

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ

Υλοποιώντας ένα διφασικό βιοαντιδραστήρα για την απομάκρυνση Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα.

Γεώργιος-Μάριος Λύτρας

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ: Διφασική βιοτεχνολογική απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Γ. Λυμπεράτος Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ε. Γρηγοροπούλου Καθηγήτρια Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Δ. Κέκος Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Ημερομηνία Εναρξης: 11.04.2013

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο έχει πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Ορισμένες από τις βιομηχανικές εφαρμογές του χρωμίου περιλαμβάνουν την παραγωγή ανοξειδοτου χάλυβα και άλλων κραμάτων, την χρήση του σε επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση (anti-corrosion and conversion coatings), τη χρήση του ως χρωστικής στη φωτογραφία και ως βαφής στα υφάσματα, τη χρήση του σε βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων και τέλος τη χρήση του σε συντηρητικά ξύλου.

Μία από τις συνέπειες της εκτεταμένης βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου περιλαμβάνει την παραγωγή αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση χρωμίου. Το χρώμιο έχει αριθμούς οξειδωσης από -2 έως +6. Στο περιβάλλον, το χρώμιο απαντάται μόνο σε δυο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις, την τρισθενή [Cr(III)] και την εξασθενή μορφή [Cr(VI)]. Το πρώτο έχει κυρίως τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων του χρωμίου, ενώ το δεύτερο εμφανίζεται με τη μορφή χρωμικών αλάτων.

Το Cr(III) είναι βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί το μηχανισμό παραγωγής της ινσουλίνης βοηθώντας έτσι στο μεταβολισμό της γλυκόζης. Σε αντίθεση όμως με το Cr(III), το Cr(VI) έχει αποδεδειγμένη καρκινογόνο

δράση μέσω της εισπνοής, ενώ πρόσφατες μελέτες ενισχύουν την άποψη της καρκινογόνου δράσης και διαμέσου της κατάποσης. Η εισπνοή ουσιών με υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να προκαλέσει διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονία, φλεγμονή του λάρυγγα και του ήπατος. Επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει αλλεργίες, δερματίτιδες ακόμη και νέκρωση του δέρματος και απόπτωση .

Λόγω των συνεπειών του Cr(VI) για την ανθρώπινη υγεία, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και τα όρια απόρριψής του στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία η ανώτατη μέση ημερήσια συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα απορριπτόμενα βιομηχανικά απόβλητα θα πρέπει να κυμαίνεται από 1,2- 3 mg/L. Για το πόσιμο νερό η μέγιστη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έχει οριστεί στα 0,05 mg/L.

Βιβλιογραφικά, η απομάκρυνση του Cr(VI) γίνεται είτε μέσω δράσης μικροοργανισμών (αναγωγή, βιοσυσσώρευση) είτε μέσω συμβατικών μεθόδων (ιοντοανταλλαγή, χημική αναγωγή, προσρόφηση). Σε αυτές τις συγκεντρώσεις είναι αδύνατη η βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) λόγω τοξικότητάς του για τους μικροοργανισμούς ενώ οι συμβατικές μέθοδοι κρίνονται αντιοικονομικές. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιχειρείται η απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) (της τάξεως των 1000 ppm) από συνθετικά απόβλητα μέσω της λειτουργίας βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μέσω αντιδραστήρα δύο φάσεων δείχνει πολλά υποσχόμενη, καθώς δύναται να μειωθεί η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου για τους μικροοργανισμούς, λόγω συσσώρευσής του στην μία φάση και της αργής αποδέσμευσης του στην υδατική φάση, επιτρέποντας τη βιολογική αναγωγή υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI).

Στο πρώτο αυτό έτος του διδακτορικού, στόχος μας ήταν ο σχεδιασμός και η υλοποίηση ενός πειραματικού αντιδραστήρα δύο φάσεων που θα αποτελείται από μία οργανική φάση στην οποία θα συσσωρευτεί αρχικά το μεγαλύτερο ποσοστό Cr(VI) και μία υδατική φάση στην οποία θα βρίσκονται οι μικροοργανισμοί εκτεθειμένοι σε συγκέντρωση Cr(VI) η οποία δεν θα είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς. Καθώς οι μικροοργανισμοί θα απομακρύνουν το Cr(VI) από την υδατική φάση μέσω της βιολογικής τους δράσης, το Cr(VI) θα περνά από την οργανική στην υδατική φάση λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επομένως, επιχειρήθηκε η εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού μικροοργανισμών-οργανικής φάσης για την επίτευξη του στόχου μας.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα έλεγχου βιολογικής αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III). Εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου με τη χρήση βιομάζας από μικτές καλλιέργειες τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. Οι μικτές καλλιέργειες προήλθαν είτε από περιοχές με υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) είτε από μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών επιλέχθηκε η χρήση αναερόβιας ιλύος από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης και η διατήρηση αναερόβιων συνθηκών ως η βέλτιστη επιλογή.

Προκειμένου να εμπλουτιστεί η μικροβιακή καλλιέργεια με μικροοργανισμούς που οδηγούν σε απομάκρυνση του Cr(VI) υπό αναερόβιες συνθήκες, κατασκευάστηκε ένας πειραματικός βιοαντιδραστήρας που λειτούργησε σε μεσοφιλικές συνθήκες. Η κατάσταση του βιοαντιδραστήρα ελεγχόταν καθημερινά με

μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου, του pH και των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών του αντιδραστήρα. Ελέγχθηκαν οι ρυθμοί αναγωγής του Cr(VI) για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα έλεγχου μεταφοράς ιόντων Cr(VI) μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και οργανικών διαλυτών. Ελέγχθηκαν συνολικά πέντε διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες (Εξάνιο, Επτάνιο, Κηροζίνη, Χλωροφόρμιο και Αιθυλοξικός Εστέρας) σε συνδυασμό με τρεις διαφορετικούς συμπλοκοποιητές [Aliquat 336 (*N*-Methyl-*N,N*-dioctyloctan-1-ammoniumchloride), TBP (tributylphosphate) και TOPO (Tri-*N*-octylphosphineoxide). Η χρήση συμπλοκοποιητή ήταν απαραίτητη καθώς δεν είναι δυνατή η αυθόρμητη μεταφορά του Cr(VI) από την υδατική στην οργανική φάση. Η χρήση των συμπλοκοποιητών TBP και TOPO σε συνδυασμό με τους ανωτέρω οργανικούς διαλύτες δεν έδωσε τα επιθυμητά αποτελέσματα όσο αφορά την μεταφορά των χρωμικών ιόντων σε pH 6-7 που είναι τα ιδανικά pH για την πραγματοποίηση βιολογικής αναγωγής. Αντίθετα, η χρήση του Aliquat 336 σε συνδυασμό με κάθε ένα από τους οργανικούς διαλύτες έδωσε ποσοστά απομάκρυνσης της τάξης του 97%-99% στο ζητούμενο εύρος pH. Η χρήση του εξανίου, του επτανίου και της κηροζίνης οδήγησε στη δημιουργία μεσόφασης.

Προκειμένου να λυθεί το θέμα της μεσόφασης στο σύστημα κηροζίνης και Aliquat 336 χρησιμοποιήθηκε και 1-Εξανόλη ως σταθεροποιητής. Με το σύστημα κηροζίνης, Aliquat 336 και 1-Εξανόλη παρατηρήθηκαν ποσοστό απομάκρυνσης 94% σε pH ίσο με 7 και μάλιστα η μεταφορά των χρωμικών ιόντων από την υδατική στην οργανική φάση πραγματοποιούνταν ακαριαία.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της τοξικότητας για την αναερόβια λάσπη καθενός από τους οργανικούς διαλύτες. Μόνο η κηροζίνη και το επτάνιο δεν εμφάνισαν τοξικότητα, ενώ οι υπόλοιποι οργανικοί διαλύτες ήταν άκρως τοξικοί (100% θνησιμότητα).

Επιχειρώντας την υλοποίηση του διφασικού βιοαντιδραστήρα με την ανάμειξη της υδατικής φάσης των μικροοργανισμών με την ανωτέρω οργανική φάση, προκειμένου να ελέγξουμε τη λειτουργία του διφασικού βιοαντιδραστήρα, παρατηρήθηκε απροσδόκητα τοξικότητα, η οποία μετά από έλεγχο αποδόθηκε στον συμπλοκοποιητή Aliquat 336. Το εύρημα αυτό μας προξένησε ιδιαίτερη εντύπωση μια και η συγκεκριμένη ουσία έχει προταθεί βιβλιογραφικά για χρήση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από το νερό! Σε αυτή τη φάση εξετάζονται εναλλακτικές φάσεις αποτελεσματικής αντιστρεπτής δέσμευσης του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες να παρουσιάζουν απουσία τοξικότητας.