44].

ΜΕΡΟΣ Β – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

8.1 Επιλογή παραμέτρων βιοεκχύλισης

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η ικανότητα του χημειοετεροτροφικού μύκητα *Aspergillus niger* να συμβάλλει στην βιοεκχύλιση του Sc από E.I..

Η επιλογή του *A. niger*, βασίζεται σε προγενέστερη μελέτη κατά την οποία χρησιμοποιείται το χημειοετεροτροφικό βακτήριο *Acetobacter tropicalis* [44] και στη διεθνή βιβλιογραφία [50, 54, 55, 66, 85]. Σε σύγκριση με το βακτήριο, ο μύκητας παρουσιάζει πλεονεκτήματα ως προς την αντοχή σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών και ειδικότερα σε περισσότερο αλκαλικά περιβάλλοντα [53, 54], όπως αυτά διαμορφώνονται από την υψηλή αλκαλικότητα του βωξιτικού αποβλήτου [14].

Ως προς την επιλογή του Sc, το χημικό στοιχείο αυτό επιλέγεται να μελετηθεί στην παρούσα εργασία, λόγω του υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντός του και των τεχνολογικά προηγμένων εφαρμογών του. Η κατάταξή του στις CRMs και οι υψηλές συγκεντρώσεις που παρουσιάζει στην ελληνική E.I., συνθέτουν μία αξιόλογη συνθήκη επιλογής του.

Οι παράμετροι των πειραμάτων βιοεκχύλισης που μελετώνται με γνώμονα προγενέστερες εργασίες [44, 82] και τη διεθνή βιβλιογραφία [64] είναι η περιεκτικότητα της σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, η πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος (S/L, αναλογία στερεού – υγρού) και η αρχική συγκέντρωση του μικροοργανισμού σε κάθε πείραμα. Η χρονική διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων είναι 20 ημέρες.

8.2 Σχεδιασμός Taguchi και στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για την μελέτη κατά το δυνατόν περισσότερων και διαφορετικών συνθηκών βιοεκχύλισης, τη μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας, την ταχύτερη διάκριση της σημαντικής παραμέτρου και την μελέτη της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης, πραγματοποιείται ένας σχεδιασμός Taguchi, κατά τον οποίο οι τρεις παράμετροι του υποκεφαλαίου 8.1 λαμβάνουν τρεις διαφορετικές τιμές η κάθε μία: 40, 90, 140 g·L⁻¹ περιεκτικότητα σακχαρόζης στο

θρεπτικό υλικό, 1, 5, 10 % w/v πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος και 2, 4, 6 % v/v αρχική συγκέντρωση μύκητα. Η θερμοκρασία και η ανάδευση επιλέγονται να διατηρηθούν σταθερές, σύμφωνα με πρότυπα συνθηκών που προτείνονται από το εργαστήριο καλλιέργειας του μικροοργανισμού [86]. Το pH εξελίσσεται ελεύθερα. Δείγματα λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια περιόδου 20 ημερών βιοεκχύλισης. Από τον παραπάνω σχεδιασμό προκύπτει ένα σύστημα 9 πειραμάτων, 3 μεταβλητών και 3 επιπέδων, όπως φαίνεται στον πίνακα 8.1, τα οποία ανταποκρίνονται σε μία σειρά 27 πειραμάτων του παραδοσιακού σχεδιασμού.

Πίνακας 8. 1 Πειραματικός σχεδιασμός Taguchi $L_9(3^3)$.

Α/Α πειράματος	Παράμετροι						
	Μεταβλητές Taguchi			Συγκέντρωση <i>A. niger</i>	Όγκος medium	Συνολικός όγκος	
	Περιεκτικότητα σακχαρόζης στο medium	Πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος, S/L					
g/L	%	g	%	mL	mL	mL	
Π1	40	1	1,2	2	2,4	117,6	120
Π2	40	5	6,0	4	4,8	115,2	120
Π3	40	10	12,0	6	7,2	112,8	120
Π4	90	1	1,2	4	4,8	115,2	120
Π5	90	5	6,0	6	7,2	112,8	120
Π6	90	10	12,0	2	2,4	117,6	120
Π7	140	1	1,2	6	7,2	112,8	120
Π8	140	5	6,0	2	2,4	117,6	120
Π9	140	10	12,0	4	4,8	115,2	120

Η στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων Sc πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το λογισμικό της Minitab Llc. (State College, PA, USA). Η ανάλυση βασίζεται στις μετρήσεις της 15^{ης} ημέρας, όταν και παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Sc για την πλειονότητα των πειραμάτων και από αυτές εξάγεται η εξίσωση παλινδρόμησης. Η εξίσωση αυτή επιτρέπει την εκτίμηση των συγκεντρώσεων Sc ενός πλήθους πειραμάτων εκτός των ορίων του σχεδιασμού Taguchi, μεταβάλλοντας τις τρεις βασικές παραμέτρους. Γραφήματα εύρους τιμών (interval plots), αλληλεπίδρασης παραμέτρων (interaction plots) και ισότιμων επιπέδων (contour plots) παράγονται για τις μεταβλητές Taguchi και για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %.

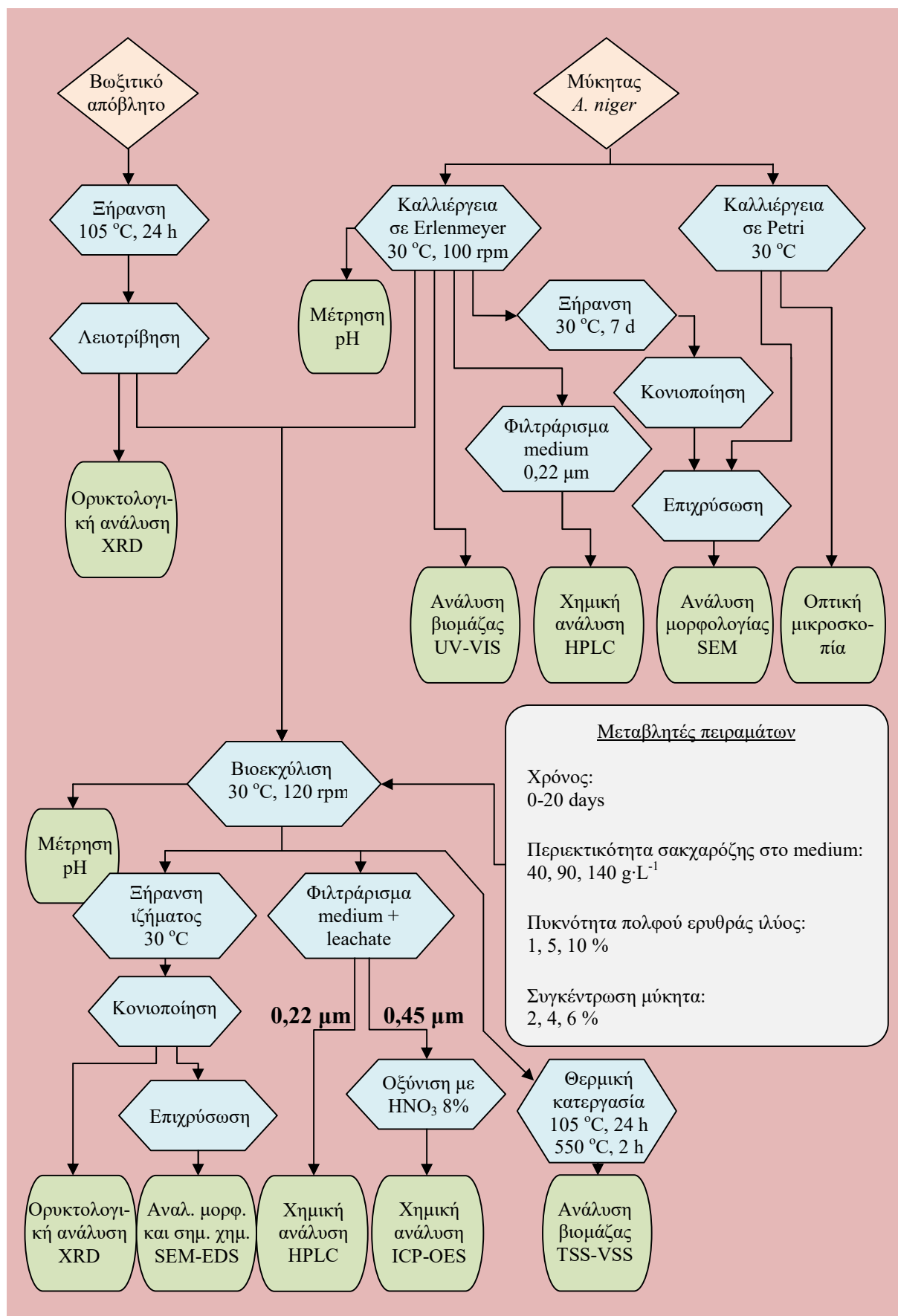
8.3 Διάγραμμα ροής

Ένα διάγραμμα ροής με τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται στο διάγραμμα 8.1. Η ακολουθία της πειραματικής μελέτης ξεκινάει με την προετοιμασία των «πρώτων υλών», δηλαδή της ερυθράς ιλύος και του μύκητα.

Για την E.I. εφαρμόζεται ξήρανση και λειοτρίβησή της προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στα πειράματα βιοεκχύλισης. Ανάλυση της E.I. με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X εφαρμόζεται στο βήμα αυτό. Οι παραπάνω ενέργειες παρουσιάζονται στο πάνω αριστερά τμήμα του διαγράμματος ροής.

Για τον μύκητα πραγματοποιούνται καλλιέργειες σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer και σε τρυβλία Petri και στη συνέχεια εφαρμόζονται διάφορες κατεργασίες προκειμένου να παραχθούν δείγματα για αναλυτικές μεθόδους. Αναλύσεις χημικής σύστασης, συγκέντρωσης οργανικών οξέων, ανάπτυξης βιομάζας, pH και μορφολογίας πραγματοποιούνται για τη μελέτη του μικροοργανισμού. Οι παραπάνω ενέργειες παρουσιάζονται στο πάνω δεξιά τμήμα του διαγράμματος ροής.

Στο κάτω μισό του διαγράμματος ροής παρουσιάζονται τα βήματα της πειραματικής μελέτης βιοεκχύλισης της E.I.. Ένα σύνολο εννέα πειραμάτων σύμφωνα με τον σχεδιασμό Taguchi αναπτύσσεται σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer, χρησιμοποιώντας E.I. και μύκητα από τα προηγούμενα βήματα. Οι μεταβλητές του σχεδιασμού Taguchi παρουσιάζονται στο κάτω δεξιά τμήμα του διαγράμματος. Τα υπόλοιπα βήματα περιλαμβάνουν διάφορες κατεργασίες για την παραγωγή δειγμάτων προς ανάλυση ορυκτολογικής σύστασης, χημικού-μορφολογικού χαρακτηρισμού, συγκέντρωσης οργανικών οξέων και ανάκτησης Sc. Λεπτομερής ανάλυση όλων των βημάτων του διαγράμματος ροής παρατίθεται στο κεφάλαιο 11.



Διάγραμμα 8. 1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας. Ιωάννης Λουρεντζάτος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

9.1 Ερυθρά ιλύς

Η Ε.Ι. προέρχεται από τις μεταλλουργικές μονάδες της εταιρείας Mytilineos S.A. – Αλουμίνιον της Ελλάδος στην περιοχή Αγίου Νικολάου, Βοιωτίας. Το βωξιτικό απόβλητο έχει υποστεί επεξεργασία σε φιλτρόπρεσες και έχει λάβει τη μορφή κέικ. Το pH είναι 11,3 και η υγρασία 26 %. Από προγενέστερη εργασία [14] έχει προσδιοριστεί ότι η χημική σύσταση της ίδιας παρτίδας Ε.Ι. είναι Fe_2O_3 (43.5%), Al_2O_3 (19%), SiO_2 (7.3%), TiO_2 (5.6%), Na_2O (3%), and CaO (9.4%).

9.2 Μικροοργανισμός

Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι ο χημειοετροτροφικός μύκητας *Aspergillus niger*. Ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός αγοράστηκε από το Ινστιτούτο Leibniz, DSMZ – German Collection of Microorganisms and Cell Cultures GmbH (Braunschweig, Germany), έχει ταξινομικό κωδικό DSM No. 821 [86] και βρίσκεται υπό υγρή, «ενεργοποιημένη» μορφή.



Εικόνα 9. 1 Χημειοετροτροφικός μύκητας *A. niger* σε υγρή, «ενεργοποιημένη» μορφή.

9.3 Λοιπά αντιδραστήρια

Τα στερεά ή υγρά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία είναι της εταιρείας Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, MO, USA), είναι υψηλής

αναλυτικής καθαρότητας (pro analysis) και περιλαμβάνουν άλατα (Monopotassium phosphate, potassium nitrate), οξέα (acetic, dehydrate oxalic, formic, lactic, malic, succinic, sulfuric, tartaric) και οργανικές ύλες (agar, glucose, sucrose, peptone, yeast extract), ενώ χρησιμοποιείται και πρότυπο διάλυμα Tracercert 92279 συγκέντρωσης 1000 mg/L Sc της Fluka Chemie GmbH (Buchs, Switzerland). Για την παραγωγή όλων των υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιείται υπερκάθαρο νερό 18,3 ΜΩ/cm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

10.1 Επωαστήρας για έλεγχο συνθηκών ανάπτυξης και εκχύλισης

Τα πειράματα καλλιέργειας του μικροοργανισμού και βιοεκχύλισης της E.I. πραγματοποιούνται σε ελεγχόμενο περιβάλλον επωαστήρα – αναδευτήρα Orbital Shaker – Incubator ES-20 της Biosan Llc. (Riga, Latvia) με σταθερή θερμοκρασία 30 °C και περιστροφική κίνηση 100 ή 120 rpm, αντίστοιχα.



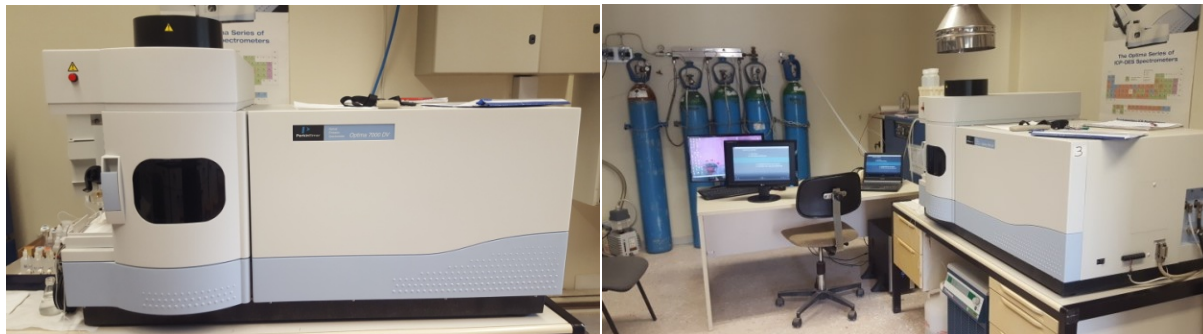
Εικόνα 10. 1 Επωαστήρας-αναδευτήρας.

10.2 ICP-OES για προσδιορισμό Σκανδίου

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων για προσδιορισμό των συγκεντρώσεων Sc πραγματοποιείται με οπτική φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος Ar σε ICP-OES Optima 7000DV της PerkinElmer Ink. (Waltham, MA, USA).

Για την απαραίτητη βαθμονόμηση του οργάνου παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Sc (2, 1, 0,5 και 0,1 mg/L Sc) από πρότυπο διάλυμα Tracert 92279 συγκέντρωσης 1000 mg/L Sc της Fluka Chemie GmbH (Buchs, Switzerland) και πραγματοποιώντας τις κατάλληλες αραιώσεις με HNO₃. Ένα επιπλέον διάλυμα HNO₃ χωρίς προσθήκη Sc χρησιμοποιείται για blank. Για τον προσδιορισμό του Sc επιλέγεται η φασματική γραμμή των 361.384 nm. Οι συνθήκες λειτουργίας του ICP-OES είναι: 1450 W ισχύς, 15 L/min ροή αερίου εκνέφωσης, 0,2 L/min ροή ενδιάμεσου αερίου και 18-25 L/min

ροή αερίου ψύξης. Το όργανο φέρει εκνεφωτή Meinhard με ροή αερίου 0,7 L/min και ροή δείγματος 1,5 mL/min. Για κάθε δείγμα το όργανο πραγματοποιεί 3 μετρήσεις σε χρόνο ~5 s.



Εικόνα 10. 2 Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής (αριστερά) και οι εργαστηριακές διατάξεις αναλύσεων (δεξιά).

10.3 HPLC για προσδιορισμό οργανικών οξέων

Ο προσδιορισμός των οργανικών οξέων στα δείγματα πραγματοποιείται με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης 1260 Infinity II HPLC της Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, CA, USA), το οποίο είναι εξοπλισμένο με στήλη Agilent Hi-plex H, 7,7 x 300 mm, 8 μ m (PL1170-6830) και ανιχνευτή συστοιχίας διόδων DAD.

Κατά την μέτρηση χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα H_2SO_4 5 mM ως διαλύτης, με ροή 0,4 mL/min, θερμοκρασία στήλης 50 °C, χρόνος ανίχνευσης 75 min και μήκος κύματος ανίχνευσης 210 nm. Το όργανο διαθέτει αυτόματο σύστημα εισαγωγής των δειγμάτων.



Εικόνα 10. 3 Υγροχρωματογράφος υψηλής απόδοσης.

10.4 XRD για προσδιορισμό ορυκτολογικής σύστασης

Για την περιθλασιμετρία ακτίνων-X που πραγματοποιείται στα δείγματα Ε.Ι. πριν και μετά την βιοεκχύλιση χρησιμοποιείται όργανο D8 ADVANCED TWIN-TWIN της BRUKER Corp. (Karlsruhe, Germany), με λυχνία χαλκού στα $1,5418\text{\AA}$ και ανιχνευτή LYNEXEYE 1D mode. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου είναι: 40 kV τάση, 40 mA ρεύμα, 10° - 90° γωνίες σάρωσης, $0,035^{\circ}/\text{s}$ βήμα σάρωσης, 40 min χρόνος μέτρησης, 1 mm δέσμη primary twin, 5 mm δέσμη secondary twin και 0,18 V lower discriminator.



Εικόνα 10. 4 Περιθλασίμετρο ακτίνων-X.

10.5 SEM-EDX για μελέτη μορφολογίας και σημειακής χημικής σύστασης

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JSM-6380 LV SEM της JEOL Ltd. (Tokyo, Japan) εξοπλισμένο με φασματοσκοπικό σύστημα μικροαναλυτή EDX της Oxford Instruments Plc. (Abingdon, UK) χρησιμοποιείται για μελέτη της μορφολογίας του μικροοργανισμού κατά την ανάπτυξή του και της ανάπτυξης του μικροοργανισμού στην επιφάνεια των κόκκων της Ε.Ι. κατά τα πειράματα βιοεκχύλισης. Σημειακές αναλύσεις χημικής σύστασης στους κόκκους της πραγματοποιούνται επίσης, με χρήση του μικροαναλυτή EDX.

10.6 UV-Vis για έλεγχο της ανάπτυξης του μικροοργανισμού

Κατά το χρονικό διάστημα καλλιέργειας του *A. niger* πραγματοποιούνται μετρήσεις σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού φάσματος DR6000 UV VIS της Hach Co. (Loveland, CO, USA), για εκτίμηση της ανάπτυξης του μικροοργανισμού και αύξησης της βιομάζας μέσω του ελέγχου των οπτικών ιδιοτήτων του medium. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται είναι 600 nm.



Εικόνα 10. 5 Φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (αριστερά) και δείγματα προς ανάλυση μέσα σε κυψελίδες (δεξιά).

10.7 TSS-VSS για έλεγχο της ανάπτυξης του μικροοργανισμού

Ένας δεύτερος τύπος μετρήσεων για την εκτίμηση της ανάπτυξης του μικροοργανισμού κατά την καλλιέργειά του αλλά και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων βιοεκχύλισης είναι η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids - TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids - VSS).

Για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Από την καλλιέργεια του μύκητα στις κωνικές φιάλες λαμβάνεται δείγμα 10 mL, το οποίο τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα. Η κάψα ζυγίζεται ξανά μαζί με το δείγμα καλλιέργειας και στη συνέχεια τοποθετείται σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 105 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας της παραπάνω ξήρανσης, η κάψα αφαιρείται από το πυριαντήριο, τοποθετείται σε ξηραντήρα για 10 min προκειμένου να αφαιρεθεί η περιεχόμενη υγρασία και στη συνέχεια ζυγίζεται. Ακολούθως, η κάψα τοποθετείται σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 550 °C για 2 ώρες και μετά το πέρας της εξαέρωσης, τοποθετείται σε ξηραντήρα και τέλος ζυγίζεται.

Οι μαθηματικοί τύποι που υπολογίζουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά είναι: $TSS \left(\frac{mg}{mL}\right) = \frac{B-A}{S}$ και $VSS\left(\frac{mg}{mL}\right) = \frac{B-C}{S}$, όπου A: το καθαρό βάρος της κάψας (mg), B: το βάρος της κάψας μετά την ξήρανση (mg), C: το βάρος της κάψας μετά την εξαέρωση (mg) και S: ο όγκος του δείγματος (mL).



Εικόνα 10. 6 Κάψα μέτρησης βιομάζας μετά την ξήρανση (αριστερά) και μετά την εξαέρωση (δεξιά).

10.8 Οπτικό μικροσκόπιο για μελέτη μορφολογίας

Οπτικό μικροσκόπιο DMLM της Leica Microsystems GmbH (Wetzlar, Germany) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας του *A. niger* αλλά και του τρόπου ανάπτυξής του παρουσία Ε.Ι. σε καλλιέργεια τρυβλίου Petri.

10.9 Μικρές συσκευές και βοηθητικά όργανα

Εκτός των βασικών οργάνων ανάλυσης των δειγμάτων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιείται και ο παρακάτω εργαστηριακός εξοπλισμός.

- Μαγνητική-θερμική τράπεζα Carousel Tech της Radleys Ltd. (Essex, UK) για την παραγωγή του θρεπτικού υλικού – medium ανάπτυξης του μικροοργανισμού.
- Ζυγοί ακριβείας Pioneer Precision της OHAUS Corp. (Parsippany, NJ, USA) και ABS 320-4N της KERN & SOHN GmbH (Balingen, Germany).

- Σύστημα παραγωγής υπερκάθαρου νερού EASYpure II της Barnstead (APS Water Services Corp.) (Lake Balboa, CA, USA).
- Πυριαντήριο ξήρανσης της ELVEM IKE (Σπάτα, Ελλάδα) και πυριαντήριο εξαέρωσης Sunlight (China).
- Φορητό ηλεκτρονικό πεχάμετρο MP125 της Mettler Toledo Llc. (Columbus, OH, USA) συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο InLab Routine για τις μετρήσεις pH. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται απευθείας μέσα στις κωνικές φιάλες Erlenmeyer.
- Θάλαμος βιολογικής ασφάλειας της Esco Micro Pte. Ltd. (Changi, Singapore).



Εικόνα 10. 7 Μικροεξοπλισμός εργαστηρίου. α) θερμική-μαγνητική τράπεζα, β1 και β2) ζυγοί ακριβείας, γ) πυριαντήριο ξήρανσης, δ) πηριαντήριο εξαέρωσης, ε) φορητό ηλεκτρονικό πεχάμετρο, στ) θάλαμος βιολογικής ασφάλειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

11.1 Επεξεργασία ερυθράς ιλύος

Για την προεπεξεργασία της Ε.Ι., ακολουθείται μια διαδικασία θραύσης, ξήρανσης και ακολούθως λειοτριβήσης των σωματιών. Τα συσσωματώματα Ε.Ι. αφού διαιρεθούν δια χειρός σε μικρότερα τεμάχια, τοποθετούνται σε κάψες και αποξηραίνονται σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 105 °C για 24 ώρες, προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία. Μετά το πέρας της αποξήρανσης, οι κάψες τοποθετούνται σε ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας περιλαμβάνει τη λειοτριβήση των τεμαχίων Ε.Ι. σε αχάτινο γουδί, με στόχο την παραγωγή όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκης πούδρας. Η πούδρα συλλέγεται και φυλάσσεται σε κάψα εντός ξηραντήρα.



Εικόνα 11. 1 Ερυθρά ιλύς σε μορφή «κέικ» (αριστερά) και λειοτριβημένη (δεξιά).

11.2 Καλλιέργεια μικροοργανισμού

Για την ανάπτυξη του μύκητα *A. niger* ακολουθείται σύσταση του Ινστιτούτου Leibniz, DSMZ για χρήση συγκεκριμένου θρεπτικού υλικού με κωδική ονομασία “Medium 129” και θερμοκρασία 30 °C [86]. Για την πληρέστερη μελέτη του μικροοργανισμού, η καλλιέργειά του πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: α) υπό υγρή μορφή σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer και β) σε τρυβλία Petri.

Για την παραγωγή του θρεπτικού υλικού “Medium 129” χρησιμοποιούνται 200 g πατάτες, καθαρισμένες και κομμένες σε λεπτές φέτες, οι οποίες βράζουν σε 1000 mL νερού για 1 ώρα. Στη συνέχεια διαχωρίζονται οι πατάτες από το υγρό χρησιμοποιώντας κόσκινο μικρής διαμέτρου.

Για τις υγρές καλλιέργειες μύκητα, προστίθενται σε ένα ποτήρι ζέσεως 500 mL υγρού από το βράσιμο της πατάτας και 10 g γλυκόζης η οποία μετράται σε ζυγό ακριβείας. Το διάλυμα αναδεύεται σε μαγνητική τράπεζα Carousel Tech της Radleys Ltd. (Essex, UK) και στη συνέχεια μοιράζεται ανά 150 mL σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer των 250 mL. Τα στόμια των φιαλών καλύπτονται με υδρόφοβο βαμβάκι και αλουμινόχαρτο και οι φιάλες υποβάλλονται σε υδροθερμική κατεργασία αποστείρωσης υπό θερμοκρασία 121 °C για 15 λεπτά. Τέλος, με μία πιπέτα προστίθεται 2 mL μύκητα *A. niger* σε κάθε κωνική φιάλη και τοποθετούνται σε επωαστήρα – αναδευτήρα Orbital Shaker – Incubator ES-20 της Biosan Llc. (Riga, Latvia) σε σταθερή θερμοκρασία 30 °C και 100 rpm. Κωνικές φιάλες Erlenmeyer με διάλυμα αναφοράς συμπεριλαμβάνονται επίσης στη διαδικασία. Μετρήσεις pH και δειγματοληψίες για προσδιορισμό οργανικών οξέων και βιομάζας λαμβάνονται τακτικά.

Για τις καλλιέργειες στα τρυβλία Petri χρησιμοποιείται θρεπτικό υλικό 500 mL υγρού από το βράσιμο της πατάτας, 10 g γλυκόζης και 7,5 g άγαρ. Το διάλυμα υποβάλλεται σε υδροθερμική κατεργασία αποστείρωσης υπό θερμοκρασία 121 °C για 15 λεπτά, ενώ τα τρυβλία Petri υποβάλλονται σε διαδικασία αποστείρωσης υπό ακτινοβολία UV σε θάλαμο βιολογικής ασφάλειας της Esco Micro Pte. Ltd. (Changi, Singapore). Ποσότητα 10 mL θρεπτικού υλικού προστίθεται σε κάθε Petri μέχρι τη χαραγή του τρυβλίου και 1 mL μύκητα *A. niger* προστίθεται με πιπέτα. Τα τρυβλία τοποθετούνται στον επωαστήρα σε σταθερή θερμοκρασία 30 °C. Σε ορισμένες καλλιέργειες προστέθηκαν επίσης κόκκοι λειοτριβημένης E.I. για τη μικροσκοπική μελέτη της ανάπτυξης του μύκητα πάνω σε αυτούς.

11.3 Πειράματα Βιοεκχύλισης

Τα πειράματα βιοεκχύλισης E.I. πραγματοποιούνται με βάση την «ενός βήματος» προσέγγιση ή one-step process όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία. Η προσέγγιση αυτή χαρακτηρίζεται από την ταυτόχρονη προσθήκη του βωξιτικού αποβλήτου και του μικροοργανισμού σε κοινό περιβάλλον, κατά την έναρξη του πειράματος [85].

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων βιοεκχύλισης παρασκευάζεται ένα νέο θρεπτικό υλικό με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία [69], διαφορετικό από το medium 129 που

χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη του μύκητα. Σε μία ογκομετρική φιάλη προστίθενται 0,5 KNO₃, 0,5 KH₂PO₄, 2,0 yeast extract, 2,0 peptone (όλες οι μονάδες είναι σε g·L⁻¹). Στη συνέχεια, σύμφωνα με τον σχεδιασμό Taguchi (πίνακας 8.1) προστίθεται ποσότητα σακχαρόζης 40, 90 ή 140 g·L⁻¹. Η φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της και αναδεύεται χειροκίνητα μέχρι το διάλυμα να γίνει ομογενές. Ποσότητες των mediums (σύμφωνα με τον πίνακα 8.1) προστίθενται σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer των 250 mL, τα στόμια των οποίων καλύπτονται με υδρόφοβο βαμβάκι και αλουμινόχαρτο και οι φιάλες υποβάλλονται σε υδροθερμική κατεργασία αποστείρωσης υπό θερμοκρασία 121 °C για 15 λεπτά.

Μετά το πέρας της κατεργασίας αποστείρωσης, στις κωνικές φιάλες προστίθενται E.I. σε αναλογία 1, 5 ή 10 % w/v S/L και μύκητας *A. niger* σε αναλογία 2, 4 ή 6 % v/v. Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα παραπάνω ποσοστά εκφρασμένα σε g για τον πολφό της E.I. και σε mL για την συγκέντρωση του μύκητα. Ο μύκητας που χρησιμοποιείται προέρχεται από τις υγρές καλλιέργειες του υποκεφαλαίου 11.2. Ο συνολικός όγκος του διαλύματος για το κάθε πείραμα ανέρχεται σε 120 mL.

Σε κάθε φιάλη προστίθεται επίσης 0,6 mL αντιβιοτικό διάλυμα ciprofloxacin 200mg/100mL του σκευάσματος Ladinin 200 της Pharmathen S.A. (Παλλήνη, Ελλάδα), προκειμένου να αντιμετωπιστεί η ανάπτυξη βακτηρίων και η μόλυνση των πειραμάτων. Οι κωνικές φιάλες καλύπτονται με υδρόφοβο βαμβάκι και τοποθετούνται σε επωαστήρα – αναδευτήρα Orbital Shaker – Incubator ES-20 της Biosan Llc. (Riga, Latvia) σε σταθερή θερμοκρασία 30 °C και 120 rpm για χρονικό διάστημα 20 ημερών.

Κωνικές φιάλες με διαλύματα αναφοράς συμπεριλαμβάνονται επίσης στα πειράματα. Οι ζυγίσεις των συστατικών του θρεπτικού υλικού και της E.I. πραγματοποιούνται σε ζυγό ακριβείας Pioneer Precision της OHAUS Corp. (Parsippany, NJ, USA). Οι ογκομετρήσεις του θρεπτικού υλικού και του μύκητα πραγματοποιούνται με κατάλληλους ογκομετρικούς κυλίνδρους. Μετρήσεις pH και δειγματοληψίες για προσδιορισμό οργανικών οξέων, συγκεντρώσεων Sc και προσδιορισμού βιομάζας λαμβάνονται τακτικά.

11.4 Πειράματα ελέγχου δράσης άλλων βιοδιεργασιών

Επιπλέον, πειράματα πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας για τον έλεγχο πιθανότητας συνέργειας και άλλης βιοδιεργασίας κατά την εκχύλιση της E.I..

Πιο συγκεκριμένα, ελέγχεται αν ο μύκητας μπορεί να δεσμεύσει το Sc κατά τις μεταβολικές του δραστηριότητες.

Όπως και στα πειράματα βιοεκχύλισης, σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer προστίθεται θρεπτικό υλικό με 0,5 KNO₃, 0,5 KH₂PO₄, 2,0 yeast extract, 2,0 peptone (όλες οι μονάδες είναι σε g·L⁻¹), 40, 90 ή 140 g·L⁻¹ σακχαρόζης και 2, 4 ή 6 % v/v μύκητας. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία ωστόσο, αντί για E.I. προστίθενται διαλύματα πρότυπου σκανδίου γνωστών συγκεντρώσεων. 1 mg/L και 1,5 mg/L Sc λαμβάνονται από πρότυπο διάλυμα Tracecert 92279 συγκέντρωσης 1000 mg/L Sc της Fluka Chemie GmbH (Buchs, Switzerland), με χρήση μικροπιπέτας και προστίθενται στις κωνικές φιάλες. Δείγματα για μέτρηση των συγκεντρώσεων Sc λαμβάνονται τακτικά.

11.5 Πειράματα επίδρασης ανακαλλιέργειας

Μία πειραματική μέθοδος η επίδραση της οποίας ελέγχεται για τα πειράματα βιοεκχύλισης είναι η παραγωγή ανακαλλιεργιών του μικροοργανισμού. Από τις καλλιέργειες μύκητα στις κωνικές φιάλες Erlenmeyer λαμβάνονται 10 mL υγρού, τα οποία προστίθενται σε νέες κωνικές φιάλες με θρεπτικό υλικό, με αποτέλεσμα ο μικροοργανισμός που στις πρώτες καλλιέργειες παρουσιάζει επιβράδυνση ή και διακοπή της ανάπτυξής του μετά από ένα χρονικό διάστημα, να τροφοδοτείται ξανά με θρεπτικό υλικό και να πραγματοποιεί νέο κύκλο ανάπτυξης. Από τις κωνικές φιάλες με τις νέες καλλιέργειες λαμβάνονται και ποσότητες μύκητα για παραγωγή νέας σειράς πειραμάτων βιοεκχύλισης, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου και στην ανάκτηση Sc.

11.6 Δειγματοληψίες και προετοιμασία δειγμάτων

11.6.1 Δείγματα φασματομέτρου ICP-OES

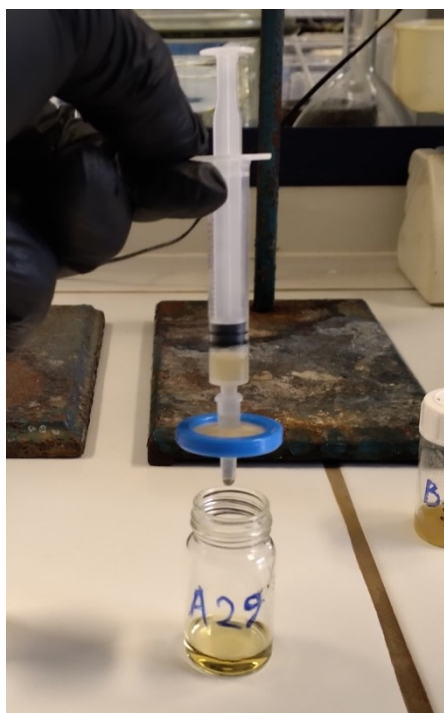
Για την παρασκευή των δειγμάτων προς μέτρηση στο όργανο, λαμβάνονται από τις κωνικές φιάλες των πειραμάτων βιοεκχύλισης 5 mL υγρού με χρήση σιφωνίου και πουάρ. Η ποσότητα αυτή διηθείται υπό κενό χρησιμοποιώντας φίλτρα κυτταρίνης πορώδους 0,45 μm (cellulose nitrate membrane filter) της Whatman Plc. (Cytiva Co.) (Little Chalfont, UK). Σε δειγματοφόρο φιαλίδιο αραιώνονταν 2 mL διηθημένου διαλύματος με 3 mL HNO₃ 8 %, ανακινούνται ελαφρά και αποθηκεύονται στην κατάψυξη μέχρι την ημέρα της μέτρησης.



Εικόνα 11. 2 Διάταξη διήθησης υπό κενό με φίλτρο κυταρρίνης πορώδους 0,45 μm .

11.6.2 Δείγματα υγροχρωματογραφικής ανάλυσης HPLC

Για την παρασκευή των δειγμάτων προσδιορισμού οργανικών οξέων, λαμβάνονται από τις κωνικές φιάλες της ανάπτυξης του *A. niger* και από τις κωνικές φιάλες των πειραμάτων βιοεκχύλισης E.I. 2 mL υγρής καλλιέργειας ή διαλύματος βιοεκχύλισης, αντίστοιχα, με χρήση σιφωνίου και πουάρ. Η ποσότητα αυτή διηθείται με χρήση σύριγγας μέσω φίλτρων Uniflo Nylon 0,22 μm πορώδους της Whatman Plc. (Cytiva Co.) (Little Chalfont, UK). Τουλάχιστον 1 mL διηθημένου εκχυλίσματος φυλάσσεται σε δειγματοφόρο φιαλίδιο στην κατάψυξη μέχρι την ημέρα της μέτρησης.



Εικόνα 11. 3 Διήθηση με χρήση φίλτρου Uniflo Nylon 0,22 μm .

11.6.3 Δείγματα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM

Τα δείγματα που μελετώνται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο περιλαμβάνουν μικροοργανισμό από καλλιέργεια τρυβλίου, μικροοργανισμό σε θρεπτικό υλικό από καλλιέργεια κωνικής φιάλης και E.I. πριν και μετά την βιοεκχύλιση. Ένα στερεό δείγμα μύκητα λαμβάνεται από τρυβλίο με χρήση λαβίδας και νυστεριού και τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου. Το δείγμα τοποθετείται εντός του επωαστήρα σε θερμοκρασία 30 °C για να ξηραθεί μέχρι σταθερού βάρους. Δύο υγρά δείγματα μύκητα σε θρεπτικό υλικό λαμβάνονται από κωνική φιάλη και τοποθετούνται σε δύο υάλους ωρολογίου. Το ένα δείγμα τοποθετείται εντός του επωαστήρα σε θερμοκρασία 30 °C, ενώ το δεύτερο δείγμα αφήνεται σε ηλιόλουστο σημείο του εργαστηρίου και σε θερμοκρασία δωματίου για να ξηραθούν μέχρι σταθερού βάρους. Ένα τελευταίο στερεό δείγμα E.I. μετά την βιοεκχύλιση της λαμβάνεται με σπαθίδα από κωνική φιάλη και τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου εντός του επωαστήρα σε θερμοκρασία 30 °C για να ξηραθεί μέχρι σταθερού βάρους. Στερεό δείγμα E.I. πριν τη βιοεκχύλιση λαμβάνεται επίσης από τη λειοτριβημένη E.I. του υποκεφαλαίου 11.1. Τα υγρά δείγματα μετά την αποξήρανσή τους σχηματίζουν ένα στερεό υμένιο πάνω στην ύαλο ωρολογίου, το οποίο αποξέεται με χρήση σπαθίδας και λαμβάνει μορφή σκόνης. Όλα τα

δείγματα τοποθετούνται σε ειδικούς δειγματοφορείς του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και επιχρυσώνονται πριν μελετηθούν στο όργανο.



Εικόνα 11. 4 Ερυθρά ιλύς βιοεκχύλισης (αριστερά) και υγρή καλλιέργεια μύκητα (δεξιά) μετά από ξήρανση.

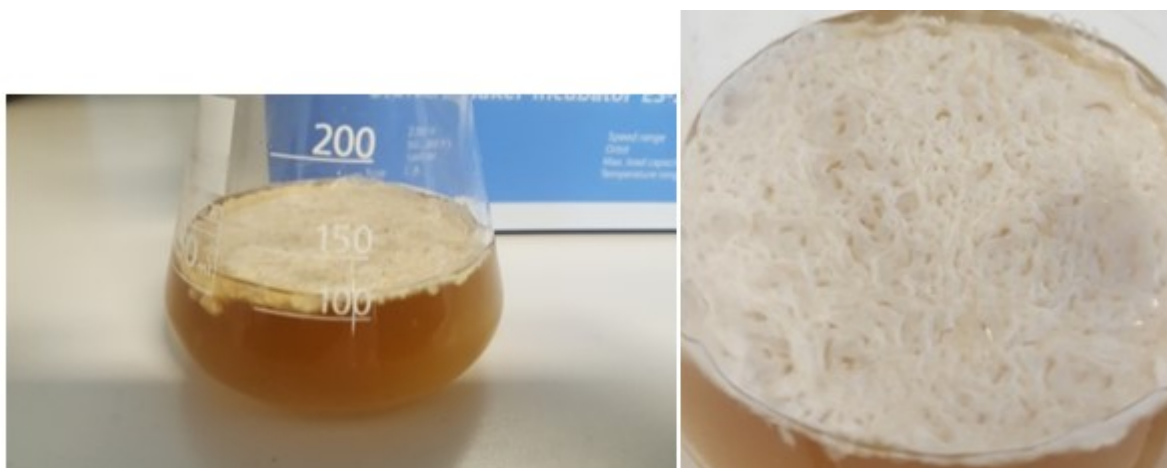
ΜΕΡΟΣ Γ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

12.1 Ανάπτυξη μικροοργανισμού

12.1.1. Μακροσκοπική παρατήρηση

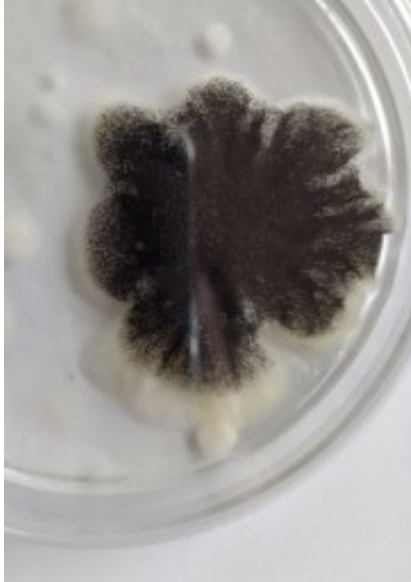
Από τα πειράματα μελέτης του μικροοργανισμού πριν την βιοεκχύλιση προκύπτει ότι στις καλλιέργειες των κωνικών φιαλών ο μύκητας παρουσιάζει σταδιακή ανάπτυξη με μορφή στρώματος στην επιφάνεια του διαλύματος, το οποίο την καλύπτει πλήρως εντός των πρώτων 5 ημερών. Στη συνέχεια και μέχρι την 12^η ημέρα, το μυκητιακό στρώμα αναπτύσσεται σε πάχος, αρχίζει να διαιρείται και τελικά να καταβυθίζεται, πιθανόν λόγω και της αύξησης του βάρους του. Μετά την 12^η ημέρα, οι καλλιέργειες δεν παρουσιάζουν αξιόλογες μεταβολές. Κατά την παραγωγή ανακαλλιιεργειών παρατηρείται ταχύτερη ανάπτυξη του μυκητιακού στρώματος τουλάχιστον κατά 2 ημέρες. Το μυκητιακό στρώμα διαθέτει χαρακτηριστικό ανάγλυφο και γαλακτόχρωο έως υποκίτρινο χρωματισμό.



Εικόνα 12. 1 Στρώμα ανάπτυξης μύκητα στην επιφάνεια καλλιέργειας.

Αντίστοιχα, στις καλλιέργειες των τρυβλίων παρατηρείται ανάπτυξη του μικροοργανισμού με μορφή αποικίας εντός των πρώτων 8 ημερών, η οποία στη συνέχεια σταματάει και παρατηρείται ξήρανση της αποικίας και του θρεπτικού υλικού, υπό τη θερμοκρασία των 30 °C που διατηρείται εντός του επωαστήρα. Το κατώτερο τμήμα της αποικίας στο οποίο αναπτύσσονται οι υφές παρουσιάζει υπόλευκο χρώμα, το οποίο γίνεται

κίτρινο έως καφέ κατά την πρόοδο της ξήρανσης, ενώ στο ανώτερο τμήμα της αποικίας αναπτύσσονται τα κονίδια του μύκητα με το χαρακτηριστικό μαύρο (*niger*) χρώμα τους.

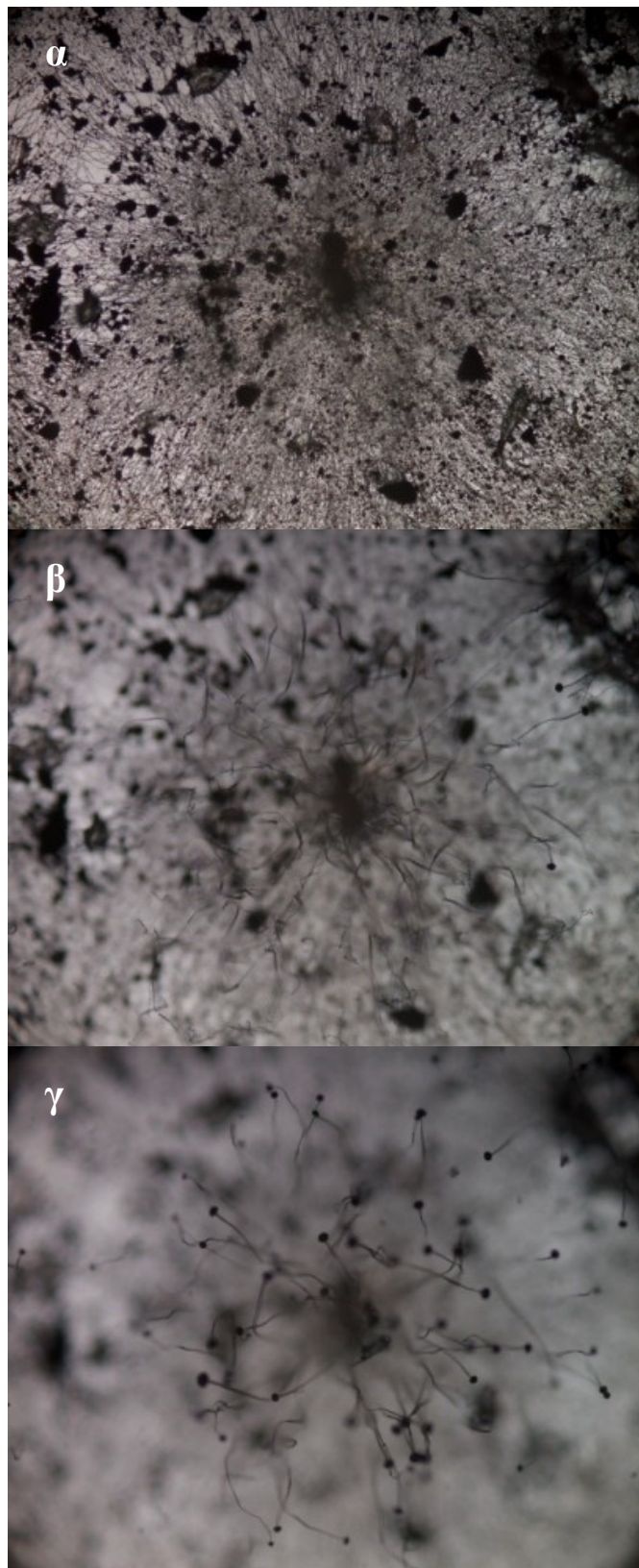


Εικόνα 12. 2 Αποικία *A. niger* σε τρυβλίο Petri.

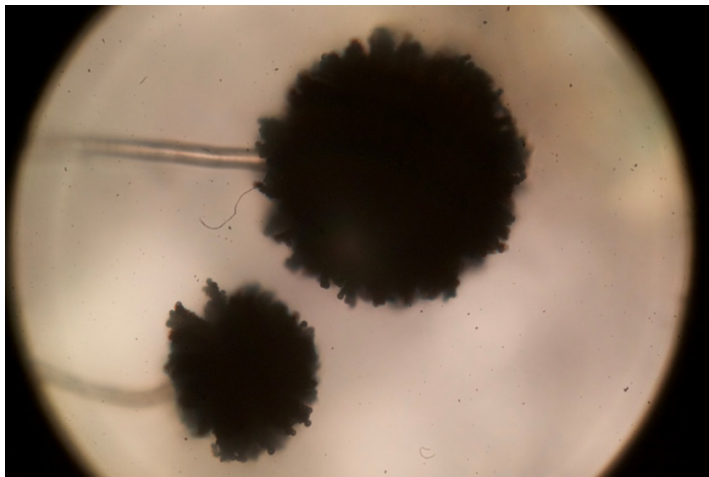
12.1.2. Μικροσκοπική παρατήρηση

Η σημαντικότερη παρατήρηση της οπτικής μικροσκοπίας είναι η μορφολογία που παρουσιάζει ο *A. niger* κατά την ανάπτυξή του σε καλλιέργεια τρυβλίου με Ε.Ι.. Στην εικόνα 12.3 παρατηρείται μεταβάλλοντας το εστιακό βάθος του μικροσκοπίου, μία ακτινικής μορφής ανάπτυξη του μύκητα πάνω σε κόκκο Ε.Ι. που βρίσκεται στο κέντρο. Επίσης παρατηρούνται η υαλώδης μορφή των υφών του, τα σφαιρικά κονίδια και κάποιες σειρές μεγαλύτερων κονιδιόσπορων που αυτά φέρουν (εικόνα 12.4).

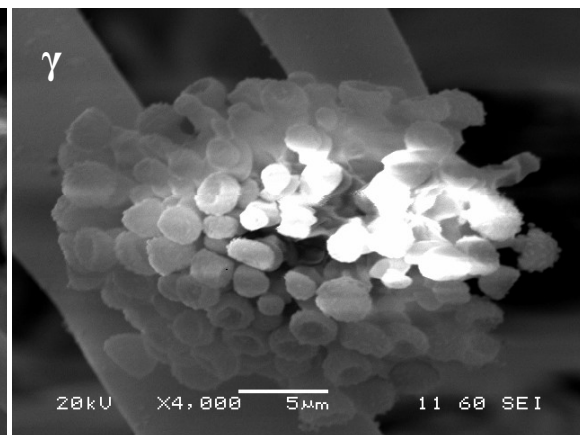
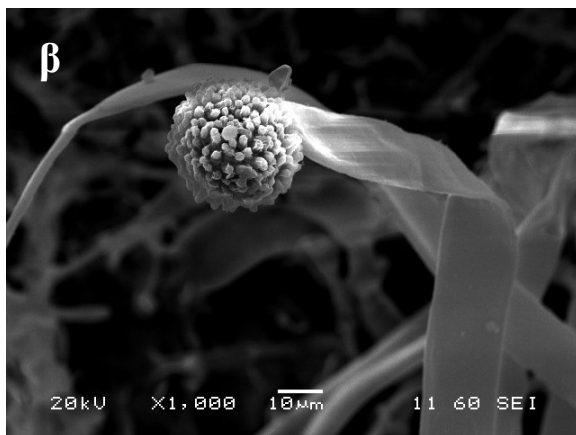
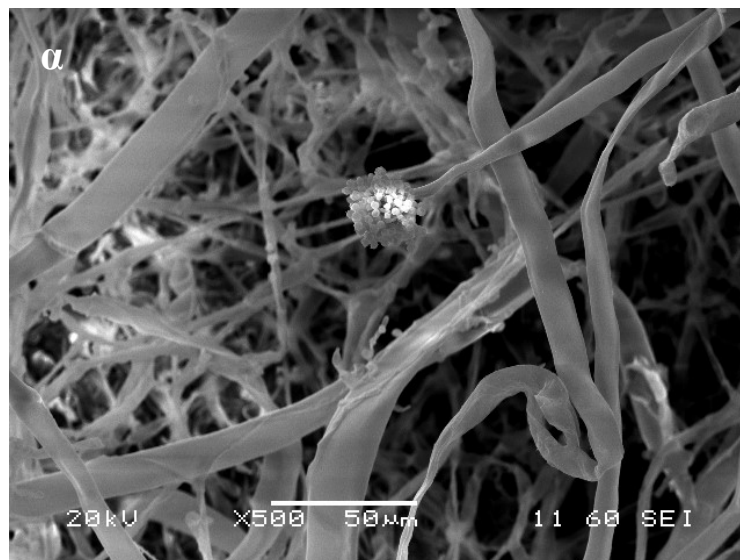
Λεπτομερέστερη μορφολογική μελέτη του μικροοργανισμού πραγματοποιείται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου παρατηρούνται τα δομικά του τμήματα. Πιο συγκεκριμένα ο *A. niger* που μελετάται αποτελείται από λείες, πεπλατυσμένες υφές με μορφή κορδέλας, σε λίγες μόνο περιπτώσεις διακλαδιζόμενες, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη πυκνότητα και περιπλέκονται μεταξύ τους σχηματίζοντας το μυκήλιο. Στην απόληξη των υφών εντοπίζονται τα κονίδια, τα οποία φέρουν συστοιχίες φιαλιδίων σφαιρικής κυρίως, ή σε κάποιες περιπτώσεις ελαφρώς παραμορφωμένης ημισφαιρικής ανάπτυξης, στο άκρο των οποίων παράγουν τα κονιδιοσπόρια (σπόρους), τα οποία παρουσιάζουν ελλειψοειδές ή σφαιρικό σχήμα.



Εικόνα 12. 3 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου 50x μεταβαλλόμενου εστιακού βάθους στο κέντρο της οποίας διακρίνονται α) κόκκος ερυθράς ιλύος, β) υφές και γ) υφές και κονίδια του *A. niger*.



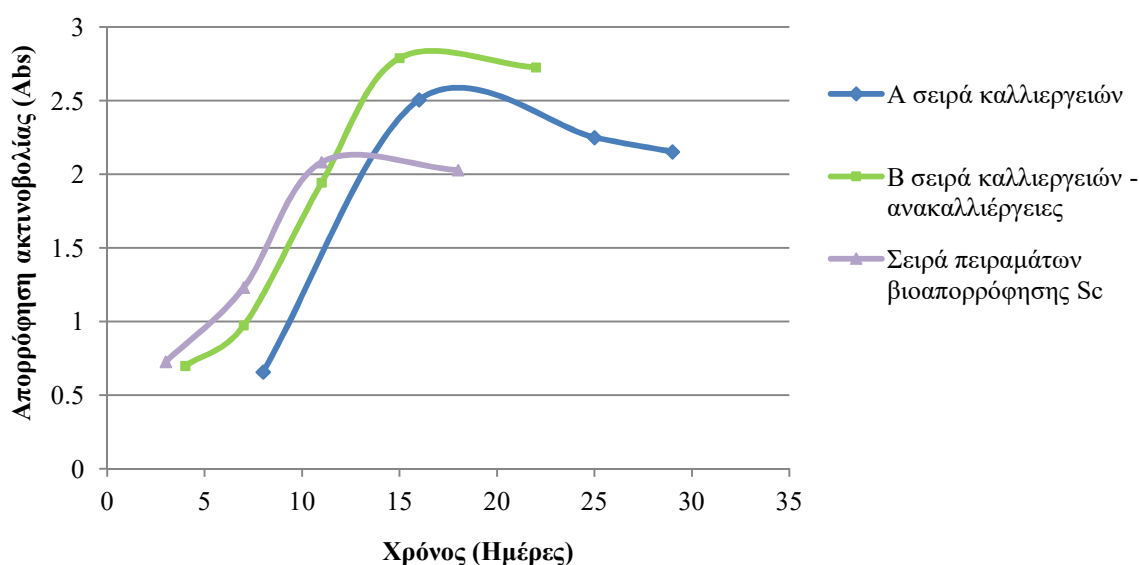
Εικόνα 12. 4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου 50x στην οποία διακρίνονται (αριστερά) δύο υφές *A. niger* στις απολήξεις των οποίων αναπτύσσονται τα κονίδια με τους σπόρους τους.



Εικόνα 12. 5 Εικόνα SEM στην οποία διακρίνονται μορφολογικά χαρακτηριστικά του *A. niger*. α) πλέγμα υφών και κονίδιο (στο κέντρο), β) κονίδιο σφαιρικού σχήματος σε απόληξη υφής και γ) κονίδιο με φιαλίδια και κονιδιοσπόρια.

12.1.3. Μετρήσεις βιομάζας

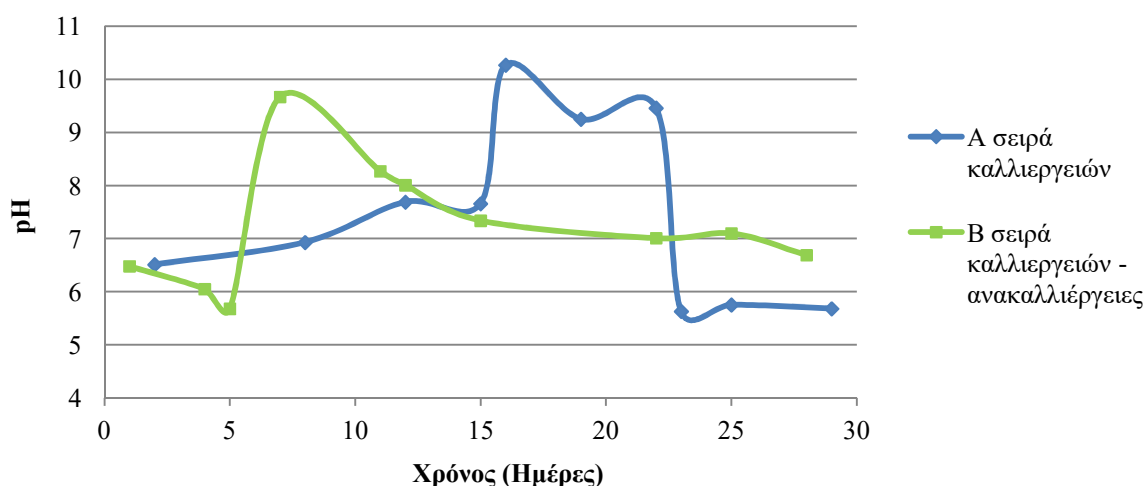
Από τις μετρήσεις βιομάζας που πραγματοποιούνται με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis για τον έλεγχο της ανάπτυξης του μύκητα, προκύπτει μία λογαριθμική φάση (log phase), έντονης αναπαραγωγικής δράσης, μέχρι περίπου την 16^η ημέρα, η οποία ακολουθείται από μία περίοδο στασιμότητας (stationary phase), κατά την οποία έχει σταματήσει η ανάπτυξη του μικροοργανισμού. Στο διάγραμμα 12.1 με μπλε χρώμα παριστάνεται η καμπύλη ανάπτυξης της Α σειράς καλλιιεργειών, ενώ με πράσινο χρώμα παριστάνεται η καμπύλη ανάπτυξης των ανακαλλιιεργειών. Παρατηρείται ότι η ανάπτυξη των ανακαλλιιεργειών ξεκινάει κατά περίπου 3 ημέρες πιο σύντομα, ενώ μέχρι την 6^η περίπου ημέρα η κλίση της καμπύλης είναι μικρότερη και ανταποκρίνεται ίσως στη λήξη μίας λανθάνουσας φάσης (lag phase), κατά την οποία ο μικροοργανισμός συνθέτει τα απαραίτητα κύτταρα για την αναπαραγωγή του. Επίσης η απορρόφηση ακτινοβολίας από το δείγμα ανακαλλιιεργειας την 15^η ημέρα είναι κατά 0,2 μονάδες μεγαλύτερη από αυτήν του δείγματος της Α σειράς την 16^η ημέρα, γεγονός που υποδεικνύει περισσότερη παραχθείσα βιομάζα στις ανακαλλιιεργειες. Τέλος, στο ίδιο διάγραμμα με μωβ χρώμα παριστάνεται η καμπύλη των πειραμάτων βιοσυσσώρευσης Sc. Σε αυτή την καμπύλη παρατηρείται ότι η περίοδος ανάπτυξης του μύκητα ολοκληρώνεται σύντομότερα, με αποτέλεσμα η παραχθείσα βιομάζα να είναι μειωμένη. Εκτιμάται ότι το πρότυπο διάλυμα Sc που προστίθεται σε αυτή τη σειρά καλλιιεργειών λειτουργεί κατασταλτικά για τον μικροοργανισμό.



Διάγραμμα 12. 1 Καμπύλες ανάπτυξης βιομάζας από τον *A. niger* κατά τα πειράματα καλλιιεργειας, ανακαλλιιεργειας και βιοσυσσώρευσης Sc.

12.1.4. Μετρήσεις pH

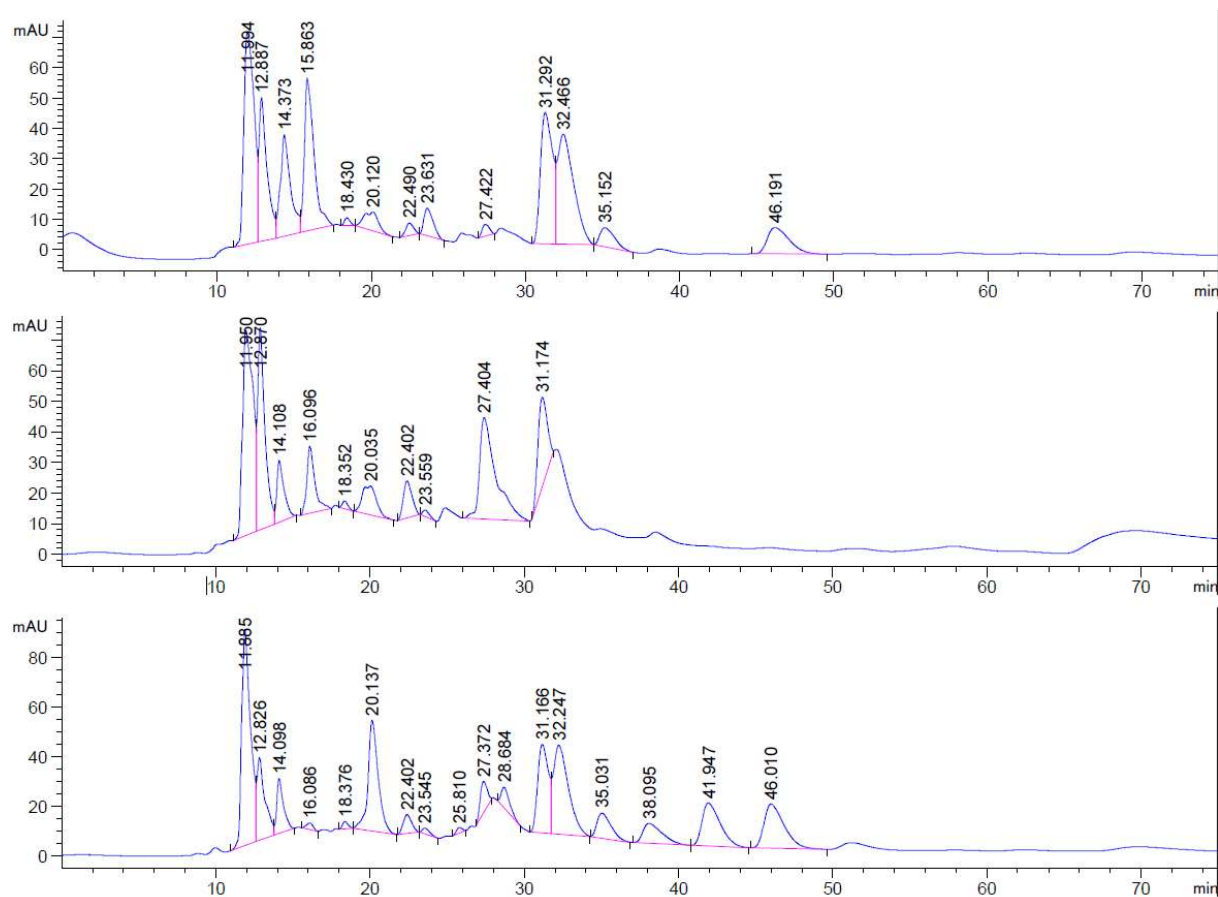
Οι μετρήσεις pH που πραγματοποιούνται στις φιάλες Erlenmeyer των καλλιιεργειών *A. niger* παρουσιάζουν χρονικές περιόδους σχετικά μικρών και ομαλών μεταβολών, οι οποίες διακόπτονται όμως από ξαφνικές, ημερήσιες μεταβάσεις σε υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές. Η παρούσα μελέτη δεν εκτελείται σε αποστειρωμένο περιβάλλον, οπότε οι μεταβολές του pH πιθανόν να οφείλονται και σε ανάπτυξη βακτηρίων και στην επίδραση της μεταβολικής τους δραστηριότητας. Για τον περιορισμό της πιθανότητας ανάπτυξης βακτηρίων, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί μικρή ποσότητα διαλύματος με αντιβιοτική δράση στα πειράματα βιοεκχύλισης. Η καμπύλη των ανακαλλιιεργειών παρουσιάζει πιο σύντομα τη μετάβαση στις υψηλές τιμές, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται ομαλά σε μεγαλύτερο όμως pH σε σύγκριση με το αντίστοιχο της πρώτης σειράς καλλιιεργειών.



Διάγραμμα 12. 2 Καμπύλες pH των καλλιιεργειών *A. niger* στις φιάλες Erlenmeyer συναρτήσει του χρόνου.

12.1.5. Προσδιορισμός οργανικών οξέων

Τα οργανικά οξέα που προσδιορίζονται στις κωνικές φιάλες καλλιιεργείας του *A. niger* για το χρονικό διάστημα των 30 ημερών συμπεριλαμβάνουν οξικό, οξαλικό, κιτρικό, ηλεκτρικό, προπιονικό, βουτυρικό, λίγο μηλικό, λίγο μυρμηκικό και λίγο γαλακτικό οξύ. Το οξαλικό οξύ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραγωγή στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μικρότερες τιμές. Μειώσεις των συγκεντρώσεων ενός οξέως συναρτήσει του χρόνου, εκτιμάται ότι πιθανόν οφείλονται σε κατανάλωσή του από άλλους μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια.



Διάγραμμα 12. 3 Χρωματογραφήματα οργανικών οξέων καλλιιεργειών *A. niger* την 8^η, την 15^η και την 29^η ημέρα. (Η σειρά είναι από το ανώτερο προς το κατώτερο).

Πίνακας 12. 1 Χρόνοι ανάσχεσης οργανικών οξέων καλλιέργειας *A. niger*. (Διάγραμμα 12.3)

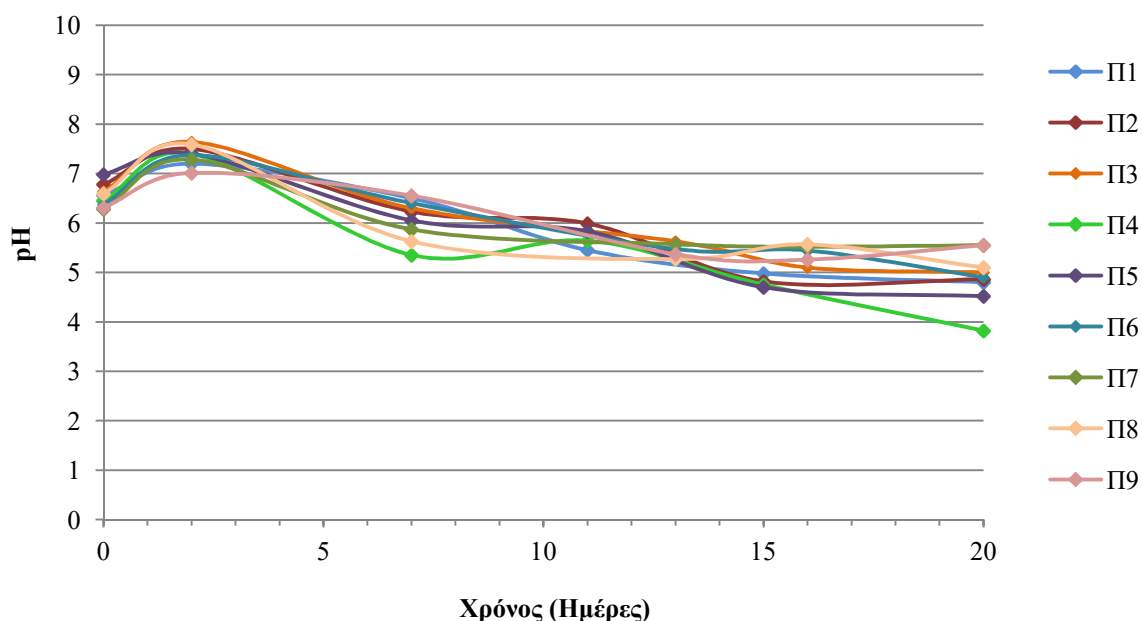
Οργανικό οξύ	Χρόνος ανάσχεσης (min)
Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄)	12,8
Κιτρικό οξύ (C ₆ H ₈ O ₇)	15,9
Μηλικό οξύ (C ₄ H ₆ O ₅)	18,4
Ηλεκτρικό οξύ (C ₄ H ₆ O ₄)	22,4
Γαλακτικό οξύ (C ₃ H ₆ O ₃)	23,6
Οξικό οξύ (C ₂ H ₄ O ₂)	27,4
Μυρμηκικό οξύ (CH ₂ O ₂)	28,6
Προπιονικό οξύ (C ₃ H ₆ O ₂)	32,4
Βουτυρικό οξύ (C ₄ H ₈ O ₂)	41,9

12.2 Πειράματα βιοεκχύλισης

12.2.1. Επίδραση pH

Το pH των πειραμάτων βιοεκχύλισης εντός της χρονικής περιόδου των 20 ημερών παρουσιάζει μία πτώση 1,5-2,5 μονάδων για όλα τα πειράματα, ξεκινώντας από ένα εύρος pH από 6,0 έως 6,6 και καταλήγοντας σε ένα εύρος από 3,8 έως 5,0. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση των τιμών κατά περίπου 1 μονάδα τις πρώτες δύο ημέρες, η οποία εκτιμάται ότι οφείλεται σε ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία καταναλώνουν οξέα. Στη συνέχεια, το pH μειώνεται με μικρές διακυμάνσεις, ενώ μετά τις 13 περίπου ημέρες οι τιμές αρχίζουν να σταθεροποιούνται για τα περισσότερα πειράματα.

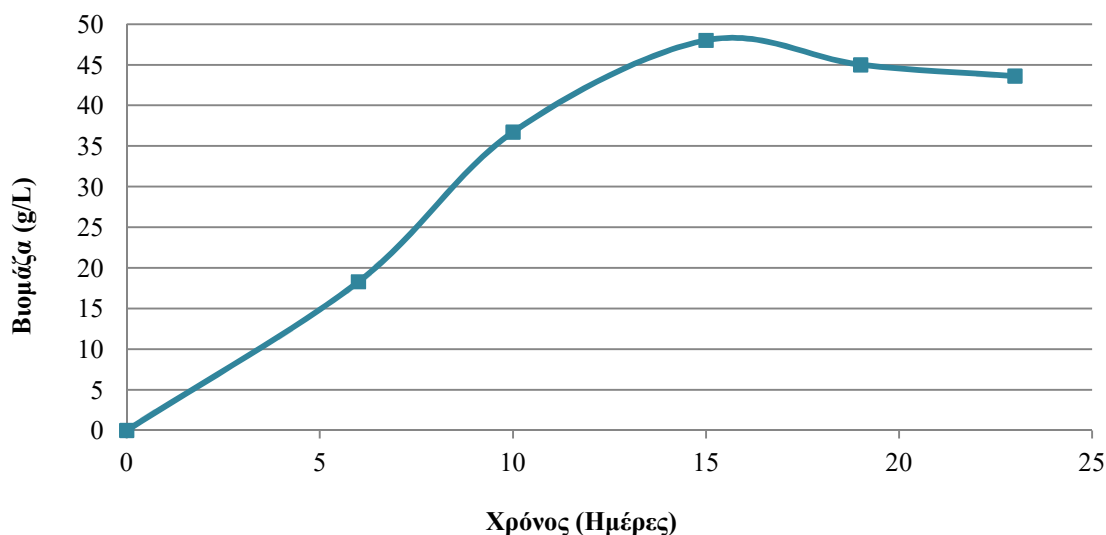
Για τη διαφοροποίηση του pH κάθε πειράματος κατά την έναρξη της βιοεκχύλισης πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι διαφορετικές ποσότητες E.I., μύκητα, θρεπτικού υλικού και περιεκτικότητας σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό. Ωστόσο, για την πλειονότητα των πειραμάτων, η αρχική κατάσταση των pH επανέρχεται μετά το πέρας δεκαπέντε ημερών, αναδεικνύοντας μια επιρροή της αρχικής τιμής pH ενός πειράματος στην εξέλιξη του.



Διάγραμμα 12. 4 Μεταβολή του pH των πειραμάτων βιοεκχύλισης συναρτήσει του χρόνου. Αριθμός πειράματος: (Σακχαρόζη [g/L], S/L [%], *A. niger* [%]), Π1: (40, 1, 2), Π2: (40, 5, 4), Π3: (40, 10, 6), Π4: (90, 1, 4), Π5: (90, 5, 6), Π6: (90, 10, 2), Π7: (140, 1, 6), Π8: (140, 5, 2), Π9: (140, 10, 4).

12.2.2. Μετρήσεις βιομάζας

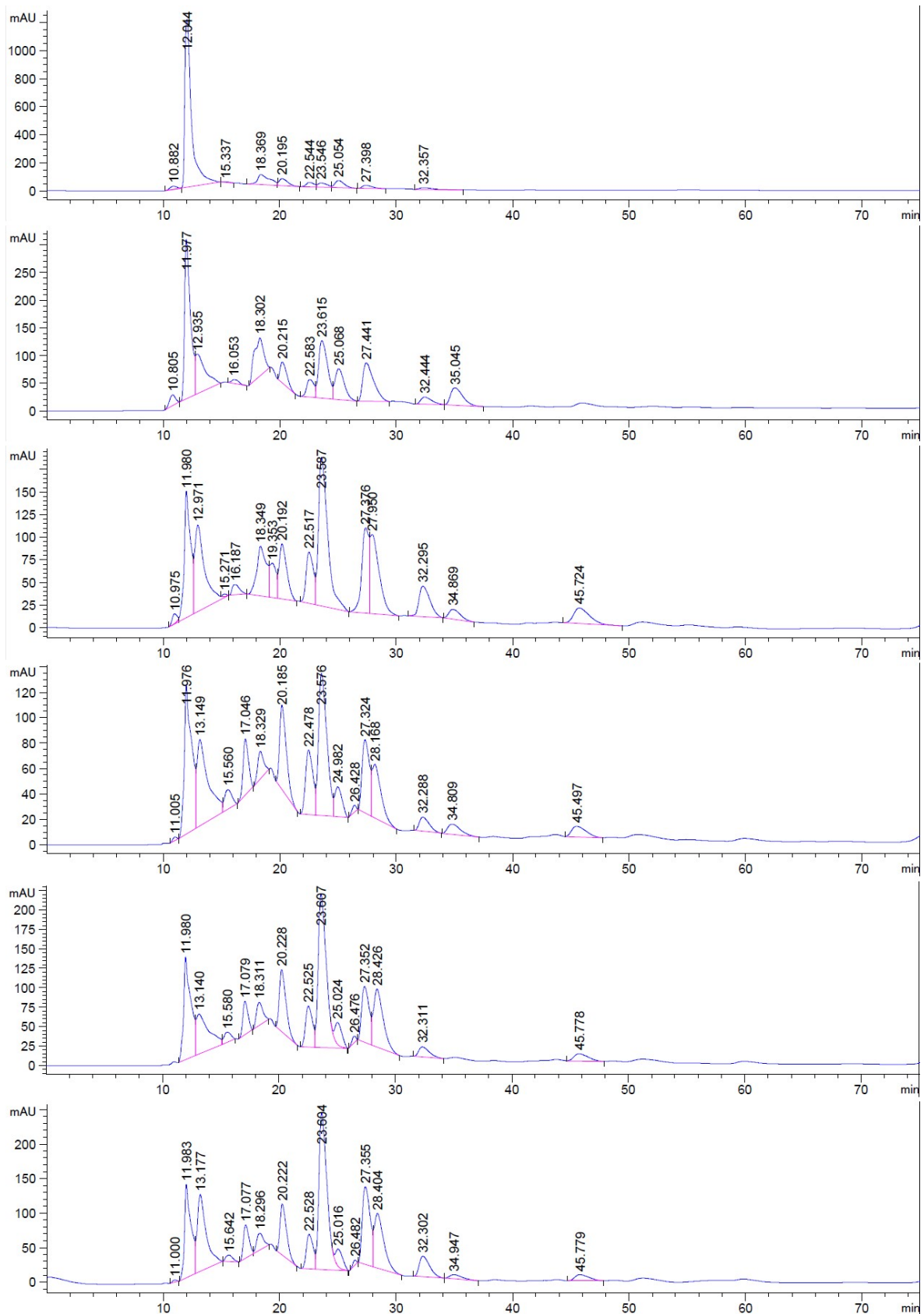
Οι μετρήσεις ανάπτυξης βιομάζας που πραγματοποιούνται στα πειράματα βιοεκχύλισης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 12.5. Παρατηρείται μία περίοδος αναπαραγωγής του μύκητα για το χρονικό διάστημα των πρώτων 15 ημερών από την έναρξη των πειραμάτων, κατά το οποίο παράγονται ~48 g/L βιομάζας. Μετά το πέρας των 15 ημερών η καμπύλη παρουσιάζει ελάχιστη κλίση και σταθεροποιείται κοντά στα 45 g/L βιομάζας, μέχρι το τέλος των πειραμάτων βιοεκχύλισης την 20^η ημέρα. Η ανάπτυξη της βιομάζας παρουσιάζει μέγιστη τιμή στις 15 ημέρες και ασκεί θετική επίδραση στην απόδοση της βιοεκχύλισης όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 12.2.4..



Διάγραμμα 12. 5 Καμπύλη ανάπτυξης βιομάζας *A. niger* κατά τα πειράματα βιοεκχύλισης.

12.2.3. Προσδιορισμός οργανικών οξέων

Από τα εννέα πειράματα βιοεκχύλισης, το πείραμα Π4 δίνει την καλύτερη ανάλυση οργανικών οξέων. Στο διάγραμμα 12.6 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα έξι ημερών για το συγκεκριμένο πείραμα, στα οποία γίνεται δυνατός ο προσδιορισμός οξικού και οξαλικού, γαλακτικού, μηλικού, ηλεκτρικού, μυρμηκικού, προπιονικού και λίγο κιτρικού οξέος. Από την ημιποσοτική ανάλυση που είναι δυνατή να πραγματοποιηθεί σε κάποια από τα παραπάνω οξέα εκτιμάται παραγωγή 3,2 g/L οξικού οξέως, 2,3 g/L μηλικού οξέος και 1,6 g/L ηλεκτρικού οξέως.



Διάγραμμα 12. 6 Χρωματογραφήματα οργανικών οξέων του πειράματος βιοεκχύλισης Π4, την 4^η, 7^η, 11^η, 13^η, 15^η και 18^η ημέρα. (Η σειρά είναι από το ανώτερο προς το κατώτερο γράφημα).

Πίνακας 12. 2 Χρόνοι ανάσχεσης οργανικών οξέων πειράματος βιοεκχύλισης. (Διάγραμμα 12.6).

Οργανικό οξύ	Χρόνος ανάσχεσης (min)
Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄)	13,0
Κιτρικό οξύ (C ₆ H ₈ O ₇)	15,6
Μηλικό οξύ (C ₄ H ₆ O ₅)	18,3
Ηλεκτρικό οξύ (C ₄ H ₆ O ₄)	22,5
Γαλακτικό οξύ (C ₃ H ₆ O ₃)	23,6
Οξικό οξύ (C ₂ H ₄ O ₂)	27,4
Μυρμηκικό οξύ (CH ₂ O ₂)	28,4
Προπιονικό οξύ (C ₃ H ₆ O ₂)	32,3

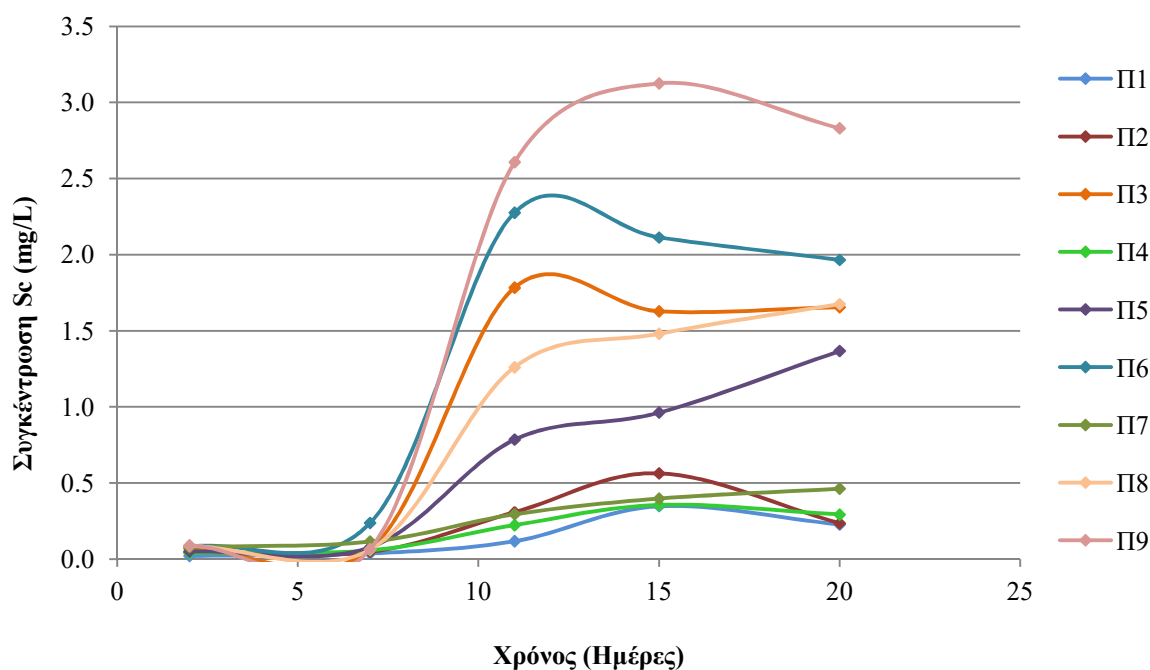
12.2.4. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων και ανακτήσεων Sc

Μέγιστη συγκέντρωση 3,12 mg Sc /L επιτυγχάνεται να ληφθεί με βιοεκχύλιση E.I. χρησιμοποιώντας τον μύκητα *A. niger* για 15 ημέρες και συνθήκες εκχύλισης όπως αυτές καθορίζονται στο πείραμα Π9. Συγκεκριμένα, από τον σχεδιασμό Taguchi το Π9 έχει 140 g/L σακχαρόζη στο θρεπτικό του υλικό, 10 % πολφό ερυθράς ύλης (S/L) και 4 % συγκέντρωση μύκητα κατά την έναρξη της βιοεκχύλισης.

Στο διάγραμμα 12.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες συγκέντρωσης Sc και για τα υπόλοιπα πειράματα. Παρατηρείται ότι η εκχύλιση Sc ξεκινάει ουσιαστικά μετά την 7^η ημέρα και φτάνει στη μέγιστη απόδοση στις 12 έως τις 15 ημέρες, γεγονός που συμφωνεί με την αύξηση της βιομάζας του μύκητα το ίδιο χρονικό διάστημα, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 12.5. Μετά από την επίτευξη της μέγιστης συγκέντρωσης, για τα περισσότερα πειράματα παρατηρείται μικρή μείωση και σταθεροποίηση κοντά σε αυτή την τιμή μέχρι και τη λήξη της βιοεκχύλισης στις 20 ημέρες. Η παρατήρηση μείωσης των μετρούμενων συγκεντρώσεων μετά τη μέγιστη τιμή, είναι ένα ιδιαίτερο γεγονός, κατά το οποίο εκτιμάται ότι ο μύκητας δεσμεύει Sc κατά τον μεταβολικό του κύκλο. Τα πειράματα βιοσυσώρευσης που πραγματοποιούνται και παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 12.3, προσπαθούν να προσδιορίσουν την δράση αυτής της δραστηριότητας και την επίδραση που ασκεί στις συγκεντρώσεις και τις ανακτήσεις Sc.

Μία ακόμη παρατήρηση που γίνεται στις καμπύλες συγκέντρωσης Sc είναι η διαδοχή τους από την ανώτερη, αυτή του πειράματος Π9 με τις μέγιστες συγκεντρώσεις, προς την κατώτερη, αυτή του πειράματος Π1 με τις ελάχιστες συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με τον

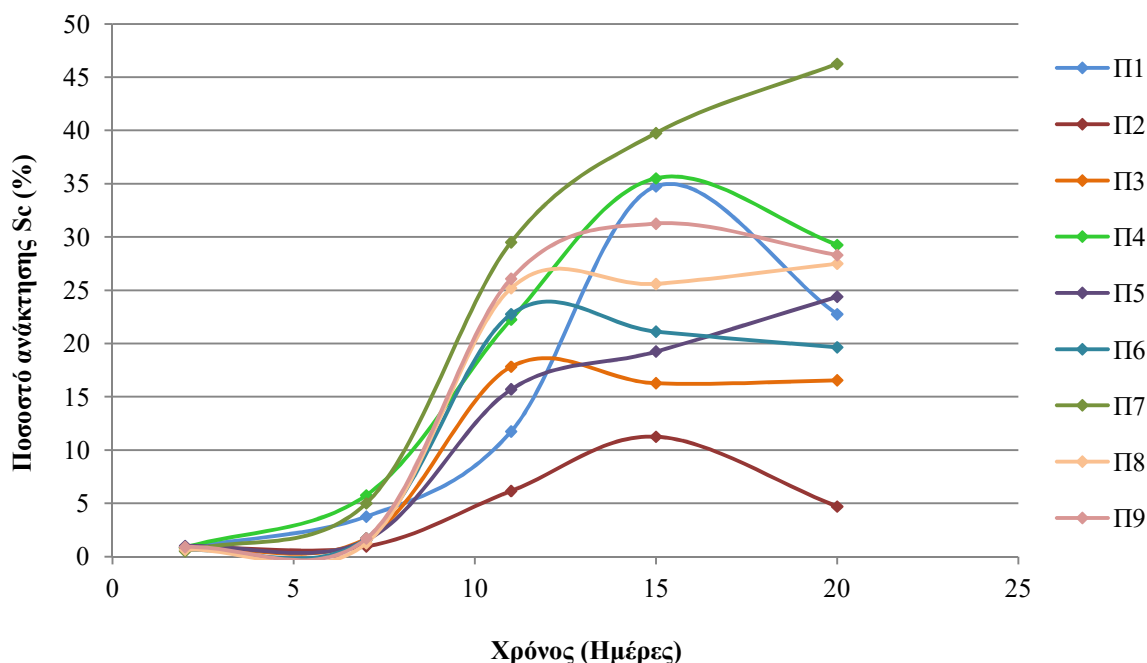
σχεδιασμό Taguchi, τα πειράματα Π9, Π6 και Π3, οι τρεις καμπύλες των οποίων παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Sc, ανταποκρίνονται στις παραμέτρους 140 g/L σακχαρόζη, 10 % S/L και 4 % *A. niger* (πείραμα Π9), 90 g/L σακχαρόζη, 10 % S/L και 2 % *A. niger* (πείραμα Π6) και 40 g/L σακχαρόζη, 10 % S/L και 6 % *A. niger* (πείραμα Π3). Κοινή παράμετρος και των τριών αυτών πειραμάτων και αυτή που ασκεί τον κύριο έλεγχο στις συγκεντρώσεις Sc είναι η πυκνότητα του πολφού της Ε.Ι.. Στα τρία παραπάνω πειράματα το S/L παρουσιάζει την μέγιστη τιμή του, ίση με 10 %. Επιπλέον, παρατηρείται ότι μια δευτερεύουσα παράμετρος ελέγχου είναι η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, η οποία μεταξύ των τριών αυτών πειραμάτων λαμβάνει τιμές 140 g/L, 90 g/L και 40 g/L, διαδοχικά. Η ίδια τάση επιβεβαιώνεται ότι ισχύουν και για τα υπόλοιπα έξι πειράματα. Η ανάδειξη της πυκνότητας πολφού Ε.Ι. ως σημαντικότερη παράμετρο ελέγχου των συγκεντρώσεων Sc είναι γεγονός αναμενόμενο, καθώς όσο περισσότερη Ε.Ι. έχει ένα πείραμα, τόσο μεγαλύτερη η συνολική συγκέντρωση Sc σε αυτή, που τελικά είναι διαθέσιμη να εκχυλιστεί. Παράλληλα, για την δευτερεύουσα παράμετρο ελέγχου εκτιμάται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, ευνοείται η ανάπτυξη του μικροοργανισμού και άρα η αποτελεσματικότητα της βιοεκχύλισης.



Διάγραμμα 12. 7 Καμπύλες συγκέντρωσης Sc σε mg/L συναρτήσει του χρόνου, για τα 9 πειράματα βιοεκχύλισης Sc (πίνακας 8.1) από ερυθρά ιλύ με τον μύκητα *A. niger*. Αριθμός πειράματος: (Σακχαρόζη [g/L], S/L [%], *A. niger* [%]), Π1: (40, 1, 2), Π2: (40, 5, 4), Π3: (40, 10, 6), Π4: (90, 1, 4), Π5: (90, 5, 6), Π6: (90, 10, 2), Π7: (140, 1, 6), Π8: (140, 5, 2), Π9: (140, 10, 4).

Αντίστοιχα με τις καμπύλες συγκεντρώσεων Sc (mg/L) κατασκευάζονται και καμπύλες ανακτήσεων Sc (%) (διάγραμμα 12.8), οι οποίες υπολογίζονται με αναγωγή των μετρούμενων συγκεντρώσεων στην ποσότητα E.I. που βιοεκχυλίζεται. Μέγιστη ανάκτηση Sc 46,3 % επιτυγχάνεται από το πείραμα Π7 την 20^η ημέρα. Οι παρατηρήσεις για την έναρξη, την εξέλιξη και την λήξη της βιοεκχύλισης παραμένουν οι ίδιες σύμφωνα με τα προηγούμενα.

Σημαντική παρατήρηση που πραγματοποιείται στις καμπύλες ανάκτησης είναι στη διαδοχή των πειραμάτων από αυτό με τη μέγιστη ανάκτηση σε αυτό με την ελάχιστη. Αντίστροφα από τις καμπύλες συγκεντρώσεων, στις καμπύλες ανάκτησης παρατηρείται ότι, σύμφωνα με τον σχεδιασμό Taguchi, οι μέγιστες τιμές λαμβάνονται από τα πειράματα Π7, Π4 και Π1, τα οποία έχουν S/L ίσο με 1 %. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευτεί, καθώς όσο μικρότερη η ποσότητα πολφού E.I. σε ένα πείραμα, τόσο μεγαλύτερο το εν δυνάμει ποσοστό βιοεκχύλισής της. Η δευτερεύουσα παράμετρος ελέγχου που είναι η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό εξακολουθεί, όσο αυξάνεται, να διατηρεί θετική επίδραση στην ανάκτηση Sc.



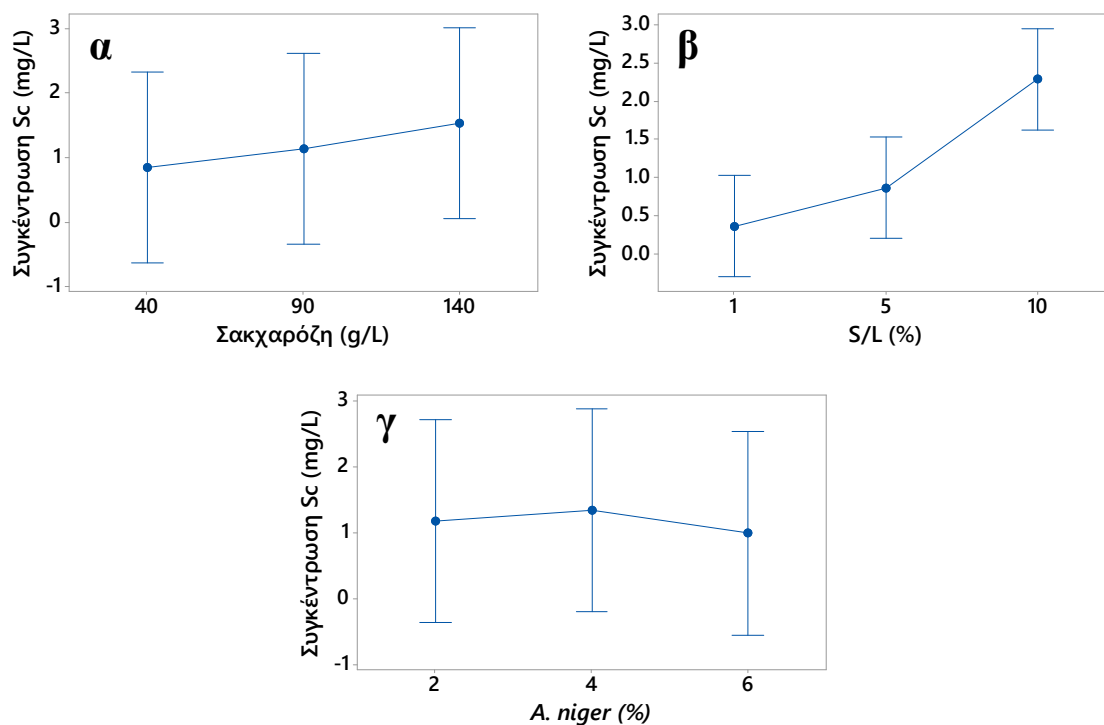
Διάγραμμα 12. 8 Καμπύλες % ανάκτησης Sc συναρτήσεως του χρόνου, για τα 9 πειράματα βιοεκχύλισης Sc (πίνακας 8.1) από ερυθρά ιλύ με τον μύκητα *A. niger*. Αριθμός πειράματος: (Σακχαρόζη [g/L], S/L [%], *A. niger* [%]), Π1: (40, 1, 2), Π2: (40, 5, 4), Π3: (40, 10, 6), Π4: (90, 1, 4), Π5: (90, 5, 6), Π6: (90, 10, 2), Π7: (140, 1, 6), Π8: (140, 5, 2), Π9: (140, 10, 4).

12.2.5. Επίδραση μεταβλητών Taguchi

Από τη στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων Sc με το λογισμικό Minitab προκύπτει μία εξίσωση παλινδρόμησης, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω. Η εξίσωση αυτή βασίζεται στις μετρήσεις συγκεντρώσεων Sc που παρουσιάζουν τα πειράματα βιοεκχύλισης κατά την 15^η ημέρα, όταν αυτές είναι για την πλειονότητα των πειραμάτων μέγιστες.

$$C_{Sc\ 15d} = 0,4938 - 0,006392 \cdot Sucr(g/L) - 0,1821 \cdot S/L (\%) + 0,09107 \cdot AspNig(\%) \\
 + 0,000019 \cdot Sucr(g/L) \cdot Sucr(g/L) + 0,01850 \cdot S/L (\%) \cdot S/L (\%) \\
 + 0,000609 \cdot AspNig(\%) \cdot AspNig(\%) + 0,002096 \cdot Sucr(g/L) \\
 \cdot S/L (\%) - 0,000316 \cdot Sucr(g/L) \cdot AspNig(\%)$$

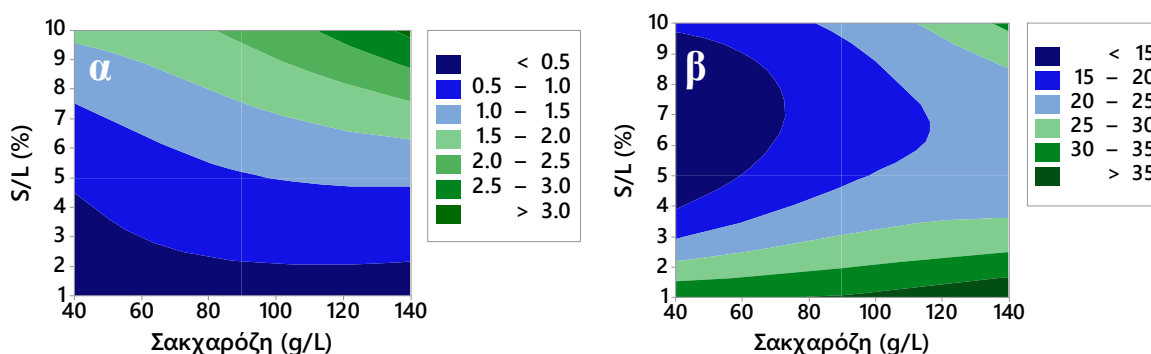
Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των μετρήσεων παρουσιάζονται γραφικά στο διάγραμμα 12.9. Καθώς η παράμετρος της περιεκτικότητας σακχαρόζης στο θεραπευτικό υλικό μεταβάλλεται από τα 40 g/L, στα 90 g/L και στα 140 g/L, μία θετική επίδραση με ομαλή αύξηση, ήπιου ρυθμού, παρουσιάζεται και στις μετρούμενες συγκεντρώσεις Sc (διάγραμμα 12.9.α). Αντίστοιχα, κατά τη μεταβολή της πυκνότητας πολφού E.I. (S/L) από 1 % σε 5 % και 10 %, παρατηρείται θετική επίδραση και αύξηση των συγκεντρώσεων Sc, με σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό στην μετάβαση από το 5 % στο 10 % S/L (διάγραμμα 12.9.β). Τέλος, η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης μύκητα μεταξύ των τιμών 2, 4 και 6 % δεν παρουσιάζει κάποια αντίστοιχη αύξηση στις συγκεντρώσεις Sc ή κάποια εμφανή τάση ελέγχου της βιοεκχύλισης (διάγραμμα 12.9.γ), καθιστώντας την παράμετρο της αρχικής συγκέντρωσης μύκητα στο διάλυμα πιθανόν ασήμαντη. Από τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι η πυκνότητα πολφού E.I. αποτελεί τον κύριο παράγοντα ελέγχου της βιοεκχύλισης και η περιεκτικότητα σακχαρόζης τον δευτερεύοντα.



Διάγραμμα 12. 9 Κατανομές συγκεντρώσεων Sc σε mg/L (κατακόρυφοι άξονες) α) ως προς την περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό σε g/L, β) ως προς την πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος (S/L) σε % ποσοστό και γ) ως προς την αρχική συγκέντρωση μύκητα σε % ποσοστό (οριζόντιοι άξονες).

Με βάση τον σχεδιασμό Taguchi και την εξίσωση παλινδρόμησης που προκύπτει από τη στατιστική ανάλυση, παράγονται διαγράμματα ισότιμων επιπέδων για πυκνότητες πολφού E.I. από 1 % έως 10 %, σε συνάρτηση με περιεκτικότητες σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό από 40 g/L έως 140 g/L. Στο διάγραμμα 12.10.α παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις Sc που αναμένεται να προσδιοριστούν με όλους τους δυνατούς συνδυασμούς S/L και περιεκτικότητας σακχαρόζης, στα παραπάνω εύρη τιμών, εντός διαστήματος 15 ημερών. Παρατηρείται ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις Sc εντοπίζονται στην πάνω δεξιά γωνία του διαγράμματος, για περιεκτικότητα σακχαρόζης 140 g/L και πολφό E.I. 10 %. Επιπλέον, οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις Sc αυξάνονται γρήγορα με κατεύθυνση από το κάτω τμήμα του διαγράμματος προς το πάνω, παράλληλα με τον άξονα S/L, υποδεικνύοντας την μεταβολή του S/L ως τον κύριο παράγοντα ελέγχου και πιο αργά με κατεύθυνση από το αριστερό τμήμα του διαγράμματος προς το δεξί, παράλληλα με τον άξονα της σακχαρόζης, υποδεικνύοντας τη μεταβολή της περιεκτικότητας σακχαρόζης ως τον δευτερεύοντα παράγοντα ελέγχου. Αντίστοιχο διάγραμμα ισότιμων επιπέδων για τις αναμενόμενες ανακτήσεις Sc συναρτήσει της περιεκτικότητας σακχαρόζης και της πυκνότητας πολφού E.I.

παρουσιάζεται στο διάγραμμα 12.10.β. Παρατηρείται ότι οι μέγιστες ανακτήσεις Sc εντοπίζονται στην κάτω δεξιά γωνία του διαγράμματος, για περιεκτικότητα σακχαρόζης 140 g/L και πολφό E.I. 1 %. Οι αναμενόμενες ανακτήσεις Sc αυξάνονται γρήγορα στο κάτω μισό τμήμα του διαγράμματος με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα S/L, υποδεικνύοντας την μεταβολή του S/L ως τον κύριο παράγοντα ελέγχου και πιο αργά με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα της σακχαρόζης, υποδεικνύοντας τη μεταβολή της περιεκτικότητας σακχαρόζης ως τον δευτερεύοντα παράγοντα ελέγχου.



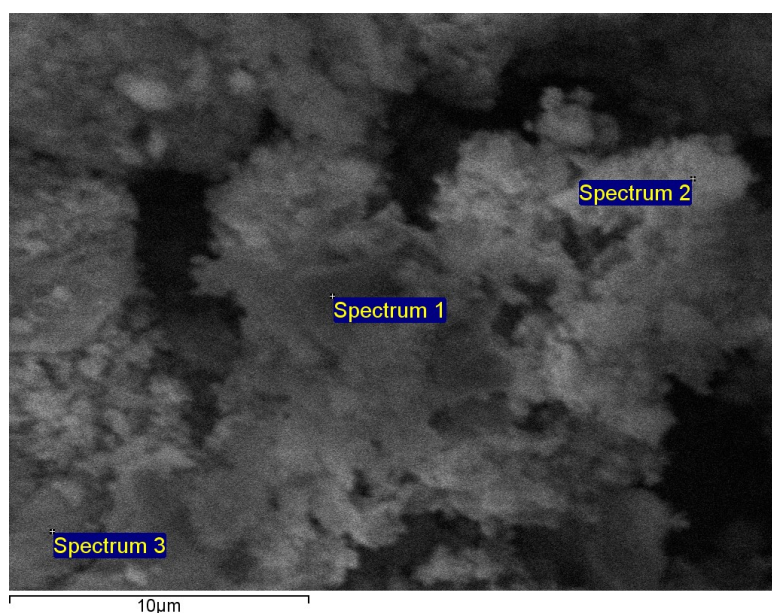
Διάγραμμα 12. 10 Αναμενόμενες α) συγκεντρώσεις και β) ανακτήσεις Sc σε διάστημα 15 ημερών, συναρτήσει της περιεκτικότητας σακχαρόζης στο medium και της πυκνότητας πολφού ερυθράς ιλύος.

12.2.6. Προσδιορισμός χημικής σύστασης σημείου (SEM-EDX)

Ερυθρά ιλύς μετά τα πειράματα βιοεκχύλισης μελετάται μορφολογικά, αλλά και με σημειακές χημικές αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματοσκοπικό σύστημα EDX.

Συμπεραίνεται ότι μετά την βιοεκχύλιση δεν παρατηρείται ανεπτυγμένος μύκητας πάνω στους κόκκους της E.I., γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην ανάδευση με 120 rpm κατά την πειραματική διαδικασία, η οποία πιθανόν δεν επιτρέπει την κανονική ανάπτυξη του *A. niger*. Ωστόσο, πάνω στους κόκκους παρατηρούνται να έχουν αναπτυχθεί κολλοειδείς μάζες με σκούρες, θωλές αποχρώσεις και ήπιο ανάγλυφο. Εκτιμάται ότι συγκεκριμένες εμφανίσεις αποτελούν συσσωματώματα οργανικού υλικού, το οποίο μπορεί να περιέχει μύκητα, οργανικά οξέα και θρεπτικό υλικό. Επιπλέον, τα οργανικά στοιχεία παρουσιάζουν μικρό ατομικό αριθμό Z και άρα μικρό αριθμό οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, γεγονός που δικαιολογεί τα σκοτεινά χρώματα αυτών των εμφανίσεων.

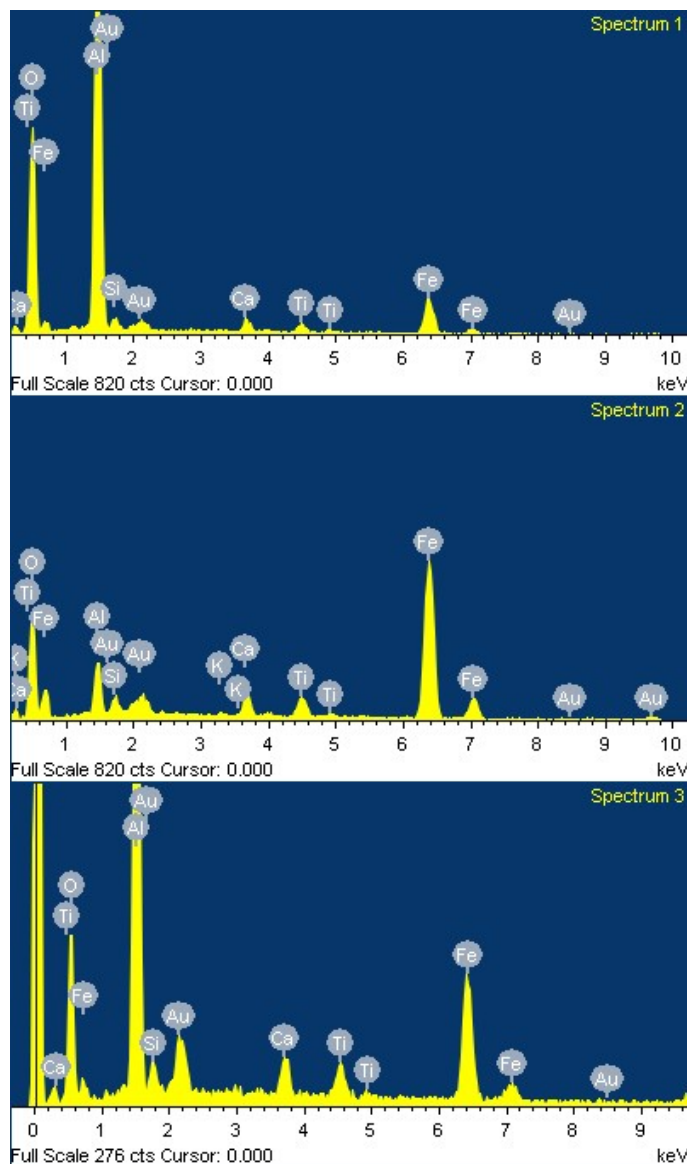
Λαμβάνοντας περαιτέρω υπόψιν τον ατομικό αριθμό Z , στους κόκκους Ε.Ι. διακρίνονται περιοχές πλούσιες σε σίδηρο που εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες, λόγω του βαρέως χαρακτήρα του σιδήρου, ο οποίος είναι υπεύθυνος για περισσότερες ελαστικές σκεδάσεις ηλεκτρονίων, και περιοχές πλούσιες σε αργίλιο που εμφανίζονται πιο σκούρες, λόγω του ελαφρύ χαρακτήρα του στοιχείου. Στην εικόνα 12.6 διακρίνονται συσσωματώματα οργανικού υλικού, ενώ τα αποτελέσματα των σημειακών χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 12.3 και στο διάγραμμα 12.11.



Εικόνα 12. 6 Εικόνα SEM στο κέντρο της οποίας διακρίνεται οργανικό συσσωμάτωμα πάνω σε κόκκους ερυθράς ιλύος. (Οι χημικές αναλύσεις των τριών σημείων παρουσιάζονται στον πίνακα 12.1).

Πίνακας 12. 3 Χημικές αναλύσεις σημείων (εικόνας 12.6).

Χημικός τύπος	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
	Περιεκτικότητα (%)		
Al_2O_3	74.49	12.15	56.73
FeO	15.78	69.61	24.49
TiO_2	2.48	5.63	3.88
SiO_2	2.78	3.75	3.08
K_2O	-	0.33	-
CaO	2.33	4.33	3.07

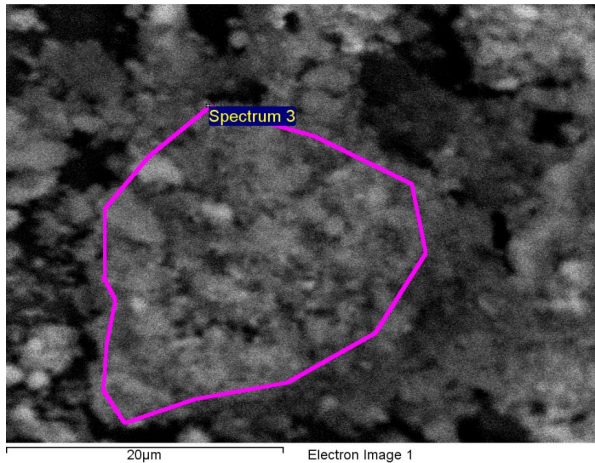


Διάγραμμα 12. 11 Φασματογραφήματα σημειακής χημικής ανάλυσης EDX σημείων της εικόνας 12.6

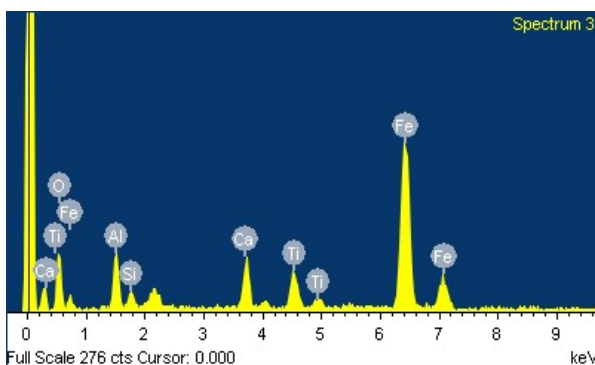
Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα της σημειακής χημικής ανάλυσης των κόκκων E.I. (πίνακας 12.3), τα σημεία 1 και 3, που παρουσιάζουν σκούρες αποχρώσεις, είναι πλούσια σε οξειδία του αργιλίου, ενώ περιέχουν μικρότερες ποσότητες οξειδίων του σιδήρου, σε αντίθεση με τις φωτεινές αποχρώσεις του σημείου 2 που περιέχει υψηλό ποσοστό οξειδίων του σιδήρου και πολύ μειωμένη συμμετοχή οξειδίων του αργιλίου.

Χημική ανάλυση μιας επιφάνειας κόκκου πραγματοποιείται επίσης στην E.I. της εικόνας 12.7, και τα αποτελέσματα δείχνουν σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε

οξειδία του σιδήρου κατά 60 %, σε σχέση με αυτά του αργιλίου. Συγκεκριμένα, από την ανάλυση προέκυψε 70,36 % FeO, 11,61 % Al₂O₃, 8,39 % TiO₂, 6,89% CaO και 2,76% SiO₂.



Εικόνα 12. 7 Επιφάνεια κόκκου ερυθράς ίλος στην οποία πραγματοποιείται χημική ανάλυση EDX.

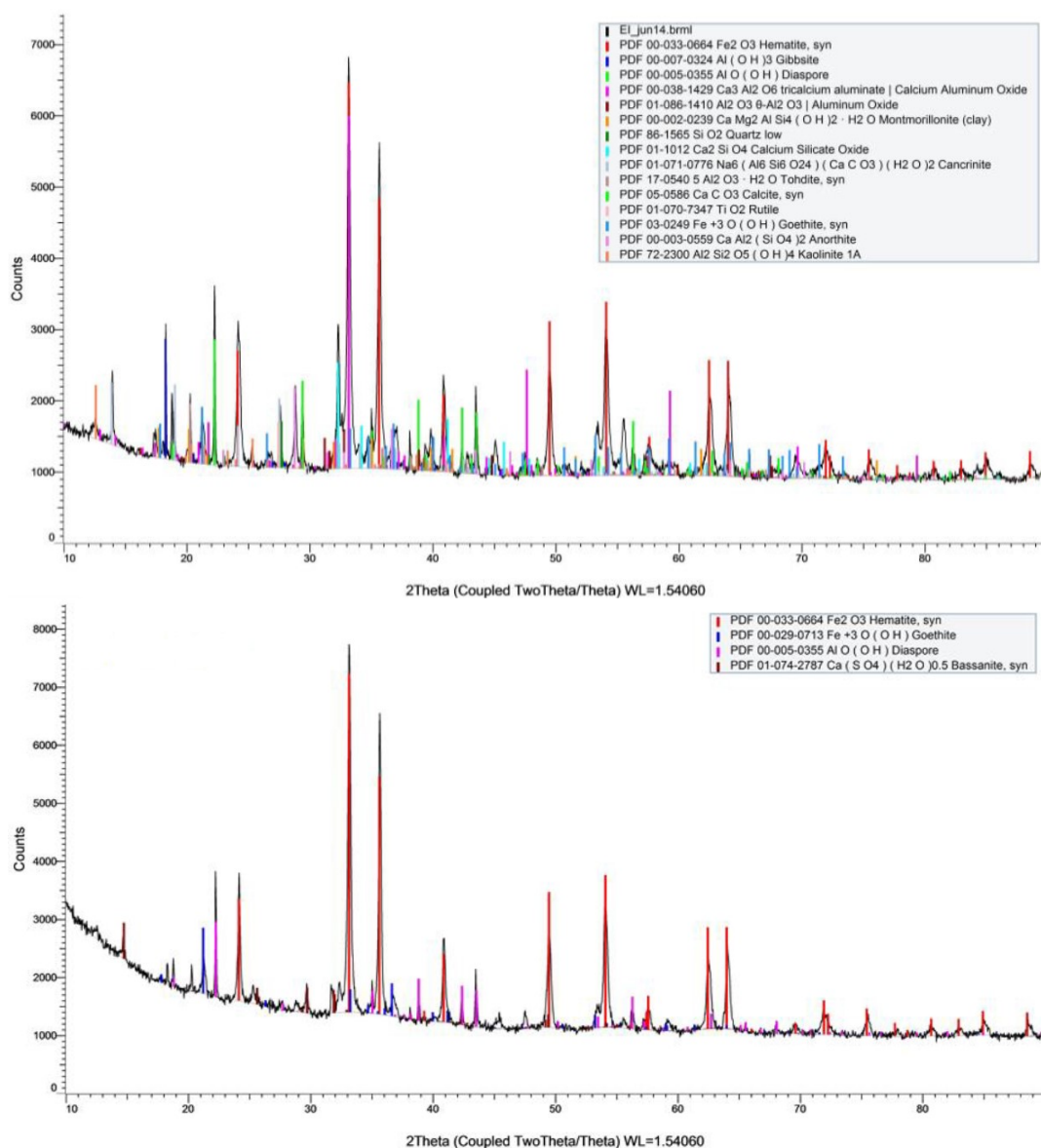


Διάγραμμα 12. 12 Φασματογράφημα χημικής ανάλυσης EDX στην επιφάνεια κόκκου της εικόνας 12.7.

12.2.7. Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης

Η κύρια ορυκτή φάση που προσδιορίζεται στην Ε.Ι. πριν την βιοεκχύλιση είναι ο αιματίτης [Fe₂O₃] με κύριες κορυφές στα 2θ = 33° και 2θ = 35,5°, ενώ μικρότερες κορυφές παρουσιάζουν ο γκιπσίτης [Al(OH)₃], το διάσπορο [AlO(OH)], το αργιλικό τριασβέστιο [Ca₃Al₂O₆], ο χαλαζίας [SiO₂], το ορθοπυριτικό ασβέστιο [Ca₂SiO₄], ο κανκρινίτης [Na₆Ca₂(AlSiO₄)₆(CO₃)₂·2H₂O], το ρουτίλιο [TiO₂], ο γκαιτίτης [FeO(OH)], ο ανορθίτης [CaAl₂(SiO₄)₂] και ο καολινίτης [Al₂Si₂O₅(OH)₄]. Εντοπίζονται επίσης ίχνη οξειδίου του αργιλίου [Al₂O₃], ασβεστίτη [CaCO₃] και μοντμοριλονίτη [CaMg₂AlSi₄(OH)₂·H₂O].

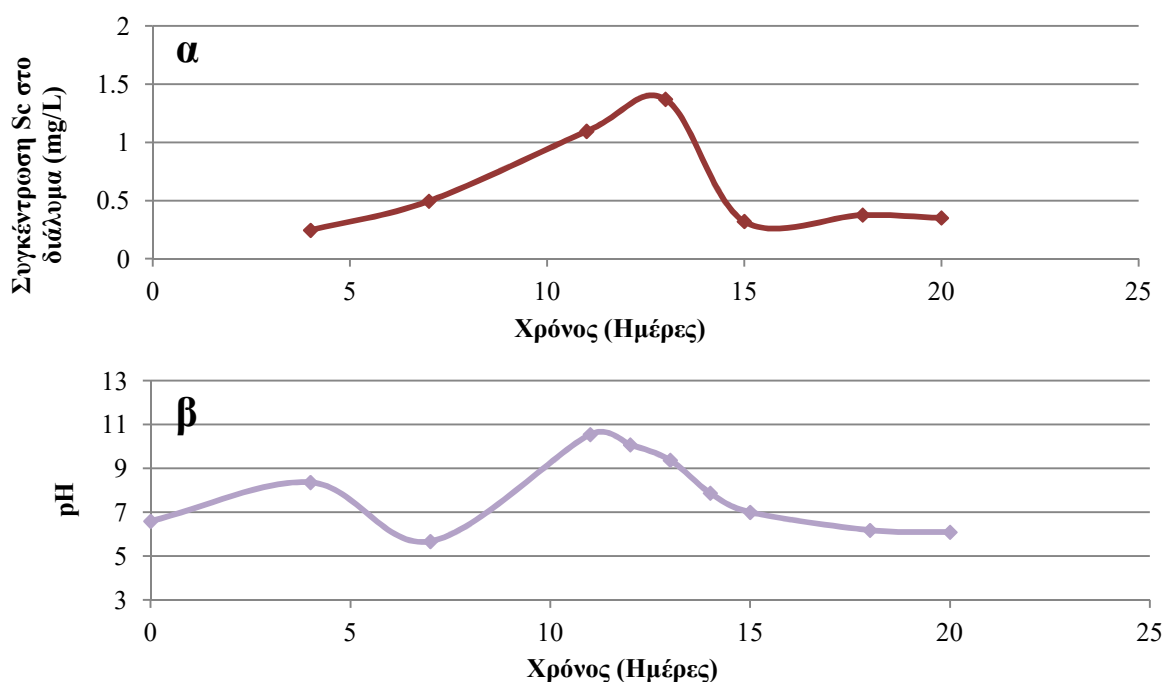
Μετά τα πειράματα βιοεκχύλισης η επικρατούσα ορυκτή φάση συνεχίζει να είναι ο αιματίτης [Fe₂O₃], ενώ προσδιορίζονται και μικρότερες κορυφές γκαιτίτη [FeO(OH)], διάσπορου [AlO(OH)], χαλαζίας [SiO₂], ο οποίος εκ παραδρομής δεν προσδιορίζεται και βασανίτη [CaSO₄·½H₂O]. Το διάσπορο διατηρείται στην ορυκτολογική σύσταση της Ε.Ι. και μετά την βιοεκχύλιση, καθώς αποτελεί την πιο δυσδιάλυτη ορυκτή φάση του αργιλίου, ενώ η κρυστάλλωση του βασανίτη οφείλεται στην συγκέντρωση θείου (S) στα συστατικά του θρεπτικού υλικού βιοεκχύλισης. Οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις έχουν μετατραπεί σε άμορφες – μη κρυσταλλικές φάσεις ή έχουν διαλυτοποιηθεί πλήρως.



Διάγραμμα 12. 13 Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την βιοεκχύλιση με τον *A. niger*.

12.3 Πειράματα βιοσυσσώρευσης

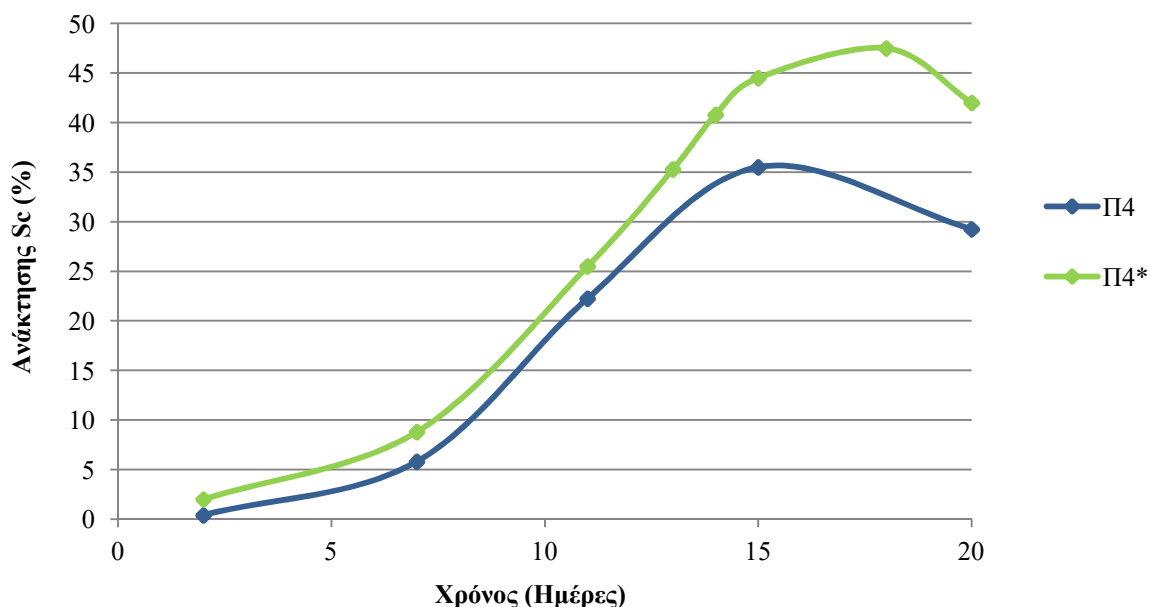
Από τα πειράματα βιοσυσσώρευσης που πραγματοποιούνται, παρατηρείται η δυνατότητα του *A. niger* να δεσμεύει μία σημαντική ποσότητα Sc, κατά τη μεταβολική του δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, από 1,5 mg/L Sc που προστίθεται σε κωνική φιάλη Erlenmeyer μαζί με τον μύκητα, την 4^η ημέρα έχουν δεσμευτεί ~1,2 mg/L Sc. Στη συνέχεια, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 12.4.α, από την 4^η έως και την 12^η ημέρα παρατηρείται σταδιακή αποδέσμευση του Sc στο διάλυμα, ενώ ακολουθεί και πάλι δέσμευση ~1,2 mg/L Sc εντός δύο ημερών, η οποία διατηρείται μέχρι τις 20 ημέρες. Στο διάγραμμα 12.4.β παρουσιάζεται και η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος βιοσυσσώρευσης, η οποία συμφωνεί χρονικά με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων Sc στο διάλυμα και συγκεκριμένα, κατά την περίοδο δέσμευσης Sc από τον *A. niger* το pH μειώνεται στο 6, ενώ κατά την περίοδο αποδέσμευσης παρουσιάζει αύξηση έως και το 10,5. Άλλες παρατηρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων ήταν η σημαντικός περιορισμός της βιομάζας του *A. niger* παρουσία Sc (παράγραφος 12.1.3) και η διαφορετική μορφολογία του μυκητιακού στρώματος στις φιάλες ανάπτυξης. Περαιτέρω πειράματα πρέπει να πραγματοποιηθούν για την επιβεβαίωση του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης Sc κατά την βιοεκχύλιση.



Διάγραμμα 12. 14 α) Καμπύλη συγκεντρώσεων Sc και β) καμπύλη pH για πείραμα ελέγχου φαινομένου βιοσυσσώρευσης Sc από τον μύκητα *A. niger*.

12.4 Πειράματα ανακαλλιέργειας

Επαναλήψεις των πειραμάτων βιοεκχύλισης πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας την μέθοδο των ανακαλλιεργειών *A. niger* για την βελτίωση της ανάκτησης Sc. Το πείραμα με τα σημαντικότερα αποτελέσματα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 12.15. Μία αύξηση της ανάκτησης κατά 10 % παρατηρείται την 15^η ημέρα, ενώ τη 20^η ημέρα με το πείραμα ανακαλλιέργειας (Π4*) επιτυγχάνεται μέγιστη ανάκτηση Sc κατά 12 % μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέγιστη του πειράματος απλής καλλιέργειας (Π4). Επιπλέον, η βιοεκχύλιση με το πείραμα ανακαλλιέργειας εξελίσσεται κατά 1-2 περίπου ημέρες πιο σύντομα σε σχέση με αυτή της απλής καλλιέργειας, γεγονός που συμφωνεί και με όσα σχολιάστηκαν στην παράγραφο 12.1.1.



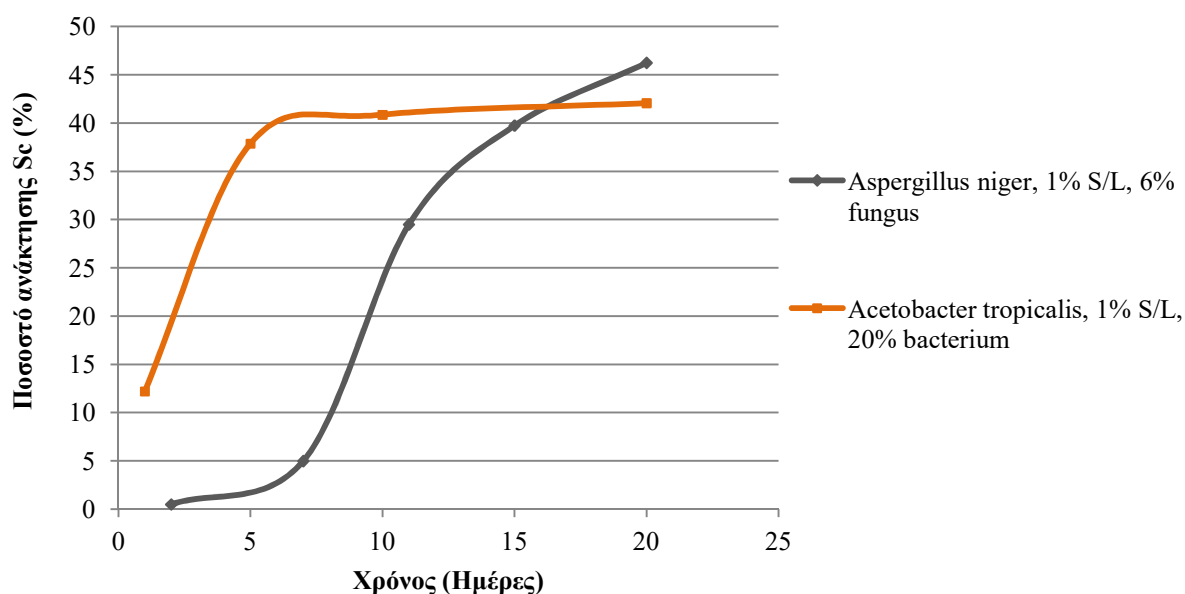
Διάγραμμα 12. 15 Καμπύλες % ανάκτησης Sc από πείραμα βιοεκχύλισης με καλλιέργεια *A. niger* (Π4) και από πείραμα βιοεκχύλισης με ανακαλλιέργεια *A. niger* (Π4*).

12.5 Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης

Ως κατάληξη της παρούσας εργασίας πραγματοποιείται μία προσπάθεια σύγκρισης των μεθόδων εκχύλισης Sc από Ε.Ι. που έχουν εφαρμοστεί ή εφαρμόζονται ακόμα στους χώρους του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Από το σύνολο των κατεργασιών επιλέγονται οι υδρομεταλλουργικές κατεργασίες με H_2SO_4 και H_3PO_4 και οι βιομεταλλουργικές με χωνεμένο υπόλειμμα από

αναερόβιο χωνευτήρα πιλοτικής κλίμακας και με βακτήριο *Acetobacter tropicalis*, οι οποίες αποτελούν μεθόδους των πιο πρόσφατων εργασιών.

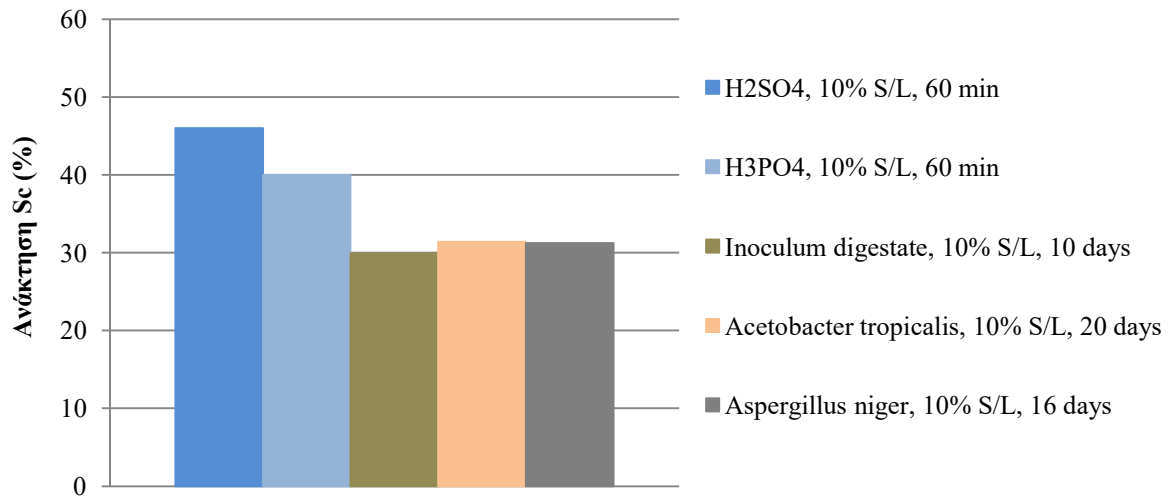
Στο διάγραμμα 12.16 παρουσιάζονται καμπύλες της μέγιστης % ανάκτησης Sc από E.I. χρησιμοποιώντας το χημειοετεροτροφικό βακτήριο *Acetobacter tropicalis* και τον χημειοετεροτροφικό μύκητα *Aspergillus niger*. Παρατηρείται ότι τα ποσοστά ανάκτησης και για τις δύο κατεργασίες είναι συγκρίσιμα και ανέρχονται περίπου στο 40-45 %. Το βακτήριο επιτυγχάνει μία ταχύτερη ανάκτηση περίπου 40 % σε χρονικό διάστημα 5 ημερών και στη συνέχεια η ανάκτηση αυξάνεται με μικρότερη ταχύτητα έως και το 42 % μέχρι τις 20 ημέρες. Σε αντίθεση, ο μύκητας πραγματοποιεί μια πιο αργή βιοεκχύλιση, η οποία επιτυγχάνει το 40 % της ανάκτησης την 15^η ημέρα. Ωστόσο, για την βιοεκχύλιση με το βακτήριο χρησιμοποιείται HCl, καθώς το βακτήριο δεν αντέχει σε αλκαλικά περιβάλλοντα και απαιτείται να ρυθμιστεί το pH στο 3. Σε αυτή την περίπτωση, είναι πιθανό να πραγματοποιείται εκχύλιση της E.I. και από το HCl. Κάποια πειράματα της παρούσας εργασίας ολοκληρώνουν την βιοεκχύλιση μέχρι την 15^η ημέρα και στη συνέχεια περιορίζεται η απόδοσή τους. Υπάρχουν όμως και πειράματα που διατηρούν την αυξητική τάση και μετά τις 15 ημέρες. Για αυτά τα πειράματα είναι αναγκαία επιπλέον μελέτη για τη διερεύνηση της απόδοσης μετά τις 20 ημέρες.



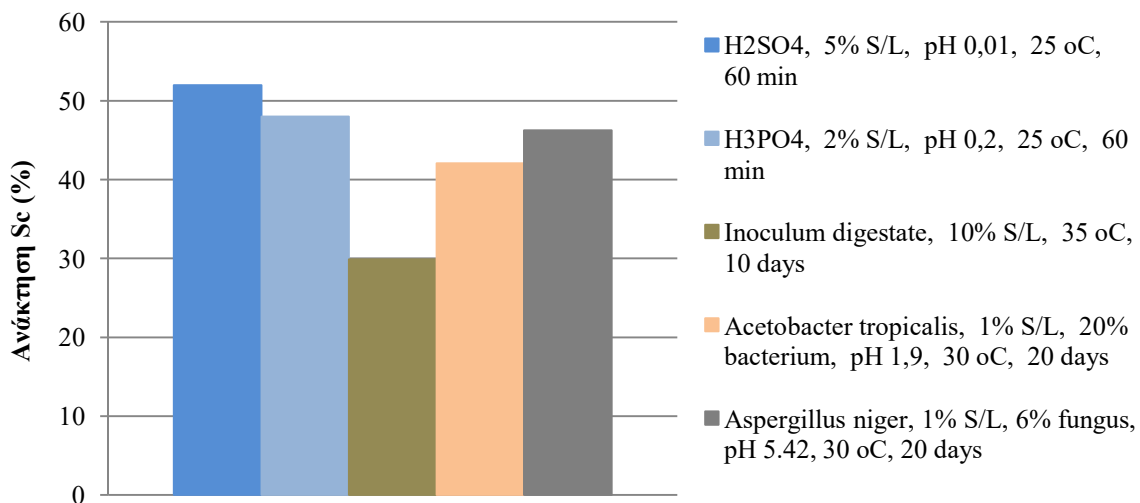
Διάγραμμα 12. 16 Καμπύλες μέγιστης % ανάκτησης Sc από τον χημειοετεροτροφικό μύκητα *Aspergillus niger* και το χημειοετεροτροφικό βακτήριο *Acetobacter tropicalis*.

Στη συνέχεια, στα διαγράμματα 12.17 και 12.18 επιχειρείται σύγκριση μεταξύ πέντε διαφορετικών μεθόδων, δύο υδρομεταλλουργικών και τριών βιομεταλλουργικών. Στο πρώτο διάγραμμα επιλέγεται να συγκριθούν οι μέθοδοι, υπό την κοινή συνθήκη βιοεκχύλισης 10 % πυκνότητας πολφού E.I.. Η συνθήκη $S/L = 10\%$ έχει εφαρμοστεί και για τις πέντε μεθόδους, ενώ όπως παρουσιάζεται και στην παρούσα εργασία η παράμετρος S/L είναι μία από τις πιο κρίσιμες των κατεργασιών εκχύλισης. Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι η μέγιστη ανάκτηση 46 % επιτυγχάνεται με χρήση θεικού οξέως, σε χρονικό διάστημα 60 λεπτών. Ακολουθεί το φωσφορικό οξύ με ανάκτηση 40 % στο ίδιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια τοποθετούνται οι βιομεταλλουργικές κατεργασίες με ανακτήσεις περίπου 30 % και για χρονικά διαστήματα 10-20 ημερών. Είναι προφανές ότι οι βιομεταλλουργικές κατεργασίες δεν έχουν την δυνατότητα να επιτύχουν ανακτήσεις Sc σε σύντομα χρονικά διαστήματα, ενώ η δραστηριότητα των οργανικών οξέων που συμβάλουν στην εκχύλιση δεν μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχη του H_2SO_4 και του H_3PO_4 . Ωστόσο, επισημαίνεται ότι η συνθήκη $S/L = 10\%$ δεν είναι ιδανική για τις βιοδιεργασίες.

Για τον λόγο αυτό, στο διάγραμμα 12.18 παρουσιάζονται οι μέγιστες % ανακτήσεις Sc από κάθε μία εκ των πέντε κατεργασιών, χωρίς όμως να διατηρείται η συνθήκη του S/L ή άλλη κοινή συνθήκη σύγκρισης. Όταν οι κατεργασίες παρουσιάζονται με την μέγιστη δυνατή % ανάκτησή τους, ανεξαρτήτως συνθηκών, παρατηρείται ότι οι βιοδιεργασίες παρουσιάζουν την δυνατότητα σύγκρισής τους με τις υδρομεταλλουργικές. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα S/L κυμαίνονται στο 1, 2 και 5 %, συνθήκες που είναι πιο ευνοϊκές για τις βιομεταλλουργικές κατεργασίες. Οι ανακτήσεις Sc ανέρχονται σε 52 % για το H_2SO_4 , 48 % για το H_3PO_4 , 46 % για τον *A. niger*, 42 % για το *A. tropicalis* και 30 % για το χωνεμένο υπόλειμμα.



Διάγραμμα 12. 17 Ανάκτηση (%) Sc από υδρομεταλλουργικές και βιομεταλλουργικές κατεργασίες, υπό τη συνθήκη S/L = 10 %.



Διάγραμμα 12. 18 Μέγιστη % ανάκτηση Sc από υδρομεταλλουργικές και βιομεταλλουργικές κατεργασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Το σκάνδιο αποτελεί το πολυτιμότερο μέταλλο των σπανίων γαιών και μία σημαντική κρίσιμη πρώτη ύλη, με υψηλό τεχνοοικονομικό ενδιαφέρον, αλλά και υψηλό κίνδυνο εφοδιασμού. Οι σημαντικές συγκεντρώσεις σκανδίου που παρουσιάζει η ελληνική ερυθρά ιλύς, την καθιστούν ενδιαφέρουσα πηγή δευτερογενούς ανάκτησης του μετάλλου. Μία καινοτόμος και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος βιομεταλλουργίας εφαρμόστηκε για την ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τον μύκητα *Aspergillus niger*. Από τη βιοεκχύλιση προκύπτει μέγιστη συγκέντρωση ~ 3 mg/L Sc από 12 g βωξιτικού παραπροϊόντος. Η μέγιστη ανάκτηση 46 % Sc επιτυγχάνεται σε διάστημα 20 ημερών και συνθήκες 140 g/L περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, 1 % πυκνότητα πολφού ερυθράς ιλύος και 6 % αρχική συγκέντρωση μύκητα.

Τα κύρια οργανικά οξέα που προσδιορίστηκαν στα διαλύματα και συμβάλουν συνεργητικά στην εκχύλιση της ερυθράς ιλύος είναι το οξικό, το οξαλικό, το γαλακτικό, το ηλεκτρικό και το προπιονικό οξύ. Από τις συγκεντρώσεις σκανδίου και από τη στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε αναδεικνύεται ότι ο σημαντικότερος παράγοντας ελέγχου της βιοεκχύλισης είναι η πυκνότητα του πολφού ερυθράς ιλύος με τις μέγιστες ανακτήσεις να ανταποκρίνονται σε 1 % ερυθρά ιλύ και να μειώνονται όταν ο πολφός αυξάνεται σε 5 και 10 %, αντίστοιχα. Δευτερεύων παράγοντας ελέγχου αναδεικνύεται η περιεκτικότητα σακχαρόζης στο θρεπτικό υλικό, η οποία όσο αυξάνεται από 40, σε 90 και σε 140 g/L ευνοεί την ανάπτυξη και δράση του *A. niger* και την ανάκτηση του μετάλλου. Η αρχική συγκέντρωση μύκητα που μεταβάλλεται σε 2, 4 και 6 %, δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική επιρροή στην διεργασία.

Επανάληψη των πειραμάτων με τη μέθοδο της ανακαλλιέργειας του μύκητα, βελτιώνει της απόδοσης κατά 12 %, ενώ φαινόμενα βιοσυσσώρευσης του μετάλλου παρατηρείται ότι επηρεάζουν την συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα.

Τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με προγενέστερες εργασίες υδρομεταλλουργικών μεθόδων, μόνο στις μικρότερες πυκνότητες πολφού ερυθράς ιλύος, που είναι και ο κύριος παράγοντας ελέγχου της απόδοσης. Σε σύγκριση με το βακτήριο *Acetobacter tropicalis* που χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενη εργασία βιοεκχύλισης, οι δύο μικροοργανισμοί παρουσίασαν ίδια επί τοις εκατό ανάκτηση σκανδίου στο χρονικό διάστημα των 20 ημερών. Ο μύκητας *Aspergillus niger* υπερτερεί ως προς τον περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικό χαρακτήρα της μεθόδου, καθώς δεν απαιτεί τη χρήση υδροχλωρικού οξέως για τη ρύθμιση

του pH, ωστόσο παρουσιάζει δυσκολίες στη δειγματοληψία, λόγω σχηματισμού μυκητιακού στρώματος και απαίτηση περισσότερου χρόνου βιοεκχύλισης.

Περαιτέρω ερευνητική μελέτη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον μύκητα *A. niger*, καθώς ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός παρουσιάζει αξιόλογες δυνατότητες εκχύλισης του σκανδίου σε μικρές πυκνότητες πολφού ερυθράς ιλύος. Έλεγχος της ανάκτησης και άλλων μετάλλων από την ερυθρά ιλύ, ιδιαίτερα της κατηγορίας των κρίσιμων πρώτων υλών, μπορεί να πραγματοποιηθεί. Επιπλέον, απαιτείται να προσδιοριστεί καλύτερα το φαινόμενο της βιοσυσώρευσης και να αναζητηθούν τρόποι ανάκτησης μετάλλων που δεσμεύει ο μικροοργανισμός. Επανάληψη των πειραμάτων βιοεκχύλισης με σειρές δύο και περισσότερων ανακαλλιεργειών καθώς και πειράματα συνεχούς ροής αναμένεται να βελτιώσουν σημαντικά την ανάκτηση του μετάλλου. Τέλος, η πρόοδος της συγκεκριμένης βιομεταλλουργικής κατεργασίας επιδέχεται βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων για την αύξηση της απόδοσής της και εκτίμηση του οικονομικού παράγοντα για τον προσδιορισμό της βιωσιμότητάς της.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] H. R. Hose, “Bauxite Mineralogy,” in *Essential Readings in Light Metals*, D. Donaldson and B. E. Raahauge, Eds., Cham, Springer, 2016, p. 21–29.
- [2] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven and Y. Pontikes, “Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 99, pp. 17-38, 2015.
- [3] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, “Study on the EU’s list of Critical Raw Materials – Final Report,” Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020.
- [4] N. Mondillo, G. Balassone, M. Boni, C. Chelle-Michou, S. Cretella, A. Mormone, F. Putzolu, L. Santoro, G. Scognamiglio and M. Tarallo, “Rare Earth Elements (REE) in Al- and Fe-(Oxy)-Hydroxides in Bauxites of Provence and Languedoc (Southern France): Implications for the Potential Recovery of REEs as By-Products of Bauxite Mining,” *Minerals*, vol. 9, no. 9, p. 504, 2019.
- [5] U.S. Geological Survey, “Mineral commodity summaries 2022,” U.S. Geological Survey, Reston, 2022.
- [6] P. N. Gamaletsos, A. Godelitsas, A. Filippidis and Y. Pontikes, “The Rare Earth Elements Potential of Greek Bauxite Active Mines in the Light of a Sustainable REE Demand,” *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 5, pp. 20-47, 2019.
- [7] É. A. Deady, E. Mouchos, K. Goodenough, B. J. Williamson and F. Wall, “A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece,” *Mineralogical Magazine*, vol. 80, no. 1, pp. 43-61, 2016.
- [8] “Annual Report 2021,” Mytilineos S.A., Maroussi, 2022.
- [9] J. Vind, A. Malfliet, C. Bonomi, P. Paiste, I. E. Sajó, B. Blanpain, A. H. Tkaczyk, V. Vassiliadou and D. Panias, “Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue,” *Minerals Engineering*, vol. 123, pp. 35-48, 2018.
- [10] J. Metson, “Production of alumina,” in *Fundamentals of aluminium metallurgy*.

Production, processing and applications., R. Lumley, Ed., Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 23-48.

- [11] K. Evans, "The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 2, pp. 316-331, 2016.
- [12] "Alumina Production," International Aluminium Institute, [Online]. Available: <https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/>.
- [13] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven, "Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 2, pp. 365-386, 2016.
- [14] M. Ochsenkuehn-Petropoulou, L.-A. Tsakanika, T. Lymperopoulou, K.-M. Ochsenkuehn, K. Hatzilyberis, P. Georgiou, C. Stergiopoulos, O. Serifi and F. Tsopelas, "Efficiency of Sulfuric Acid on Selective Scandium Leachability from Bauxite Residue," *Metals*, vol. 8, no. 11, p. 915, 2018.
- [15] H. Sutar, S. C. Mishra, S. K. Sahoo, A. P. Chakraverty and H. S. Maharana, "Progress of Red Mud Utilization: An Overview," *American Chemical Science Journal*, vol. 4, no. 3, pp. 255-279, 2014.
- [16] G. Power, M. Gräfe and C. Klauber, "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1-2, pp. 33-45, 2011.
- [17] V. Balaram, "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact," *Geoscience Frontiers*, vol. 10, no. 4, pp. 1285-1303, 2019.
- [18] D. Qi, *Hydrometallurgy of Rare Earths. Extraction and Separation*, Elsevier, 2018.
- [19] K. M. Goodenough, F. Wall and D. Merriman, "The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations," *Natural Resources Research*, vol. 27, pp. 201-216, 2018.
- [20] F. Habashi, "Extractive metallurgy of rare earths," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 52, no. 3, pp. 224-233, 2013.
- [21] H. M. King, "Geology.com," [Online]. Available: <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>. [Accessed October 2022].

- [22] I. M. Samson and M. Chassé, “Scandium,” in *Encyclopedia of Geochemistry*, W. M. White, Ed., Cham, Springer, 2016, pp. 1-5.
- [23] R. Rudnick and S. Gao, “Composition of the Continental Crust,” in *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., vol. 4, H. D. Holland and K. K. Turekian, Eds., Elsevier, 2014, pp. 1-51.
- [24] W. White and E. Klein, “Composition of the Oceanic Crust,” in *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., vol. 4, H. D. Holland and K. K. Turekian, Eds., Elsevier, 2014, pp. 457-496.
- [25] Gregersen, Erik, “Encyclopædia Britannica,” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/scandium#/media/1/526542/64446>. [Accessed October 2022].
- [26] A. Botelho Junior, D. Espinosa, J. Vaughan and J. Tenório, “Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects,” *Minerals Engineering*, vol. 172, 2021.
- [27] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, “Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability,” European Commission, Brussels, 2020.
- [28] Z. Liu and H. Li, “Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review,” *Hydrometallurgy*, vol. 155, pp. 29-43, 2015.
- [29] S. M. Jowitt, T. T. Werner, Z. Weng and G. M. Mudd, “Recycling of the rare earth elements,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 13, pp. 1-7, 2018.
- [30] Z. Weng, S. Jowitt, G. Mudd and N. Haque, “A Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges,” *Economic Geology*, vol. 110, p. 1925–1952, 2015.
- [31] V. V. Zakharov, Y. A. Filatov and I. A. Fisenko, “Scandium Alloying of Aluminum Alloys,” *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 62, pp. 518-523, 2020.
- [32] D. Weiss, “Developments in Aluminum-Scandium-Ceramic and Aluminum-Scandium-Cerium Alloys,” in *Light Metals 2019*, Cham, 2019.
- [33] K. P. Carter, G. J.-P. Deblonde, T. D. Lohrey, T. A. Bailey, D. D. An, K. M. Shield, W.

- W. Lukens Jr. and R. J. Abergel, "Developing scandium and yttrium coordination chemistry to advance theranostic radiopharmaceuticals," *Communications Chemistry*, vol. 3, no. 61, 2020.
- [34] X. Liu, Y. Han, F. He, P. Gao and S. Yuan, "Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud - A critical review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 420, 2021.
- [35] G. Alkan, B. Yagmurlu, S. Cakmakoglu, T. Hertel, Ş. Kaya, L. Gronen, S. Stopic and B. Friedrich, "Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation," *Scientific Reports*, vol. 8, 2018.
- [36] Y. Liu and R. Naidu, "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals," *Waste Management*, vol. 34, no. 12, pp. 2662-2673, 2014.
- [37] E. Erçağ and R. Apak, "Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO₂, Al₂O₃ and pig iron," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 70, no. 3, pp. 241-246, 1997.
- [38] W. Wang, Y. Pranolo and C. Y. Cheng, "Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review," *Hydrometallurgy*, vol. 108, pp. 100-108, 2011.
- [39] A. D. Salman, T. Juzsakova, S. Mohsen, T. A. Abdullah, P.-C. Le, V. Sebestyen, B. Sluser and I. Cretescu, "Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes," *Materials*, vol. 15, no. 7, 2022.
- [40] T. Lympelopoulou, P. Georgiou, L.-A. Tsakanika, K. Hatzilyberis and M. Ochsenkuehn-Petropoulou, "Optimizing Conditions for Scandium Extraction from Bauxite Residue Using Taguchi Methodology," *Minerals*, vol. 9, no. 4, p. 236, 2019.
- [41] K. Hatzilyberis, T. Lympelopoulou, L.-A. Tsakanika, K.-M. Ochsenkühn, P. Georgiou, N. Defteraios, F. Tsopelas and M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Process Design Aspects for Scandium-Selective Leaching of Bauxite Residue with Sulfuric Acid," *Minerals*, vol. 8, no. 3, p. 79, 2018.
- [42] L.-A. Tsakanika, G. Panagiotatos, T. Lympelopoulou, E. Chatzitheodoridis, K.

- Ochsenkühn and M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Direct Phosphoric Acid Leaching of Bauxite Residue for Selective Scandium Extraction," *Metals*, vol. 12, no. 2, p. 228, 2022.
- [43] M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, K.-M. Ochsenkühn and G. Parissakis, "Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching," *Analytica Chimica Acta*, vol. 319, no. 1-2, pp. 249-254, 1996.
- [44] K. Kiskira, T. Lymeropoulou, L.-A. Tsakanika, C. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, K.-M. Ochsenkühn, G. Lyberatos and M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Study of Microbial Cultures for the Bioleaching of Scandium from Alumina Industry By-Products," vol. 11, no. 6, p. 951, 2021.
- [45] C. Bonomi, A. Alexandri, J. Vind, A. Panagiotopoulou, P. Tsakiridis and D. Panias, "Scandium and Titanium Recovery from Bauxite Residue by Direct Leaching with a Brønsted Acidic Ionic Liquid," *Metals*, vol. 8, no. 10, 2018.
- [46] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley and K. S. Ryder, "Processing of metals and metal oxides using ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 471-481, 2011.
- [47] Y. Chen, H. Wang, Y. Pei and J. Wang, "Selective separation of scandium (III) from rare earth metals by carboxyl-functionalized ionic liquids," *Separation and Purification Technology*, vol. 178, pp. 261-268, 2017.
- [48] P. Davris, E. Balomenos, D. Panias and I. Paspaliaris, "Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid," *Hydrometallurgy*, vol. 164, pp. 125-135, 2016.
- [49] R. Ravichandran and N. Ekambaram, "Biological treatment for the recovery of minerals from low-grade ores," in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, S. Varjani, A. Pandey, E. Gnansounou, S. K. Khanal and S. Raveendran, Eds., Elsevier, 2020, pp. 437-458.
- [50] H. Mouna and S. S. Baral, "A bio-hydrometallurgical approach towards leaching of lanthanum from the spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*," *Hydrometallurgy*, vol. 184, pp. 175-182, 2019.
- [51] W. Krebs, C. Brombacher, P. P. Bosshard, R. Bachofen and H. Brandl, "Microbial recovery of metals from solids," *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 20, no. 3-4, p. 605-617, 1997.
- [52] H. Fathollahzadeh, J. J. Eksteen, A. H. Kaksonen and E. L. J. Watkin, "Role of

- microorganisms in bioleaching of rare earth elements from primary and secondary resources,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 103, p. 1043–1057, 2019.
- [53] H.-Y. Wu and Y.-P. Ting, “Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash—Chemical leaching and fungal bioleaching,” *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38, p. 839–847, 2006.
- [54] A. Pathak, R. Kothari, M. Vinoba, N. Habibi and V. Tyagi, “Fungal bioleaching of metals from refinery spent catalysts: A critical review of current research, challenges, and future directions,” *Journal of Environmental Management*, vol. 280, 2021.
- [55] Y. Qu, B. Lian, B. Mo and C. Liu, “Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*,” *Hydrometallurgy*, vol. 136, pp. 71-77, 2013.
- [56] T.-J. Xu, T. Ramanathan and Y.-P. Ting, “Bioleaching of incineration fly ash by *Aspergillus niger* – precipitation of metallic salt crystals and morphological alteration of the fungus,” *Biotechnology Reports*, vol. 3, pp. 8-14, 2014.
- [57] B. J. Seh-Bardan, R. Othman, S. Ab Wahid, A. Husin and F. Sadegh-Zadeh, “Bioleaching of Heavy Metals from Mine Tailings by *Aspergillus fumigatus*,” *Bioremediation Journal*, vol. 16, no. 2, pp. 57-65, 2012.
- [58] A. Lobos, V. Harwood, K. Scott and J. Cunningham, “Tolerance of three fungal species to lithium and cobalt: Implications for bioleaching of spent rechargeable Li-ion batteries,” *Journal of Applied Microbiology*, vol. 131, no. 2, pp. 743-755, 2020.
- [59] Y. Qu and B. Lian, “Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10,” *Bioresource Technology*, vol. 136, pp. 16-23, 2013.
- [60] K. M. M. Aung and Y.-P. Ting, “Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*,” *Journal of Biotechnology*, vol. 116, p. 159–170, 2005.
- [61] Y. Qu, H. Li, X. Wang, W. Tian, B. Shi, M. Yao and Y. Zhang, “Bioleaching of Major, Rare Earth, and Radioactive Elements from Red Mud by using Indigenous Chemoheterotrophic Bacterium *Acetobacter* sp.,” *Minerals*, vol. 9, no. 2, p. 67, 2019.
- [62] T. C. Santini, J. L. Kerr and L. A. Warren, “Microbially-driven strategies for

- bioremediation of bauxite residue,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 293, pp. 131-157, 2015.
- [63] L. Dusengemungu, G. Kasali, C. Gwanama and B. Mubemba, “Overview of fungal bioleaching of metals,” *Environmental Advances*, vol. 5, 2021.
- [64] Y. Qu, H. Li, X. Wang, W. Tian, B. Shi, M. Yao, L. Cao and L. Yue, “Selective Parameters and Bioleaching Kinetics for Leaching Vanadium from Red Mud Using *Aspergillus niger* and *Penicillium tricolor*,” *Minerals*, vol. 9, no. 11, p. 697, 2019.
- [65] Abhilash, S. Hedrich and A. Schippers, “Distribution of scandium in red mud and extraction using *Gluconobacter oxydans*,” *Hydrometallurgy*, vol. 202, 2021.
- [66] N. Bahaloo-Horeh, S. M. Mousavi and M. Baniasadi, “Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries,” *Journal of Cleaner Production*, Vols. 197, part 1, pp. 1546-1557, 2018.
- [67] J. I. Pitt and A. D. Hocking, *Fungi and Food Spoilage*, 4th ed., Cham: Springer, 2022, p. 645.
- [68] H. D. Mohammed, “Culturing and growth requirement of *Aspergillus niger*,” *International Journal of Scientific & Engineering Research*, vol. 10, no. 12, pp. 1128-1142, 2019.
- [69] Y. Qu, H. Li, W. Tian, X. Wang, X. Wang, X. Jia, B. Shi, G. Song and Y. Tang, “Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi,” *Minerals Engineering*, vol. 81, pp. 1-4, 2015.
- [70] V. Syrvatka, A. Rabets, O. Gromyko, A. Luzhetskyy and V. Fedorenko, “Scandium–microorganism interactions in new biotechnologies,” *Trends in Biotechnology*, vol. 40, no. 9, pp. 1088-1101, 2022.
- [71] G. Karavaiko, A. Kareva, Z. Avakian, V. Zakharova and A. Korenevsky, “Biosorption of scandium and yttrium from solutions,” *Biotechnology Letters volume*, vol. 18, no. 11, pp. 1291-1296, 1996.
- [72] Μ. Οξενκιουν-Πετροπούλου, *Φασματομετρικές Μέθοδοι στην Σύγχρονη Ενόργανη Ανάλυση*, Αθήνα: Τσότρας, 2020.
- [73] S. R. Khan, B. Sharma, P. A. Chawla and R. Bhatia, “Inductively Coupled Plasma

Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis,” *Food Analytical Methods*, vol. 15, p. 666–688, 2022.

- [74] L. R. Snyder, J. J. Kirkland and J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2010.
- [75] N. Yandamuri, K. R. S. Nagabattula, S. S. Kurra, S. Batthula, L. P. S. N. Allada and P. Bandam, “Comparative Study of New Trends in HPLC: A Review,” *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, vol. 23, no. 2, pp. 52-57, 2013.
- [76] K. Janssens, “X-ray based methods of analysis,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 42, K. Janssens and R. van Grieken, Eds., Elsevier, 2004, pp. 129-226.
- [77] H. Wang and P. K. Chu, “Surface Characterization of Biomaterials,” in *Characterization of Biomaterials*, A. Bandyopadhyay and S. Bose, Eds., Academic Press, 2013, pp. 105-174.
- [78] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed., New York: Kluwer Academic, 2003.
- [79] M. L. Passos, M. C. Sarraguça, M. L. M. Saraiva, T. P. Rao and V. Biju, “Spectrophotometry | Organic Compounds,” in *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend and M. Miró, Eds., Academic Press, 2019, pp. 236-243.
- [80] S. Rai, K. L. Wasewar, D. H. Lataye, J. Mukhopadhyay and C. K. Yoo, “Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi’s methodology,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, p. 305–314, 2013.
- [81] A. De, *Design for Reliability and Quality*, Bombay, India: Indian Institute of Technology, 2012, pp. 1-25.
- [82] M. T. Ochsenkühn-Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinos and C. E. Salmas, “Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 23, p. 5794–5801, 2002.
- [83] L. V. Tsakanika, M. T. Ochsenkühn-Petropoulou and L. N. Mendrinos, “Investigation

of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 379, p. 796–802, 2004.

- [84] “SCALE,” European Community’s Horizon 2020 Programme, [Online]. Available: <https://scaletechnology.eu/>.
- [85] F. Faraji, R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi and N. Alimardani, “Fungal bioleaching of WPCBs using *Aspergillus niger*: Observation, optimization and kinetics,” vol. 217, pp. 775-787, 2018.
- [86] -. van Tieghem, “*Aspergillus niger*, DSM 821,” Leibniz Institute, DSMZ-German Collection of Microorganisms and Cell Cultures GmbH.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές Πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο Ιωάννης Λουρεντζάτος
Διεύθυνση Χελμού 59, Χαλάνδρι, 15234, Αθήνα
Αρ. Σταθερού Τηλεφώνου 210 6894447
Αρ. Κινητού Τηλεφώνου 6988068214
E-mail iolouren@pm.me
Ημερομηνία Γεννήσεως 08 Ιουλίου 1995

Επαγγελματική εμπειρία

- Ιούνιος 2021 – Αύγουστος 2022 Γραμματεία και Υπηρεσίες οδηγού
Γραμματειακή υποστήριξη, εξωτερικές δουλειές γραφείου, παροχή υπηρεσιών μεταφοράς Ατόμου με Αναπηρία (ΑΜεΑ)
Πρότυπο Αθλητικό Κέντρο Χαλανδρίου
- Ιανουάριος 2019 – Ιούνιος 2021 Υπηρεσίες παιδιατρικού φυσικοθεραπευτή
Παιχνιδοθεραπεία σε παιδιά με κινητικές ελλείψεις
Ιδιώτης
- Φεβρουάριος 2017 – Αύγουστος 2020 Βοηθός ηλεκτρολόγου
Ηλεκτρολογική εγκατάσταση κτηρίων
Ρουσσέτος Χάλαρης (ιδιώτης ηλεκτρολόγος)
- Ιούλιος 2016 – Αύγουστος 2016 Ασκούμενος στα τμήματα παραγωγής και ελέγχου ποιότητας
Δειγματοληψία και ποιοτικός έλεγχος βιομηχανικών ορυκτών - ανθρακικού ασβεστίου και τάλκη
IONIAN KALK S.A.

Εκπαίδευση και Κατάρτιση

- Οκτώβριος 2020 – Οκτώβριος 2022 Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών
(Μεταπτυχιακός Τίτλος Σπουδών)
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο / Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τελειόφοιτος

Σεπτέμβριος 2013 – Ιούνιος 2020 Γεωλογία και Γεωπεριβάλλοντος (Βασικός Τίτλος Σπουδών)
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών / Σχολή Θετικών Επιστημών
Πτυχιούχος

Ατομικές Δεξιότητες

Μητρική Γλώσσα	Ελληνικά		
Λοιπές Γλώσσες		Αγγλικά	Γαλλικά
	Επίπεδο χρήσης:	Καλό	Μέτριο
	Πτυχίο:	B2, Cambridge	Delf B2
	Έτος απόκτησης πτυχίου:	2011	2012
Επαγγελματικές Δεξιότητες	Συνδρομή νομίμων προϋποθέσεων άσκησης γεωτεχνικού επαγγέλματος Γεωλόγου, 2022 Πολύ καλός χειρισμός του Microsoft Office Ικανοποιητική γνώση λογισμικών GIS		
Δίπλωμα Οδήγησης	Κατηγορίας Β, 2013		

Συνδρομές

Ιούνιος 2017 Shallow submarine hydrothermal mineral deposits and mineralized geobiology systems in emergent volcanoes – the example of the Milos natural paleogeothermal laboratory, SEG student chapter of NKUA, Μήλος, 18-23 Απριλίου 2017.

Ανακοινώσεις σε επιστημονικά συνέδρια που προέκυψαν από την παρούσα εργασία

Ιούνιος 2022 K. Kiskira, I. Lourentzatos, Th. Lympelopoulou, L.A. Tsakanika, Ch. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, K.M. Ochsenkühn, G. Lyberatos and M. Ochsenkühn-Petropoulou, “Biorecovery of Scandium from bauxite residue”, 9th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Corfu, 15-18 June 2022.

Ιούνιος 2022 I. Λουρεντζάτος, Κ. Κισκήρα, Θ. Λυμπεροπούλου, Λ. Α. Τσακανίκα, Κ. Παπαδοπούλου, Χ. Παυλόπουλος, Κ. Μ. Όξενκιουν, Γ. Λυμπεράτος, Η. Χατζηθεοδωρίδης και Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Βιοεκχύλιση Σκανδίου από Βιομηχανικό Παραπροϊόν Επεξεργασίας Βωξίτη”, 13^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2-4 Ιουνίου 2022.