

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ  
ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ**

υπό

**ΙΩΑΝΝΗ ΤΑΜΠΑΚΗ**

Επιβλέπων Καθηγητής: **ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ**, Καθηγητής

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Διπλώματος Πολιτικού Μηχανικού

2020

© 2020 Ιωάννης Ταμπάκης

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) [Δρ. Θεόδωρος Καρακασίδης](#)  
[Καθηγητής, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

Δεύτερος Εξεταστής [Δρ. Βασίλειος Κανακούδης](#)  
[Καθηγητής, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

Τρίτος Εξεταστής [Δρ. Ευάγγελος Κεραμάρης](#)  
[Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	1
Κεφάλαιο 1. Βαρέα μέταλλα και οι ιδιότητές τους.....	4
1.1 Αρσενικό .....	6
1.2 Κάδμιο.....	7
1.3 Χρώμιο .....	8
1.4 Μόλυβδος.....	8
1.5 Υδράργυρος.....	9
Κεφάλαιο 2. Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης.....	11
2.1 Χημική καθίζηση .....	11
2.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	12
2.2 Ανταλλαγή ιόντων.....	13
2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	15
2.3 Προσρόφηση .....	16
2.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	23
2.4 Τεχνολογία διήθησης μεμβράνης.....	24
2.4.1 Υπερδιήθηση.....	26
2.4.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	29
2.4.2 Νανοδιήθηση .....	33
2.4.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	34
2.4.3 Αντίστροφη όσμωση.....	34
2.4.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	36
2.4.4 Εμπρόσθια φυσική όσμωση.....	37
2.4.4.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	41
2.4.5 Μικροδιήθηση.....	42
2.4.5.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	46
2.4.6 Ηλεκτροδιάλυση .....	46

2.4.6.1	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .....	49
Κεφάλαιο 3.	Προηγμένες μέθοδοι απομάκρυνσης .....	51
3.1	Σύγχρονες μέθοδοι προσρόφησης βαρέων μετάλλων.....	52
3.1.1	Βιοπροσρόφηση (βιοσυσσωμάτωση) με άλγη (phycoremediation) .....	52
3.1.1.1	Κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας.....	54
3.1.1.2	Πρόσφατες έρευνες .....	57
3.1.2	Προσρόφηση σε νανοσωματίδια με έμφαση στα μαγνητικά νανοσωματίδια και τα MXenes .....	61
3.1.2.1	Κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας.....	62
3.1.2.2	Πρόσφατες μελέτες.....	66
3.2	Φωτοκατάλυση.....	71
Κεφάλαιο 4.	Σύγκριση μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων .....	74
Κεφάλαιο 5.	Συμπεράσματα .....	98
Βιβλιογραφία .....		101

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία εντοπίζονται και αναλύονται οι μέχρι σήμερα μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιείται οι μέθοδοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες: I) τις συμβατικές μεθόδους και II) τις προηγμένες μεθόδους. Από αυτές η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση και η διήθηση μεμβράνης είναι από τα πιο συχνά μελετημένα συστήματα. Η πρώτη μέθοδος παρουσιάζει εξαιρετική αξιοπιστία ως διαδικασία, σταθερότητα και χημική ασφάλεια. Το μειονεκτήματά της είναι το υψηλό κόστος της μεμβράνης, η ρύπανση και η αναγέννηση της ρητίνης. Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από χαμηλού κόστους προσροφητικά προϊόντα αναγνωρίζονται ως μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για τα βαρέα μέταλλα χαμηλής συγκέντρωσης, αλλά δημιουργείται πρόβλημα με τη διάθεση της λυματολάσπης. Η τεχνολογία διήθησης μεμβράνης μπορεί να αφαιρέσει τα ιόντα βαρέων μετάλλων με υψηλότερη αποδοτικότητα από τις άλλες μεθόδους, αλλά είναι υψηλότερου κόστους και απαιτεί χαμηλή ταχύτητα ροής λυμάτων. Επιπλέον η διαδικασία διήθησης παράγει λιγότερα στερεά απόβλητα και καταναλώνει λιγότερα χημικά. Συμπερασματικά, η επιλογή της μεθόδου για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση μετάλλων, την επένδυση κεφαλαίου, το επιχειρησιακό κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Όσον αφορά στις προηγμένες μεθόδους αυτές βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο, αλλά παρουσιάζουν παρόμοια αποτελεσματικότητα με αυτή των προηγμένων μεθόδων.

## **Abstract**

The present work identifies and analyzes the current methods for the removal of heavy metals from sewage. On the basis of the literature review the methods can be categorized into two major categories: I) conventional methods and II) advanced methods. Among these, ion exchange, adsorption and membrane filtration are among the most frequently studied systems. The first method has excellent reliability as a process, stability and chemical safety. Its disadvantages are the high cost of the membrane, the pollution and regeneration of the resin. Adsorption of heavy metals by low-cost adsorbents is recognized as an effective and of low cost method for low-concentration heavy metals, but there is a problem with the disposal of sludge. Membrane filtration technology can remove heavy metal ions more efficiently than other methods, but it is of higher cost and requires a low sewage flow rate. In addition, the filtration process produces less solid waste and consumes less chemicals. In conclusion, the choice of method for removing heavy metals from sewage depends on the initial metal concentration, capital investment, operational costs and environmental impact. As far as advanced methods are concerned, they are still at an early stage, but they are similar in efficiency to those of advanced methods.

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1. Συμβατική διαδικασία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα, με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης [30].	12
Εικόνα 2.2. Ανιονικές και κατιονικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων [33].	13
Εικόνα 2.3. Παράδειγμα μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων [33].	14
Εικόνα 2.4. Προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε προσροφητικό υλικό γραφενίου [35].	16
Εικόνα 2.5. Ανάπτυξη κορμού υδρογέλης μέσα σε υδατικό διάλυμα [70].	23
Εικόνα 2.6. Γραφική απεικόνιση διαχωρισμού λυμάτων με διήθηση σε μεμβράνη [73].	25
Εικόνα 2.7. Μεγέθη σωματιδίων, που μπορεί να αναλύσει η εκάστοτε μεμβράνη [73].	26
Εικόνα 2.8. Τροποποίηση νανο-μεμβράνης με χιτοσάνη και υδατάνθρακες για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε λύματα με υψηλή συγκέντρωση αλάτων [80].	28
Εικόνα 2.9. Μεμβράνη νανοδιήθησης διασταυρούμενης ροής [86].	33
Εικόνα 2.10. Διαδικασία φυσικής όσμωσης [91].	35
Εικόνα 2.11. Διαδικασία αντίστροφης όσμωσης [91].	36
Εικόνα 2.12. Βασική αρχή λειτουργίας εμπρόσθιας όσμωσης [98].	38
Εικόνα 2.13. Σχηματική απεικόνιση της εσωτερικής και εξωτερικής πόλωσης λόγω συγκέντρωσης στην εμπρόσθια όσμωση [106].	41
Εικόνα 2.14. Εμπορικό σύστημα μικροδιήθησης με διασταυρούμενη ροή για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων [109].	43
Εικόνα 2.15. Αρχή λειτουργίας μεθόδου ηλεκτροδιάλυσης [32].	47
Εικόνα 2.16. Προτεινόμενο σύστημα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρεύματα ορυχείου χαλκού [110].	48
Εικόνα 2.17. Προτεινόμενο σύστημα ηλεκτροδιάλυσης για απομάκρυνση αρσενικού από υγρό ρεύμα μεταλλείων βολφραμίου [111].	49
Εικόνα 3.1. Κυτταρικός μηχανισμός προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων (α) μέσα στο κύτταρο και (β) στην κυτταρική επιφάνεια.	55
Εικόνα 3.2. Βασική αρχή ιοντοανταλλαγής μέσω αλγών [125].	57
Εικόνα 3.3. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από λύματα, με τη βοήθεια αλγών [127].	58
Εικόνα 3.4 Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (βιοπροσρόφηση, άλγη, βαρέα μέταλλα).	60



Εικόνα 3.5. Είδη νανοσωματιδίων [143].	61
Εικόνα 3.6. Δομή MXenes [148].	62
Εικόνα 3.7. Μηχανισμός προσρόφησης μολύβδου σε MEXene [158].	65
Εικόνα 3.8. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (Μαγνητίτης Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , βαρέα μέταλλα)	70
Εικόνα 3.9. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (Νανοσωματίδια, βαρέα μέταλλα)	70
Εικόνα 3.10. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (MXenes).	71
Εικόνα 3.11. Βασική αρχή φωτοκατάλυσης [173].	72
Εικόνα 3.12. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (φωτοκατάλυση, βαρέα μέταλλα)	74
Εικόνα 4.1. Παρόν σύστημα που χρησιμοποιείται σε ορυχεία της Αυστραλίας [175].	77
Εικόνα 4.2. Απομάκρυνση EDTA με αντίδραση Fenton [195].	85

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1. Σύγκριση βαρέων μετάλλων, πηγές ανθρωπογενούς προέλευσης, μέγιστη ανεκτή πρόληψη και συμπτώματα και ασθένειες [2].	4
Πίνακας 4.1. Συνοπτική σύγκριση συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.	74
Πίνακας 4.2. Σύγκριση των χαρακτηριστικών των μεθόδων διήθησης μεμβράνης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα.	81
Πίνακας 4.3. Συνολικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης.	83
Πίνακας 4.4. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο επίπλευσης ιόντων.	86
Πίνακας 4.5. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο ιοντοανταλλαγής.	88
Πίνακας 4.6. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο πήξης/κροκίδωσης.	90
Πίνακας 4.7. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης.	91
Πίνακας 4.8. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της υπερδιήθησης.	92
Πίνακας 4.9. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της νανοδιήθησης.	94
Πίνακας 4.10. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της προσρόφησης.	96

## Ευχαριστίες

Θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγητή κ Θεόδωρο Καρακασίδη, για την καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και για το άνετο και ευχάριστο κλίμα που είχαν οι συζητήσεις μας. Οφείλω επίσης ευχαριστίες και στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Βασίλειο Κανακούδη, και κ. Ευάγγελο Κεραμάρη για τις υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ τους καλούς φίλους που με συνόδευσαν στην διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Ταμπάκη Δημήτρη και Δαγαλάκη Βαρβάρα για όσα μου προσέφεραν μέχρι σε αυτήν την ηλικία της ζωής μου, για την στήριξη τους, μα πάνω απ' όλα που μου έδειξαν το ήθος και την συμπεριφορά ενός έντιμου και καλού ανθρώπου.

Ταμπάκης Ιωάννης.

## Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από λύματα. Με βάση την παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση οι μέθοδοι χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις συμβατικές και τις προηγμένες μεθόδους απομάκρυνσης.

Αρχικά, λοιπόν, στο πρώτο Κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στα είδη των βαρέων μετάλλων και στις ιδιότητές τους. Επιπλέον πραγματοποιείται σύντομη αναφορά στις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στον υδροφόρο ορίζοντα, στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Οι κύριες πηγές βαρέων μετάλλων στο νερό είναι δυο: 1) φυσικές και 2) ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν ηφαιστειακές δραστηριότητες, διάβρωση του εδάφους, δραστηριότητες ζωντανών οργανισμών και ανωμαλίες των πετρωμάτων και ορυκτών πόρων. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν χώρους υγειονομικής ταφής, καύση καυσίμων, οδοστρώματα, αποχετεύσεις, γεωργικές δραστηριότητες, μεταλλεία και βιομηχανικούς ρύπους. Τα βάρεια μέταλλα ταξινομούνται ως τοξικά και καρκινογόνα, είναι ικανά να συσσωρεύονται στους ιστούς και να προκαλούν ασθένειες και διαταραχές.

Στη συνέχεια στο Κεφάλαιο 2 αναλύονται οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων: χημική καθίζηση, προσρόφηση, διήθηση μεμβράνης, ανταλλαγή ιόντων.

Η χημική καθίζηση είναι μία από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες και συμβατικές διαδικασίες στη βιομηχανία. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί χημικούς παράγοντες για τη μετατροπή των ιόντων μετάλλων σε αδιάλυτα ιζήματα υδροξειδίου, θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού.

Η ανταλλαγή ιόντων περιλαμβάνει μια ουσία ανταλλαγής ιόντων η οποία είναι ένα στερεό (κυρίως πολυμερές υλικό), με την ιδιότητα να παραμένει αδιάλυτη στο νερό και ικανή να ανταλλάσσει κατιόντα ή ανιόντα με τα περιβάλλοντα υλικά του.

Πρόσφατα, η προσρόφηση έχει καταστεί μία από τις εναλλακτικές τεχνικές επεξεργασίας των λυμάτων που εμπεριέχουν βάρεια μέταλλα. Η προσρόφηση είναι

ουσιαστικά μια διαδικασία μεταφοράς ιόντων από το νερό στο στερεό, δηλαδή από τη φάση του διαλύματος στη στερεά φάση. Δηλαδή περιλαμβάνει αντιδράσεις προσρόφησης και καθίζησης, όπου μέσω της μεταφοράς μάζας μια ουσία μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια ενός στερεού και συνδέεται με αυτήν με φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις.

Οι τεχνολογίες διήθησης μεμβράνης έλαβαν μεγάλη προσοχή λόγω της μεγάλης αποτελεσματικότητάς τους στην απομάκρυνση των ανόργανων ενώσεων από λύματα. Αυτές συνήθως παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, είναι εύκολες σε λειτουργία και εξοικονομούν χώρο.

Η αρχή λειτουργίας της μεμβράνης είναι η εξής: Μια μεμβράνη δρα ως ένα ‘φράγμα’ που εμποδίζει τη διέλευση ορισμένων συστατικών, επιτρέποντας παράλληλα τη διέλευση άλλων συστατικών. Η απόδοση μιας μεμβράνης καθορίζεται συνήθως από την επιλεκτικότητα και το ρυθμό ροής. Η ροή ορίζεται ως η ογκομετρική ροή του υγρού μέσω της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου [71]. Ως επιλεκτικότητα αναφέρεται η ιδιότητα της μεμβράνης να συγκρατεί μια συγκεκριμένη ουσία.

Στη συνέχεια στο Κεφάλαιο 3 γίνεται ανάλυση των προηγμένων μεθόδων, εκ των οποίων η μια είναι η προσρόφηση με καινοτόμα υλικά, όπως βιομάζα, ενεργός άνθρακας από βιομάζα και η άλλη είναι η φωτοκατάλυση. Για παράδειγμα, τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μικροάλγης είναι η ταχεία ικανότητα απορρόφησης μετάλλων, μειωμένος χρόνος επεξεργασίας, πιο ενεργειακά αποδοτική διεργασία, φιλική προς το περιβάλλον, με δυνατότητα ανακύκλωσης, οικονομική, εξαιρετικά αποτελεσματική. Εκτός από τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων, οι μικροάλγεις προσφέρουν και τη δυνατότητα εύκολης ανάκτησης βαρέων μετάλλων με μερικές απλές φυσικές και χημικές μεθόδους εκρόφησης.

Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης, μέχρι σήμερα το κύριο εμπόδιο για την εμπορική εφαρμογή των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα έγκειται στον αποτελεσματικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Η κλιμάκωση ενός χημικού αντιδραστήρα είναι πολύ ευκολότερη από εκείνη ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, όπου πρέπει να εξεταστούν διάφορες επιπρόσθετες δυσκολίες

κλιμάκωσης, όπως πρότυπο ροής, φωτισμός καταλύτη, κινητική αντίδρασης, επαφή καταλύτη, ανάμιξη και μεταφορά μάζας.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται σύγκριση των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί στα προηγούμενα Κεφάλαια με έμφαση σε πραγματικές διεργασίες και κυρίως στην εξέλιξη των συμβατικών τεχνολογιών, καθώς αυτές είναι οι κυριότερες που είναι διαθέσιμες στην αγορά και έχουν δοκιμαστεί σε πραγματικά λύματα. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 καταγράφονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Από την παρούσα βιβλιογραφική έρευνα είναι προφανές ότι η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση και η διήθηση μεμβράνης είναι από τα πιο συχνά μελετημένα συστήματα.

## Κεφάλαιο 1. Βαρέα μέταλλα και οι ιδιότητές τους

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια ομάδα ιχνοστοιχείων που περιλαμβάνουν μέταλλα και μεταλλοειδή, όπως αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκό, σίδηρο, μόλυβδο, μαγγάνιο, υδράργυρο, νικέλιο, κασσίτερο και ψευδάργυρο. Αυτά έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα άνω των  $4 \times 10^6$  mg/L [1].

Σήμερα είναι γνωστό ότι τα μεταλλικά ιόντα μολύνουν το έδαφος, την ατμόσφαιρα και τα υδροφόρα συστήματα και μπορεί να είναι δηλητηριώδη ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Οι κύριες πηγές βαρέων μετάλλων στο νερό είναι δυο: 1) φυσικές και 2) ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν ηφαιστειακές δραστηριότητες, διάβρωση του εδάφους, δραστηριότητες ζωντανών οργανισμών και ανωμαλίες των πετρωμάτων και ορυκτών πόρων. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν χώρους υγειονομικής ταφής, καύση καυσίμων, οδοστρώματα, αποχετεύσεις, γεωργικές δραστηριότητες, μεταλλεία και βιομηχανικούς ρύπους.

Τα βαρέα μέταλλα ταξινομούνται ως τοξικά και καρκινογόνα, είναι ικανά να συσσωρεύονται στους ιστούς προκαλώντας ασθένειες και διαταραχές. Στον Πίνακα 1.1 καταγράφονται τα βαρέα μέταλλα με τα ασφαλή όρια αυτών όπως έχουν δοθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization).

**Πίνακας 1.1. Σύγκριση βαρέων μετάλλων, πηγές ανθρωπογενούς προέλευσης, μέγιστη ανεκτή πρόληψη και συμπτώματα και ασθένειες [2].**

Είδος βαρέως μετάλλου	Ανθρωπογενής πηγή	Μέγιστη ανεκτή πρόληψη (mg/L)	Συμπτώματα και ασθένειες
As	Παρασιτοκτόνα, βιοσπορίδια, διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων, δραστηριότητες εξόρυξης, πρόσθετες ύλες ζωοτροφών, εντομοκτόνα, κεραμικά, κτηνιατρική, μεταλλουργία, ζιζανιοκτόνα, ηλεκτρονικά εξαρτήματα, ηλεκτρική παραγωγή, προϊόντα μαυρίσματος και υφάσματα	0,010	Αρσενία, καρκίνους της ουροδόχου κύστης, δέρμα, πνεύμονες και νεφρά
Cd	Διυλιστήρια πετρελαίου, ηλεκτρολυτικές και κραματοποιητικές	0,003	Εμφύσημα, υπέρταση, νεφροπάθεια, σακχαρώδης

	βιομηχανίες, μπαταρίες νικελίου-καδμίου, καύση άνθρακα, πλαστικοί σταθεροποιητές		διαβήτης, σκελετικές δυσπλασίες
Cr	Χρωστικές ουσίες, χημικές ουσίες, ηλεκτρολυτικές επιφάνειες, δραστηριότητες ακτογραμμής, κατεργασία ξύλου, αποθήκευση δεδομένων, υφαντουργία και δερμάτινα είδη, μεταλλουργία	0,05	Αλλεργικές αντιδράσεις, δερματικό εξάνθημα, ερεθισμοί της μύτης, ρινορραγία, έλκος, αποδυνάμωση του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλοίωση γενετικού υλικού, βλάβη στα νεφρά και στο ήπαρ, καρκίνο
Co	Προετοιμασία ημιαγωγών, πυρηνικών φαρμάκων, σμάλτου και βαφής σε γυαλί, τροχούς λειάνσης, πορσελάνη, υδρομετρητές, ηλεκτρολυτική επίστρωση, αεροδιαστημικά υλικά, μπαταρίες ιόντων λιθίου	0,002	Παράλυση, διάρροια, ερεθισμός των πνευμόνων, ελαττώματα των οστών, χαμηλή αρτηριακή πίεση, γενετικές μεταβολές στα κύτταρα
Cu	Ορυχεία, χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα, μαγειρικά σκεύη, κατασκευή χαρτιού	1,5	Menkes, Wilson, νόσος του Alzheimer, ασθένειες του Parkinson, βλάβες οφθαλμών και συκωτιού, έμετος, κράμπες, σπασμοί
Fe	Βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα, εξόρυξη, διάβρωση μετάλλων	Δεν υπάρχουν οδηγίες	Αιμοχρωμάτωση, διαταραχές των οφθαλμών, καρκίνο και καρδιακές παθήσεις
Pb	Καύσιμα, κατασκευή ηλεκτρονικών προϊόντων, μεταποίηση μετάλλων, βαφή χρωμάτων, ηλεκτρολυτική επάλειψη, δεψική δερμάτινα και εξόρυξη	0,01	Βλάβη του αναπαραγωγικού συστήματος, βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, ασθένειες του ήπατος και των νεφρών
Hg	Διαδικασίες εξόρυξης, βυρσοδεψία, οδοντιατρική πλήρωση, συγκολλητικά, λάμπες υδρατμών, εγκαταστάσεις επικάλυψης μετάλλων, συσσωμάτωση, καταλύτες, φαρμακευτικά προϊόντα, ανορθωτές, μυκητοκτόνα	0,001	Νεφροί, πνεύμονες και οφθαλμικές παθήσεις, δερματίτιδα του δέρματος, δυσλειτουργία του νευρικού συστήματος
Mn	Διάβρωση σιδηρικών σωλήνων, παραγωγή	0,5	Ληθαργία, τρόμος, ψυχολογικές



	χαλύβων μαγγανίου, κράματα σιδηρομαγγανίου		διαταραχές, αναπνευστικές λοιμώξεις
Ni	Νικέλιο χάλυβα, μη σιδηρούχα κράματα, υπερκράματα, ηλεκτρολυτική επίστρωση, μαγνήτες alnico, νομίσματα, κάψουλες μικροφώνου, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, επιμετάλλωση σε είδη υγιεινής, καταλύτες, οδοντιατρικές και χειρουργικές προσθέσεις	0,02	Αναιμία, διάρροια, εγκεφαλοπάθεια, ηπατίτιδα, βλάβη πνευμόνων και νεφρών, γαστρεντερική δυσφορία, πνευμονική ίνωση, νεφρικό οίδημα, δερματίτιδα του δέρματος, δυσλειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος
Zn	Μπαταρίες, χρωστικές, κράματα Zn, βιομηχανία καουτσούκ, χημική βιομηχανία, χρώματα, δοχεία, αντιδιαβρωτική επίστρωση	3,0	Κατάθλιψη, λήθαργος, αναπνευστική ανικανότητα, απώλεια όρεξης, διάρροια, πονοκεφάλους

Στις επόμενες υποενότητες αναφέρονται επιγραμματικά τα βαρέα μέταλλα και παραδείγματα τοξικότητας τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για απομάκρυνση αυτών.

## 1.1 Αρσενικό

Το αρσενικό είναι ένα πανταχού παρόν στοιχείο που ανιχνεύεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σχεδόν σε όλες τις περιβαλλοντικές ‘μήτρες’ [3]. Οι κύριες ανόργανες μορφές αρσενικού περιλαμβάνουν την τρισθενή αρσενίτη και το πεντασθενές αρσενικό. Οι οργανικές μορφές αυτού είναι οι μεθυλιωμένοι μεταβολίτες - μονομεθυλοσαρβονικό οξύ, διμεθυλαρσινικό οξύ και τριμεθυλαρσινοξείδιο [4].

Η περιβαλλοντική ρύπανση από το αρσενικό οφείλεται σε φυσικά φαινόμενα όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους αλλά και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες [5]. Εκτιμάται ότι σε ολόκληρο τον κόσμο πολλά εκατομμύρια άνθρωποι εκτίθενται σε αρσενικό, ειδικά σε χώρες όπως το Μπαγκλαντές, η Ινδία, η Χιλή, η Ουρουγουάη, το Μεξικό, η Ταϊβάν, όπου τα υπόγεια ύδατα μολύνονται με υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού [6, 7].

Η έκθεση σε αρσενικό μπορεί να γίνει μέσω της στοματικής οδού (κατάποση), της εισπνοής, της δερματικής επαφής και της παρεντερικής οδού σε κάποιο βαθμό [8]. Για τα περισσότερα άτομα η διατροφή είναι η μεγαλύτερη πηγή πρόσληψης, με μέση πρόσληψη περίπου 50  $\mu\text{g}$  ημερησίως. Η πρόσληψη από τον αέρα, το νερό και το έδαφος είναι συνήθως αρκετά μικρότερη, αλλά η έκθεση σε αυτά τα μέσα μπορεί να καταστεί πολύ πιο σημαντική. Χαρακτηριστικό είναι ότι πολλές επιδημιολογικές μελέτες έχουν αναφέρει μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ έκθεσης σε αρσενικό και αυξημένων κινδύνων καρκινογόνων και συστηματικών επιδράσεων στην υγεία.

## 1.2 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι βαρύ μέταλλο ευρέως κατανεμημένο στον φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση περίπου 0,1  $\text{mg/kg}$ . Το υψηλότερο επίπεδο ενώσεων καδμίου στο περιβάλλον συσσωρεύεται σε ιζηματογενή πετρώματα με τα θαλάσσια φωσφορικά άλατα να περιέχουν περίπου 15  $\text{mg}$  καδμίου/ $\text{kg}$  [9].

Οι κυριότερες βιομηχανικές εφαρμογές του καδμίου περιλαμβάνουν την παραγωγή κραμάτων, χρωμάτων και μπαταριών [10]. Παρόλο που η χρήση καδμίου στις μπαταρίες έχει δείξει σημαντική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια, η εμπορική χρήση του έχει μειωθεί μόνο στις ανεπτυγμένες χώρες λόγω των περιβαλλοντικών ανησυχιών [11].

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κύριες οδοί έκθεσης στο κάδμιο είναι μέσω εισπνοής ή καπνού τσιγάρων και τροφίμων. Η απορρόφηση μέσω του δέρματος είναι σπάνια. Η έκθεση του ανθρώπου στο κάδμιο είναι δυνατή μέσω πολλών πηγών, όπως η απασχόληση στις βιομηχανίες μετάλλων, η κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων, το κάπνισμα και η εργασία σε χώρους εργασίας που έχουν μολυνθεί από κάδμιο, με το κάπνισμα να αποτελεί μείζονα παράγοντα [12].

Αξίζει να αναφερθεί ότι μία σημαντική διαδρομή διανομής καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι το κυκλοφορικό σύστημα ενώ τα αιμοφόρα αγγεία θεωρούνται τα κύρια όργανα καταπόνησης λόγω της τοξικότητας του καδμίου. Η χρόνια έκθεση σε σωματίδια καδμίου σχετίζεται γενικά με μεταβολές της πνευμονικής λειτουργίας και ασθενειών του θώρακα [13].

### 1.3 Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα φυσικό στοιχείο που απαντάται στο φλοιό της γης, με καταστάσεις οξείδωσης (καταστάσεων σθένους) που κυμαίνονται από χρώμιο (II) σε χρώμιο (VI) [14]. Οι ενώσεις χρωμίου είναι σταθερές στη μορφή τρισθενούς [Cr (III)] και εμφανίζονται στη φύση σε αυτή τη κατάσταση σε μεταλλεύματα, όπως τον σιδηροχρωμίτη [15]. Η εξασθενής μορφή [Cr (VI)] είναι η δεύτερη πιο σταθερή κατάσταση αυτού, ενώ το στοιχειακό χρώμιο [Cr (0)] δεν απαντάται φυσικά.

Το χρώμιο εισέρχεται στο περιβάλλον (αέρας, νερό και έδαφος) από μια μεγάλη ποικιλία φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, με τη μεγαλύτερη έκλυση να προέρχεται από βιομηχανικές μονάδες. Οι βιομηχανίες με τη μεγαλύτερη απελευθέρωση χρωμίου περιλαμβάνουν την επεξεργασία μετάλλων, τις εγκαταστάσεις βυρσοδεψείων, την παραγωγή χρωμάτων, τον ανοξείδωτο χάλυβα, κ.ά.

Το χρώμιο που απελευθερώνεται στο περιβάλλον από την ανθρώπινη δραστηριότητα παρατηρείται κυρίως στη μορφή [Cr (VI)]. Το [Cr (VI)] είναι ένας τοξικός βιομηχανικός ρύπος που ταξινομείται ως καρκινογόνος από αρκετούς ρυθμιστικούς και μη ρυθμιστικούς οργανισμούς [16].

Σημειώνεται ότι επαγγελματική και περιβαλλοντική έκθεση σε ενώσεις που περιέχουν Cr (VI) είναι γνωστό ότι προκαλεί στον άνθρωπο πολυοργανική τοξικότητα όπως νεφρική βλάβη, αλλεργία, άσθμα και καρκίνο της αναπνευστικής οδού [17].

### 1.4 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος υπάρχει σε μικρές ποσότητες στο φλοιό της γης. Αν και ο μόλυβδος εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η χρήση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη και η παραγωγή ενέργειας συμβάλλουν στην απελευθέρωση υψηλών συγκεντρώσεων αυτού. Ο μόλυβδος έχει πολλές διαφορετικές βιομηχανικές, γεωργικές και εγχώριες εφαρμογές και σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή μπαταριών μολύβδου-οξέων, πυρομαχικών, μεταλλικών προϊόντων (συγκολλήσεις και σωλήνες) και συσκευών για την προστασία από ακτίνες X.

Η έκθεση σε μόλυβδο συμβαίνει κυρίως με εισπνοή σωματιδίων σκόνης ή αερολυμάτων που έχουν μολυνθεί με μόλυβδο και κατάποση τροφών, νερού και

χρωμάτων μολυσμένων με μόλυβδο. Οι ενήλικες μέσω πόσιμου νερού μπορεί να απορροφήσουν 35 έως 50% μόλυβδου, ενώ τα παιδιά μπορούν να απορροφήσουν πάνω από 50%. Η απορρόφηση του μόλυβδου επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ηλικία και η φυσιολογική κατάσταση του εκάστοτε ατόμου [18].

Με βάση επιδημιολογικές μελέτες η οξεία έκθεση σε μόλυβδο προκαλεί εγκεφαλική βλάβη, νεφρική βλάβη και γαστρεντερικές παθήσεις. Η χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητα αποτελέσματα στο αίμα, το κεντρικό νευρικό σύστημα, την αρτηριακή πίεση, τα νεφρά και τον μεταβολισμό της βιταμίνης D [19, 20].

## 1.5 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος είναι βαρύ μέταλλο που ανήκει στη σειρά των μεταβατικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Η μοναδικότητά του έγκειται στο γεγονός ότι στη φύση υπάρχει σε τρεις μορφές (στοιχειακή, ανόργανη, οργανική), με την καθεμία να παρουσιάζει το δικό της προφίλ τοξικότητας [21].

Σε θερμοκρασία δωματίου ο στοιχειακός υδράργυρος υπάρχει ως υγρό που έχει υψηλή τάση ατμών και απελευθερώνεται στο περιβάλλον ως ατμός υδραργύρου. Ο υδράργυρος υπάρχει επίσης και ως κατιόν με καταστάσεις οξειδωσης +1 (μερικός) ή +2 (υδράργυρος) [22]. Ο μεθυλυδράργυρος είναι η πιο συχνά συναντώμενη ένωση της οργανικής μορφής που βρίσκεται στο περιβάλλον και σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της μεθυλίωσης ανόργανων μορφών υδραργύρου από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο νερό και στο έδαφος.

Ο υδράργυρος εισέρχεται στο νερό ως μια φυσική διαδικασία απομάκρυνσης του αερίου από το φλοιό της γης. Εισέρχεται επίσης μέσω βιομηχανικής ρύπανσης [23]. Οι άλγεις και τα βακτήρια μεθυλιώνουν τον υδράργυρο και στη συνέχεια ο μεθυλικός υδράργυρος περνάει στην τροφική αλυσίδα, στα οστρακοειδή, ψάρια και τελικά στους ανθρώπους.

Η μόλυνση των υδάτινων συστημάτων αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό ζήτημα και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η ανάπτυξη αποτελεσματικής και κατάλληλης τεχνολογίας για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αυτά. Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί και έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μολυσμένο νερό.

Οι κυριότερες από αυτές περιλαμβάνουν τη χημική κατακρήμνιση [24], ιοντοανταλλαγή [25], την προσρόφηση [26], τη διήθηση μέσω μεμβράνης [27], την αντίστροφη όσμωση [28], τη εκχύλιση διαλυτών, κ.ά. μεθόδους οι οποίες θα αναλυθούν και θα συζητηθούν διεξοδικά στα επόμενα κεφάλαια [29].

Πολλές από τις προαναφερόμενες έχουν υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργικό κόστος. Στα επόμενα Κεφάλαια πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μεθόδους απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα υδάτινα συστήματα. Αρχικά αναφέρονται οι συμβατικές μέθοδοι και στη συνέχεια οι καινοτόμες μέθοδοι απομακρυσμένης.

## Κεφάλαιο 2. Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης

Μέχρι σήμερα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι οι οποίες κατηγοριοποιούνται στις συμβατικές και στις προηγμένες μεθόδους. Οι συμβατικές μέθοδοι περιλαμβάνουν χημική καθίζηση, διήθηση μεμβράνης και ανταλλαγή ιόντων, όπως αναλύονται στις ακόλουθες υποενότητες.

### 2.1 Χημική καθίζηση

Η χημική καθίζηση είναι μία από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες και συμβατικές διαδικασίες στη βιομηχανία. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί χημικούς παράγοντες για τη μετατροπή των ιόντων μετάλλων σε αδιάλυτα ιζήματα υδροξειδίου, θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού [30]:



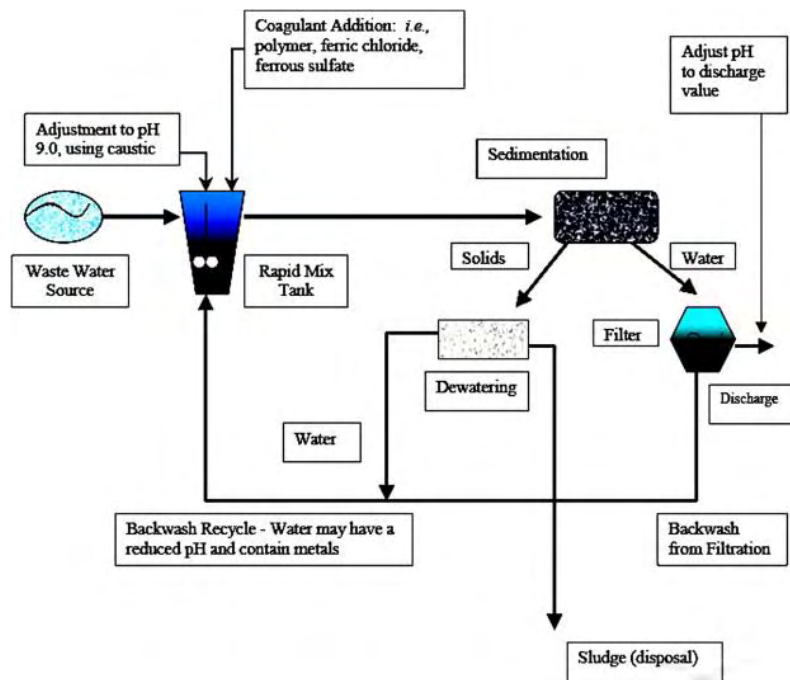
, όπου  $M^{2+}$ : τα μεταλλικά ιόντα των βαρέων μετάλλων,

$OH^{-}$ : η χημική ουσία κατακρήμνισης και

$M(OH)_2$ : το αδιάλυτο υδροξείδιο του μετάλλου

Στη συνέχεια το στερεό ιζήμα ( $M(OH)_2$ ) διαχωρίζεται με τη διαδικασία της διήθησης.

Η ρύθμιση του pH στις συνθήκες (pH 9-11) αποτελεί την κύρια παράμετρο που βελτιώνει σημαντικά την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης (Εικ.2.1).



**Εικόνα 2.1. Συμβατική διαδικασία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα, με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης [30].**

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι παράγοντες καθίζησης που χρησιμοποιούνται είναι το ασβέστιο και ο ασβεστόλιθος [31], κυρίως λόγω της διαθεσιμότητάς τους και του χαμηλού κόστους τους στις περισσότερες Χώρες.

Η καθίζηση της ασβέστου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παιρεταίρω αποτελεσματική επεξεργασία ανόργανων εκροών με συγκέντρωση μετάλλου μεγαλύτερη από 1000 mg/L. Άλλα πλεονεκτήματα της χρήσης της ασβέστου είναι η απλότητα της διαδικασίας, το χαμηλό κόστος εξοπλισμού και η ασφαλής λειτουργία [32]. Στην ακόλουθη υποενότητα αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου της χημικής καθίζησης.

### **2.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα**

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι [24]:

1. Απλή μέθοδος με υψηλό βαθμό επιλεκτικότητας.
2. Οι χημικές ουσίες (για την καθίζηση) είναι σχετικά χαμηλού κόστους

Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτή της μεθόδου είναι:

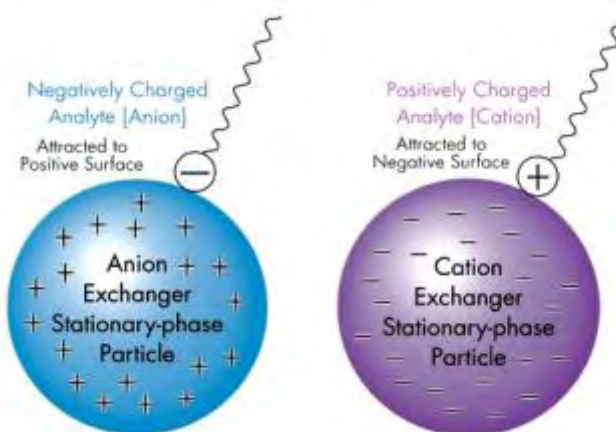
1. Βραδεία κατακρήμνιση και καθίζηση μετάλλων.

2. Απαιτείται για την επεξεργασία μεγάλη ποσότητα χημικών (αρχικών αντιδρώντων).
3. Παραγωγή μεγάλης ποσότητας τοξικής ιλύος.
4. Επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος, χημική σταθεροποίησή της και πρόβλεψη για κατάλληλη απόρριψη.
5. Αναποτελεσματική στην επεξεργασία λυμάτων με μεγάλη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων.

Ωστόσο αυτή η μέθοδος είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος, λόγω της απλότητας της.

## 2.2 Ανταλλαγή ιόντων

Μια ουσία ανταλλαγής ιόντων είναι ένα στερεό (κυρίως πολυμερές υλικό), με την ιδιότητα να παραμένει αδιάλυτο στο νερό και ικανό να ανταλλάσσει είτε κατιόντα είτε ανιόντα με τα περιβάλλοντα υλικά του.



**Εικόνα 2.2. Ανιονικές και κατιονικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων [33].**

Αυτό το πολυμερικό υλικό είναι συνήθως μικρά σφαιρίδια, διαμέτρου 1-2 mm, συνήθως σε λευκό ή κιτρινωπό χρώμα, κατασκευασμένα από υπόστρωμα οργανικού πολυμερούς. Αυτά έχουν πολύ ανεπτυγμένη δομή πόρων στην επιφάνειά τους, στους οποίους παγιδεύονται ή απελευθερώνονται τα ιόντα. Η παγίδευση των ιόντων συμβαίνει μόνο την ίδια στιγμή που συμβαίνει και η απελευθέρωση των άλλων ιόντων. Για αυτό το λόγο η διαδικασία ονομάζεται ανταλλαγή ιόντων [33].

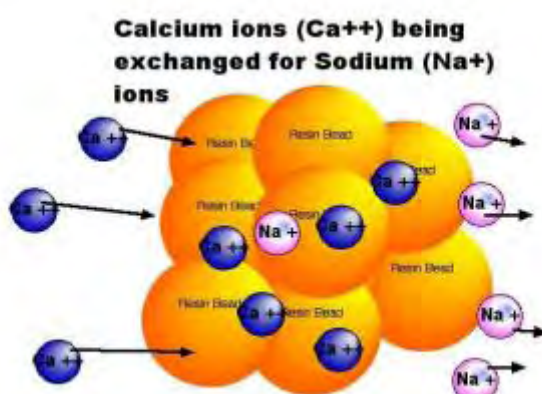
Τα μέσα ανταλλαγής ιόντων εμπεριέχουν πολλές λειτουργικές ομάδες, όπως:



- COOH, το οποίο ασθενώς ιονίζεται σε  $\text{-COO}^-$
- $\text{SO}_3\text{H}$ , το οποίο ιονίζεται ισχυρά σε  $\text{-SO}_3^-$
- $\text{NH}_2$ , που προσελκύει ασθενώς πρωτόνια για να σχηματίσει  $\text{NH}_3^+$
- δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες που προσελκύουν ασθενώς επίσης πρωτόνια
- $\text{NR}_3^+$ , η οποία έχει ισχυρό, μόνιμο φορτίο (R σημαίνει κάποια οργανική ομάδα).

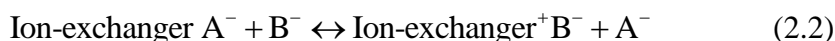
Αυτές οι ομάδες είναι αρκετές για να επιτρέψουν την επιλογή του είδους της ρητίνης, δηλαδή ρητίνη είτε με ασθενές είτε με ισχυρό θετικό ή αρνητικό φορτίο. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενες μήτρες για την ανταλλαγή οργανικών ιόντων είναι οι συνθετικές ρητίνες. Κατά τη διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα η αναστρέψιμη ανταλλαγή ιόντων μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης όπου απελευθερώνεται το  $\text{H}^+$  από τις λειτουργικές ομάδες, έτσι ώστε να επιτραπεί η συμπλοκοποίηση του μετάλλου με την ελεύθερη λειτουργική ομάδα.

Πιο αναλυτικά, η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων είναι αναστρέψιμη, επιλεκτική και περιλαμβάνει στοιχειομετρική ανταλλαγή κινητών ιόντων με παρόμοια φορτία μεταξύ του υλικού ανταλλαγής ιόντων και των εξωτερικών υγρών φάσεων. Κάθε αντίθετο ιόν που απελευθερώνεται από το μέσο ανταλλαγής ιόντων, αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα άλλου ιοντικού είδους (ιόντα βαρέων μετάλλων) του ίδιου φορτίου και σθένους καθώς απαιτείται ηλεκτρο-ουδετερότητα [33].



**Εικόνα 2.3. Παράδειγμα μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων [33].**

Με βάση τη φύση των ιοντικών ειδών που ανταλλάσσονται, η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων είναι είτε ανιονική είτε κατιονική.



Όταν ο ιοντο-εναλλάκτης τοποθετείται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη που περιέχει αντίθετου φορτίου ιόντα τα οποία είναι διαφορετικά από αυτά που δεσμεύονται στον ιοντο-εναλλάκτη, προκαλείται μια μετακίνηση φορτίων. Αυτή η μετακίνηση των πρώτων εξωτερικών ιόντων μέσα στον ιοντο-εναλλάκτη και η δέσμευση των ιόντων και η απελευθέρωση των ιόντων του ιοντο-εναλλάκτη στον περιβάλλοντα χώρο, δημιουργεί μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού (δυναμικό Donnan).

Το δημιουργούμενο δυναμικό του Donnan επιτυγχάνει την ανταλλαγή αντίθετων ιόντων μεταξύ των δύο φάσεων μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία (ισορροπία Donnan), δηλαδή, η ισότητα των ηλεκτροχημικών δυνατοτήτων για κάθε κινητό ιόν μεταξύ των δυο φάσεων [33].

Όσο υψηλότερο είναι το Donnan δυναμικό, τόσο ισχυρότερος είναι ο αποκλεισμός των εξωτερικών ιόντων από τα ιόντα του ιοντο-εναλλάκτη και, από την άλλη πλευρά, τόσο ισχυρότερη είναι η προσέλκυση αντίθετων ιόντων προς τον ιοντο-εναλλάκτη. Στην περίπτωση ενός διαλύματος με υψηλή συγκέντρωση ιόντων βαρέων μετάλλων το δυναμικό του Donnan είναι χαμηλό και συνεπώς η αλληλεπίδραση μεταξύ του κινητού αντίθετου ιόντος και του ιόντος του ιοντο-εναλλάκτη είναι ασθενής, επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά ανταλλαγής ιόντων.

Εκτός από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, το δυναμικό Donnan εξαρτάται από την επιλεκτικότητα και την ικανότητα του μέσου ιοντο-εναλλαγής, το φορτίο των ιόντων και την πίεση [33].

### **2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα**

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου ανταλλαγής ιόντων είναι τα ακόλουθα:

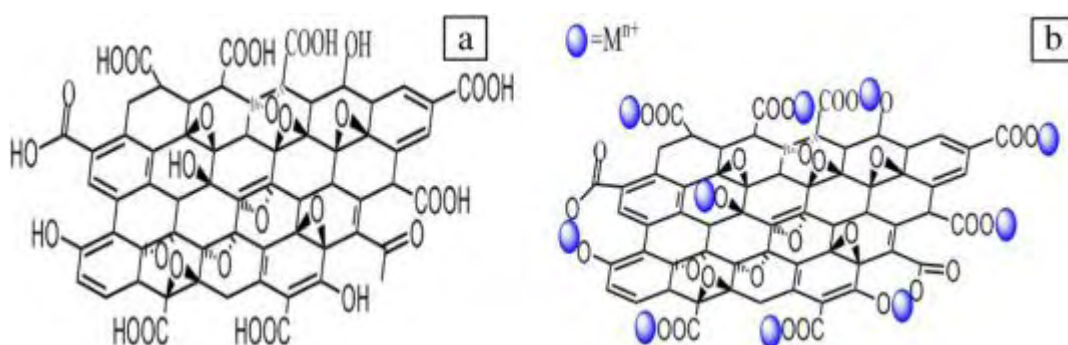
1. Γρήγορη κινητική
2. 'Βολική' διεργασία
3. Οικονομική διαδικασία, καθώς χρησιμοποιεί υλικά χαμηλού κόστους και η ρητίνη μπορεί να παραχθεί εκ νέου

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

1. Ρύπανση των μέσω ανταλλαγής ιόντων από τα μεταλλικά ιόντα των βαρέων μετάλλων.
2. Λειτουργική μόνο για χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.
3. Υψηλή ευαισθησία σε αλλαγές pH.
4. Η παρουσία ελεύθερων οξέων μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλή συγγένεια δέσμευσης.

### 2.3 Προσρόφηση

Πρόσφατα, η προσρόφηση έχει καταστεί μία από τις εναλλακτικές τεχνικές επεξεργασίας των λυμάτων που εμπεριέχουν βαρέα μέταλλα. Η προσρόφηση είναι ουσιαστικά μια διαδικασία μεταφοράς ιόντων από το νερό στο στερεό, δηλαδή από τη φάση του διαλύματος στη στερεά φάση. Δηλαδή περιλαμβάνει αντιδράσεις προσρόφησης και καθίζησης, όπου μέσω της μεταφοράς μάζας μια ουσία μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια ενός στερεού και συνδέεται με αυτήν με φυσικές ή χημικές αλληλεπιδράσεις (Εικ.2.4) [34].



**Εικόνα 2.4. Προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε προσροφητικό υλικό γραφενίου [35].**

Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης: i) η φυσική, επειδή πραγματοποιείται η προσρόφηση αναπτύσσοντας φυσικές δυνάμεις ανάμεσα στο προσροφητικό και στο προσροφημένο υλικό. Σε αυτήν την κατηγορία της προσρόφησης η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου είδους στη διεπαφή οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals. Η φυσική προσρόφηση είναι ασθενής, αναστρέψιμη και η θερμική της επίδραση είναι μικρή (kJ/mol) [36].

ii) η χημική, που προκαλείται από χημικές αντιδράσεις μεταξύ του προσροφητικού μέσου και του προσροφημένου υλικού δημιουργώντας ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς. Η χημική προσρόφηση είναι επιλεκτική, συνήθως μη αναστρέψιμη και η θερμότητα της κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες kJ/mol [36].

Στη διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιούνται υλικά με προσροφητικές ιδιότητες (πολύ πορώδη, μεγάλης επιφάνειας, με πολλές δραστικές λειτουργικές ομάδες) για να παγιδεύουν τα μεταλλικά ιόντα των βαρέων μετάλλων, μέσω φυσικών ή χημικών αλληλεπιδράσεων. Τα προσροφημένα ιόντα διαχωρίζονται αργότερα από το διάλυμα με τη διαδικασία της διήθησης και στη συνέχεια υποβάλλονται σε διαδικασία αναγέννησης [37].

Η προσρόφηση συχνά συνοδεύεται από την αντίστροφη διαδικασία, την εκρόφηση, η οποία είναι η μεταφορά των προσροφημένων ιόντων από την προσροφητική επιφάνεια στο διάλυμα. Ανάλογα με την ποσότητα του προσροφημένου υλικού που εκροφάται υπολογίζεται η αναστρεψιμότητα της προσρόφησης [38].

Γενικά, υπάρχουν τρία βασικά βήματα για την προσρόφηση των ‘ρύπων’ σε στερεό προσροφητικό: (i) η μεταφορά του ρύπου από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, (ii) η προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων, και (iii) η μεταφορά εντός των σωματιδίων του υλικού προσρόφησης.

Η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής και η σχέση κόστους/αποτελεσματικότητας είναι βασικοί παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή του καταλληλότερου προσροφητικού μέσου για την επεξεργασία λυμάτων [24].

Με βάση τη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί ποικίλα μέσα προσρόφησης με στόχο την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Αυτά χωρίζονται κυρίως στις ακόλουθες κατηγορίες:

- 1) **Τροποποιημένα φυσικά υλικά (ζεόλιθοι):** Οι φυσικοί ζεόλιθοι κέντρισαν το ενδιαφέρον για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, κυρίως λόγω της ικανότητάς τους να ανταλλάσσουν ιόντα. Μεταξύ των πιο μελετημένων φυσικών ζεόλιθων, ο κλινοπτιλόλιθος αποδείχθηκε ότι έχει υψηλή εκλεκτικότητα για κάποια ιόντα βαρέων μετάλλων όπως τα Pb (II), Cd (II), Zn (II) και Cu (II) [39-45]. Επίσης, αποδείχθηκε ότι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του κλινοπτιλόλιθου εξαρτάται από τη μέθοδο της

προεπεξεργασίας και ότι η βελτιστοποίηση της προεπεξεργασίας μπορεί να αυξήσει την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και κατά συνέπεια την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων.

Επίσης έχει βρεθεί ότι ο ρόλος του pH είναι σημαντικός για την εκλεκτική προσρόφηση διαφορετικών ιόντων βαρέων μετάλλων. Για παράδειγμα οι Basaldella et al. [46] για την απομάκρυνση του Cr (III) σε ουδέτερο pH, χρησιμοποίησαν NaA ζεόλιθο, ενώ ο Barakat [47] χρησιμοποίησε 4A ζεόλιθο που συντέθηκε με δεϋδροξυλίωση καολίνη χαμηλής ποιότητας. Ο Barakat ανέφερε ότι το Cu (II) και το Zn (II) προσροφήθηκαν σε ουδέτερο και αλκαλικό pH, το Cr (VI) προσροφήθηκε σε όξινο pH ενώ η προσρόφηση Mn (IV) επιτεύχθηκε σε υψηλές τιμές αλκαλικού pH.

Μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης Pb, Co, Cr και Zn βαρέων μετάλλων από ένα υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιώντας τροποποιημένους κλινοπτιλολιθικούς ζεόλιθους ως προσροφητικά, δήλωσαν και οι Rahimi et al. [39]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, ο κλινοπτιλόλιθος/MgO έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης μολύβδου (98,38%) σε σύγκριση με κλινοπτιλόλιθο/NaOH. Το ποσοστό απομάκρυνσης Co, Cr και Zn που ελήφθη, χρησιμοποιώντας κλινοπτιλόλιθο/MgO, ήταν 89.51%, 81.07% και 78.24%, αντίστοιχα.

Πρόσφατα οι Sulaiman et al. [48] παρασκεύασαν μια πορώδη τσάντα η οποία εμπειρίχθε επεξεργασμένο Υ-ζεόλιθο και τη μελέτησαν με στόχο την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό. Ο μεσοπορώδης υπεροστάθιος Υ-ζεόλιθος τύπου φουγιαζίτη με διακριτές ιδιότητες υφής περιβλήθηκε με αυτή την πορώδη μεμβράνη τύπου τσάντα με στόχο να μπορεί να αφαιρεθεί στη συνέχεια. Οι ερευνητές δήλωσαν ικανότητα προσρόφησης του ζεόλιθου,  $4,39 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $3,48 \text{ mg g}^{-1}$  και  $1,15 \text{ mg g}^{-1}$  για το χρώμιο (III), το μόλυβδο (II) και το κάδμιο (II), αντίστοιχα.

- 2) **Βιομηχανικά παραπροϊόντα:** Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως η ιπτάμενη τέφρα, ο σίδηρος, οι σκωρίες σιδήρου και το ένυδρο οξειδίο του τιτανίου μπορούν να τροποποιηθούν χημικά για να βελτιώσουν τις επιδόσεις απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Την τελευταία δεκαετία έχουν διεξαχθεί αρκετές σχετικές μελέτες.

Οι Lee et al. [49] μελέτησαν την πράσινη άμμο, ένα παραπροϊόν από τη βιομηχανία χυτηρίων σιδήρου, για την αφαίρεση του Zn (II). Οι υψηλές ικανότητες απομάκρυνσης του ψευδαργύρου αποδόθηκαν στον πηλό, τον οργανικό άνθρακα και τα υπολειμματικά σωματίδια σιδήρου, τα οποία είναι γνωστά προσροφητικά μέσα για βαρέα μέταλλα. Επιπλέον, οι υψηλές τιμές pH με την παρουσία αργίλου και υπολειμματικών σωματιδίων σιδήρου βελτίωσαν την προσρόφηση και την καθίζηση του ψευδαργύρου.

Οι Feng et al. [50] διερεύνησαν την απομάκρυνση Cu (II) και Pb (II) χρησιμοποιώντας σκωρία σιδήρου. Σε εύρος pH από 3,5 έως 8,5, για Cu (II) και από 5,2 έως 8,5, για Pb (II), η λειτουργικότητα της σκωρίας βελτιστοποιήθηκε. Τέτοιες τέφρες διερευνήθηκαν επίσης ως προσροφητικά για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων.

Οι Gupta et al. [51] εξέτασαν τη στάχτη ιπτάμενης τέφρας, ένα στερεό απόβλητο από τη βιομηχανία ζάχαρης, με στόχο την απομάκρυνση Cd (II) και Ni (II) από συνθετικό διάλυμα σε pH που κυμαίνεται από 6,0 έως 6,5. Η μέγιστη προσρόφηση καδμίου και νικελίου εμφανίστηκε σε συγκέντρωση 14 και 12 mg l<sup>-1</sup> και σε τιμή pH 6,0 και 6,5, αντίστοιχα. Μία δόση 10 g l<sup>-1</sup> προσροφητικού ήταν επαρκής για την βέλτιστη απομάκρυνση και των δύο μεταλλικών ιόντων.

Πρόσφατα οι Huang et al. [52] τροποποίησαν ιπτάμενη τέφρα η οποία παρασκευάστηκε με τη μέθοδο ψησίματος χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας NaOH ως ενεργοποιητή. Αυτού του είδους η τροποποίηση βρέθηκε ότι επιφέρει σημαντική βελτίωση στη δραστηριότητα και στην ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (δηλ. ιπτάμενη τέφρα).

Επίσης αυτά τα τροποποιημένα υλικά αναφέρθηκε ότι μπορούν να προσροφήσουν είτε μεμονωμένα τοξικά κατιόντα Pb (II) και Cd (II), ή και τα δύο ταυτόχρονα. Οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης, όταν είναι το καθένα μόνο του παρόν στο δια/μα, ήταν 126,55 και 56,31 mgg<sup>-1</sup> για τα Pb (II) και Cd (II), στους 298K, αντίστοιχα. Επιπλέον, σε μικτό διάλυμα, η μέγιστη ικανότητα πρόσληψης μειώθηκε στα 120.48 και 36.10 mgg<sup>-1</sup> υπό τις ίδιες συνθήκες προσρόφησης [52].

Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής προσρόφησης έδειξαν ότι η ικανότητα προσρόφησης περιοριζόταν από άλλα μεταλλικά ιόντα, ενώ η συγγένεια δέσμευσης

δύο κατιόντων ακολουθούσε τη σειρά  $Pb(II) > Cd(II)$ . Εν τω μεταξύ, τα συνυπάρχοντα κατιόντα  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Na(I)$  και  $K(I)$  είχαν ανταγωνιστικές επιδράσεις στην πρόσληψη  $Cd(II)$  και  $Pb(II)$  [52].

Επομένως μπορεί να ειπωθεί ότι η τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα ήταν ένα χαμηλού κόστους και αποτελεσματικό προσροφητικό για τον καθαρισμό ιόντων μετάλλων από λύματα, το οποίο έχει μια πολλά υποσχόμενη προοπτική εφαρμογής.

**3) Τροποποιημένα γεωργικά και βιολογικά απόβλητα:** Πρόσφατα, ένα μεγάλο ενδιαφέρον της ερευνητικής επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα κυρίως, με τη χρήση γεωργικών παραπροϊόντων ως προσροφητικά μέσα [53].

Η χρήση γεωργικών παραπροϊόντων στη βιο-ανάδραση ιόντων βαρέων μετάλλων, είναι γνωστή ως βιο-προσρόφηση. Κατά τη βιο-προσρόφηση χρησιμοποιείται η ανενεργή (μη ζωντανή) μικροβιακή βιομάζα για να δεσμεύσει και να συγκεντρώσει τα βαρέα μέταλλα από τα ρεύματα αποβλήτων, μέσω καθαρά φυσικοχημικών οδών (κυρίως μέσω χηλίωσης και προσρόφησης) [54].

Νέοι πόροι της φύσης, όπως το κέλυφος φουντουκιού, ο φλοιός του ρυζιού, ή ο φλοιός αραβοσίτου, μετά από χημική τροποποίηση ή μετατροπή με θέρμανση σε ενεργό άνθρακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την πρόσληψη βαρέων μετάλλων [55, 56].

Οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να συσσωρεύουν ένα ευρύ φάσμα στοιχείων από το περιβάλλον. Η βιο-προσρόφηση είναι η αφαίρεση σωματιδίων, μετάλλων ή μεταλλοειδών και ενώσεων από ένα διάλυμα με βιοϋλικά. Σημαντικές ποσότητες μετάλλων μπορούν να συσσωρευτούν σε διαφορετικούς τύπους προσροφητικών.

Προηγούμενες μελέτες [57-59] έδειξαν ότι τόσο η νεκρή όσο και η ζωντανή βιομάζα, καθώς και τα κυτταρικά προϊόντα όπως οι υδατάνθρακες, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση μετάλλων.

Η βιο- προσρόφηση αντιπροσωπεύει μια νέα «πράσινη» τεχνική που χρησιμοποιείται στη διαδικασία βιοαποκατάστασης, η οποία έχει την ικανότητα να απομακρύνει και

να αποικοδομεί τους τοξικούς οργανικούς και ανόργανους ρύπους από φυσικά και απόβλητα νερά, εδάφη και ιλύ [58].

Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει όχι μόνο τις θεωρητικές πτυχές της βιο-προσρόφησης, αλλά και τις πρακτικές της εφαρμογές. Οι Ajmal et al. [60] χρησιμοποίησαν φλούδα πορτοκαλιού για την απομάκρυνση Ni (II) από προσομοιωμένα λύματα. Διαπίστωσαν ότι η μέγιστη απομάκρυνση μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε pH 6,0.

Η εφαρμογή του τροποποιημένου με οξειδωτικούς παράγοντες με ξυλάνθρακα (CSC) και/ή προσθήκη χιτοζάνης για την αφαίρεση του Cr (VI) διερευνήθηκε από τους Babel και Kurniawan [61]. Η απομάκρυνση των Cu (II) και Zn (II) από πραγματικά λύματα μελετήθηκε με τη χρήση ενεργού άνθρακα των κοχυλιών πεκάν [62] και άνθρακα πατάτας [63]. Οι Bishnoi et al. [64] διεξήγαγαν μια μελέτη για την απομάκρυνση του Cr (VI) από άνθρακα ενεργοποιημένο από φλοιό ρυζιού από ένα υδατικό διάλυμα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι πιο θεμελιώδεις και χαρακτηριστικές ιδιότητες όσον αφορά στην επιλογή των καταλληλότερων προσροφητικών που χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα είναι: i) η φυσική διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος των προσροφητικών ουσιών, ii) η απλή και φθηνή παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις, iii) η επαναχρησιμοποίηση/αναγέννηση και iv) η βιοδιασπασιμότητα (φυσική διάθεση).

Τα φυτά, τα μυκητιακά, τα γεωργικά απόβλητα και τα παραπροϊόντα συγκαταλέγονται μεταξύ των εξεταζόμενων μέσων που έχουν εφαρμοστεί ικανοποιητικά σε ύδατα και λύματα μολυσμένα με βαρέα μέταλλα [56].

- 4) **Τροποποιημένα βιο-πολυμερή και υδρογέλες:** Τα βιο-πολυμερή είναι ελκυστικά κυρίως για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, επειδή είναι ικανά να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των ιόντων βαρέων μετάλλων σε συγκεντρώσεις ppb. Επίσης αυτά είναι ευρέως διαθέσιμα και περιβαλλοντικά ασφαλή.

Ένα άλλο ελκυστικό χαρακτηριστικό των βιο-πολυμερών είναι ότι διαθέτουν πολλές διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλια και αμίνες, οι



οποίες αυξάνουν την αποδοτικότητα της πρόσληψης ιόντων μετάλλου και τη μέγιστη δυνατότητα χημικής φόρτωσης.

Επίσης στη βιβλιογραφία εμφανίζονται νέα υλικά που έχουν ως βάση πολυσακχαρίτες και περιγράφονται ως τροποποιημένα προσροφητικά βιοπολυμερή (που προέρχονται από χιτίνη, χιτοζάνη και άμυλο), και έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Αυτά παρασκευάζονται κυρίως με δυο τρόπους: (α) αντιδράσεις σταυροσύνδεσης, δηλαδή αντίδραση μεταξύ των υδροξυλικών ή αμινομάδων των αλυσίδων με παράγοντα σύζευξης για σχηματισμό αδιάλυτων στο νερό διασταυρωμένων δικτύων (πηκτωμάτων) και (β) ακινητοποίηση πολυσακχαριτών σε αδιάλυτα υποστηρίγματα με αντιδράσεις σύζευξης ή εμβολιασμού, προκειμένου να παραχθούν υβριδικά ή σύνθετα υλικά [65].

Η χιτίνη είναι ένας φυσικά άφθονος βλεννοπολυσακχαρίτης που εξάγεται από κοχύλια, τα οποία είναι απόβλητα των βιομηχανιών μεταποίησης θαλασσινών. Η χιτοζάνη, η οποία μπορεί να σχηματιστεί με αποακετυλίωση της χιτίνης, είναι το πιο σημαντικό παράγωγο της χιτίνης. Η χιτοζάνη από απόβλητα κελύφους καβουριών είναι ένας ισχυρός χηλικός παράγοντας και αλληλεπιδρά πολύ αποτελεσματικά με ιόντα μεταβατικών μετάλλων [66].

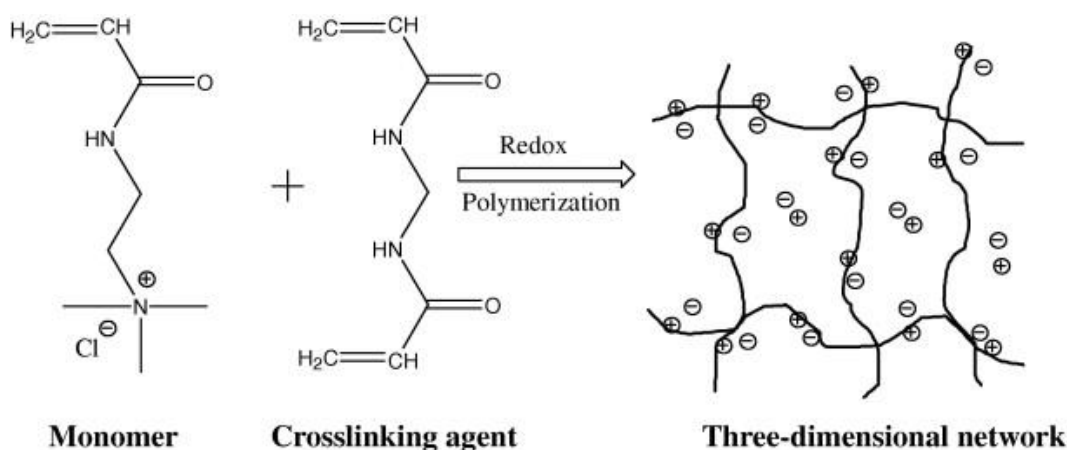
Πρόσφατα άλλα σφαιρίδια χιτοζάνης προτάθηκαν για παρασκευή μεμβρανών χιτοζάνης όπου θα διαχέονται τα μεταλλικά ιόντα [67]. Η εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης Cu (II) με τα σταυροσυνδεδεμένα σφαιρίδια χιτοζάνης επιτεύχθηκε σε pH=5.

Οι υδρογέλες, που είναι υδρόφιλα πολυμερή με σταυροειδείς δεσμούς, είναι ικανά να επεκτείνουν τους όγκους τους λόγω της υψηλής τους διόγκωσης στο νερό. Κατά συνέπεια, χρησιμοποιούνται ευρέως στον καθαρισμό των λυμάτων.

Στη βιβλιογραφία κατά καιρούς έχουν παρασκευασθεί και διερευνηθεί για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων διάφορες υδρογέλες. Οι Kesenci et al. [68] παρασκεύασαν σφαιρίδια υδρογέλης πολυ (αιθυλενογλυκολοδιμεθακρυλικού-συν-ακρυλαμιδίου) και βρήκαν ότι είναι εκλεκτικά ως προς την προσρόφηση μετάλλων, με την ακόλουθη σειρά: Pb (II) > Cd (II) > Hg (II).

Οι Essawy και Ibrahim [69] παρασκεύασαν υδρογέλη (βινυλοπυρρολιδόνης-συν-μεθυλακρυλικού) με την ακόλουθη σειρά εκλεκτικής προσρόφησης: Cu (II) > Ni (II) > Cd (II).

Ενώ οι Barakat και Sahiner [70] παρασκεύασαν υδρογέλες χλωριούχου πολυ(3-ακρυλαμιδοπροπυλ) τριμεθυλαμμωνίου για την απομάκρυνση As (V). Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, βασικά ρυθμίζεται από τη διάχυση του νερού, που φέρει τα βαρέα μέταλλα μέσα στην υδρογέλη. Η μέγιστη ικανότητα σύνδεσης αυξάνεται με αύξηση του pH σε μεγαλύτερη του 6.



**Εικόνα 2.5.** Ανάπτυξη κορμού υδρογέλης μέσα σε υδατικό διάλυμα [70].

Πιο αναλυτικά στην Εικ.2.5 [70] αναπαρίσταται σχηματικά η αντίδραση πολυμερισμού/σταυροσύνδεσης που οδηγεί σε τρισδιάστατο σχηματισμό δικτύου κατιονικής υδρογέλης.

### 2.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Ευρεία επιλογή προσροφητικών μέσων.
- Σχετικά οικονομικής μέθοδος
- Απλή στη λειτουργία της

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της παρούσας μεθόδου είναι:

- ‘Κουραστική διαδικασία μετά την επεξεργασία’
- Λόγω των πολύ ισχυρών δυνάμεων του Van der Waal που αναπτύσσονται, τα προσροφητικά νανοσωματίδια δε δίνουν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα.

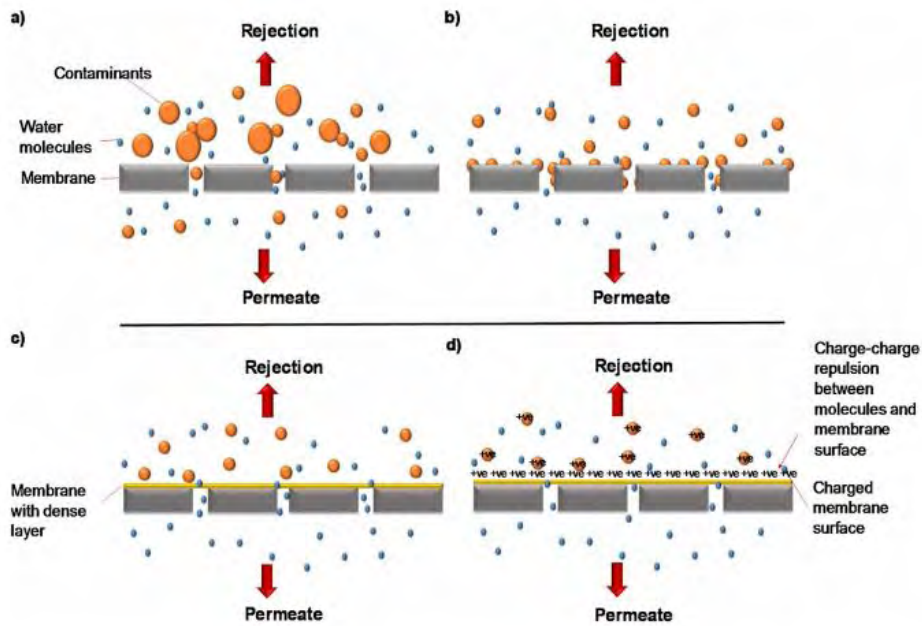
- Ορισμένα προσροφητικά για να αποδώσουν τη μέγιστη ικανότητα δέσμευσης πρέπει να υβριδοποιηθούν.
- Ανταγωνιστική προσρόφηση των βαρέων μετάλλων.

## 2.4 Τεχνολογία διήθησης μεμβράνης

Οι τεχνολογίες διήθησης μεμβράνης έλαβαν μεγάλη προσοχή λόγω της μεγάλης αποτελεσματικότητάς τους στην απομάκρυνση των ανόργανων ενώσεων από λύματα. Αυτές συνήθως παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, είναι εύκολες σε λειτουργία και εξοικονομούν χώρο.

Η αρχή λειτουργίας της μεμβράνης είναι η εξής: Μια μεμβράνη δρα ως ένα ‘φράγμα’ που εμποδίζει τη διέλευση ορισμένων συστατικών, επιτρέποντας παράλληλα τη διέλευση άλλων συστατικών. Η απόδοση μιας μεμβράνης καθορίζεται συνήθως από την επιλεκτικότητα και το ρυθμό ροής. Η ροή ορίζεται ως η ογκομετρική ροή του υγρού μέσω της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου [71]. Ως επιλεκτικότητα αναφέρεται η ιδιότητα της μεμβράνης να συγκρατεί μια συγκεκριμένη ουσία [72].

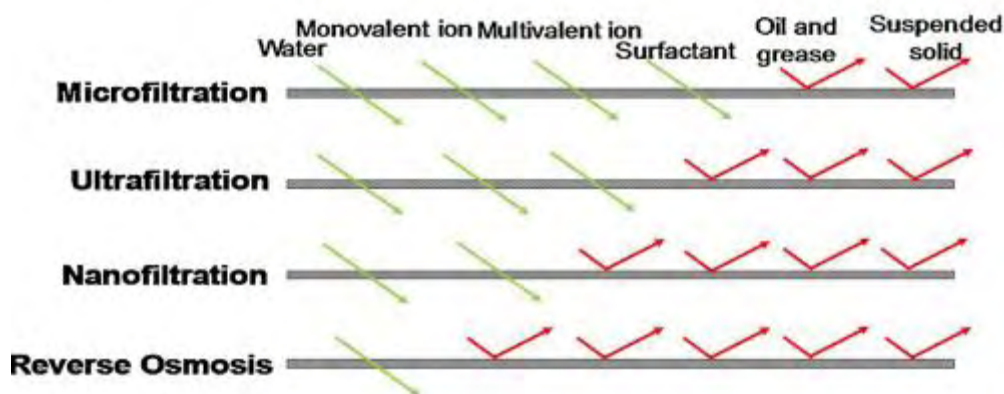
Ο μηχανισμός διήθησης μιας ουσίας είναι μάλλον απλός και συνήθως βασίζεται σε αποκλεισμό από τη ροή λόγω μεγέθους ή στερεοχημικής παρεμπόδισης ή μηχανισμό αποκλεισμού Donnan. Στην Εικ. 2.6 [73] απεικονίζονται μηχανισμοί αφαίρεσης διαλυμάτων σύμφωνα με διαφορετικούς τύπους μεμβρανών. Σε ορισμένες μεμβράνες μπορεί να υπάρχουν περισσότεροι από ένας μηχανισμοί διαχωρισμού.



**Εικόνα 2.6. Γραφική απεικόνιση διαχωρισμού λυμάτων με διήθηση σε μεμβράνη [73].**

Πιο αναλυτικά, επειδή η μεμβράνη χρησιμεύει ως φυσικό φράγμα, ο μηχανισμός αποκλεισμού λόγω μεγέθους είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός που εμπλέκεται στη διαδικασία διαχωρισμού μέσω μεμβράνης. Ένα από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης που ελέγχουν αυτό το μηχανισμό είναι το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης και το μέγεθος των σωματιδίων των προσμείξεων που υπάρχουν στα λύματα που οδηγούνται προς τη μεμβράνη.

Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών μπορεί να υπολογιστεί μέσω ποροσιμετρικής ανάλυσης. Με την επιβεβαίωση του μεγέθους των πόρων, προσδιορίζεται άμεσα και ο τύπος των προσμείξεων που μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά η μεμβράνη. Στην Εικ.2.7 απεικονίζεται γραφικά το μέγεθος αποκοπής των προσμείξεων που μπορούν να απορριφθούν χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους διήθησης με μεμβράνη.



Εικόνα 2.7. Μεγέθη σωματιδίων, που μπορεί να αναλύσει η εκάστοτε μεμβράνη [73].

Γενικότερα, διαλυμένες ουσίες (σωματίδια) με μεγέθη μικρότερα από τους πόρους της μεμβράνης θα περάσουν μέσα από αυτή, ενώ σωματίδια με μεγαλύτερη διάμετρο δε θα έχουν διέλευση.

Η διήθηση με μεμβράνη έχει χρησιμοποιηθεί και ως διεργασία διαχωρισμού των βαρέων μετάλλων από λύματα, της οποίας η απόδοση μπορεί να ενισχυθεί με την επεξεργασία της μεμβράνης με κατάλληλα χημικά υλικά [74].

Ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου, οι διαδικασίες φιλτραρίσματος μεμβράνης που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα είναι: 1) η υπερδιήθηση (Ultrafiltration), 2) η νανοδιήθηση (Nanofiltration), 3) η αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis) και 4) μικροδιήθησης (Microfiltration), όπως αναλύεται στις ακόλουθες παραγράφους.

#### 2.4.1 Υπερδιήθηση

Με βάση το μέγεθος των πόρων (που κυμαίνεται από 2-50 nm) και το μοριακό βάρος των διαχωριστικών ενώσεων (1000-100.000 Da), η UF, η οποία είναι μια διαδικασία που απαιτεί ενέργεια, λειτουργεί σε χαμηλές διαμεμβρανικές πιέσεις με στόχο την απομάκρυνση αιωρούμενων διαλυμένων και κολλοειδών υλικών. Τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από τον πόρο μεγέθους των μεμβρανών UF θα παγιδευτούν, ενώ τα διαλύματα μεταλλικών ιόντων με τη μορφή ενυδατωμένων ιόντων ή συμπλοκών χαμηλού μοριακού βάρους, θα περάσουν εύκολα μέσω της μεμβράνης UF [75].

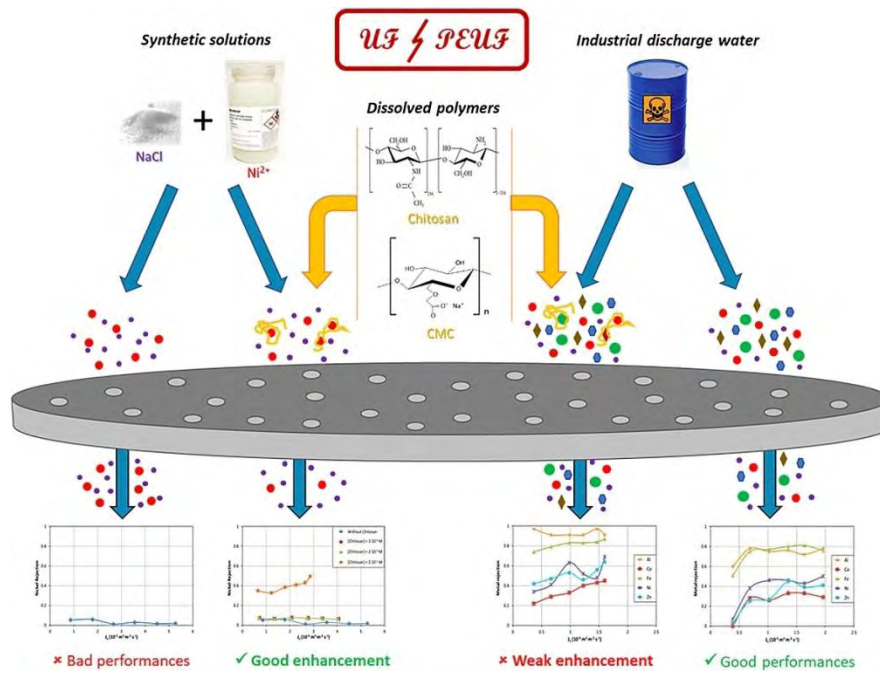
Εκτός αυτού, αναφέρεται ότι ορισμένοι πρόσθετοι χημικοί παράγοντες όπως επιφανειοδραστικοί παράγοντες ή παράγοντες συμπλοκοποίησης πολυμερών αύξησαν την απόδοση της μεμβράνης UF [76]. Κατά αυτόν τον τρόπο τα μεταλλικά ιόντα εγκλωβίζονται από συσσωματωμένα μικκύλια των επιφανειοδραστικών μορίων σχηματίζοντας μεγάλες μεταλλικές επιφανειοδραστικές δομές [77].

Επίσης σε περίπτωση πολύπλοκων μεταλλικών ιόντων οι πολυμερείς παράγοντες χρησιμοποιούν το υδατοδιαλυτό μέρος του πολυμερούς και σχηματίζουν ένα μακρομοριακό πολυμερές που έχει υψηλότερο μοριακό βάρος από το αποκομμένο μοριακό βάρος της μεμβράνης, που συγκρατείται όταν αντλείται μέσω μεμβράνης UF.

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι όταν ο λόγος επιφανειοδραστικού προς μέταλλο (S/M) είναι πάνω από 5, οι συντελεστές απόρριψης μπορεί να φτάσουν έως και 99% [78]. Μάλιστα, σε pH υψηλότερο από 7, έχει αναφερθεί 99% απόρριψη Cr(III) [79]. Με άλλα λόγια, η αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης, το pH του διαλύματος και την αναλογία μετάλλου προς τασιενεργό ή πολυμερές και τη συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα.

Πρόσφατα οι Kavitha et al. [80] ανέκτησαν λύματα που είχαν μολυνθεί από βαρέα μέταλλα μέσω ανάπτυξης μεμβράνης. Η ενίσχυση της απομάκρυνσης μετάλλων με την προσθήκη πολυμερούς, με προσθήκη χιτοζάνης και προσθήκης καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης, είναι ένας δυναμικός τρόπος που διερευνάται εις βάθος.

Λόγω της απώλειας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που προκαλούνται από τη μεγάλη ποσότητα άλατος που συνήθως περιέχεται στα λύματα, η απόρριψη ιόντων μειώνεται δραστικά. Εν τούτοις, επισημαίνεται ότι η επαρκής προσθήκη πολυμερούς (μεγαλύτερη από 10-2 M μονομερούς μονάδας) μπορεί να αντισταθμίσει αυτή τη μείωση και να επιτρέψει την καλή απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, ενώ η ροή διαπερατότητας παρατηρείται να μειώνεται όσο αυξάνεται το ιξώδες (Εικ.2.6).



**Εικόνα 2.8. Τροποποίηση νανο-μεμβράνης με χιτοσάνη και υδατάνθρακες για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε λύματα με υψηλή συγκέντρωση αλάτων [80].**

Βρέθηκε ότι οι επιδόσεις της μεμβράνης επηρεάζονται σημαντικά από το pH του διηθημένου διαλύματος, η αύξηση του οποίου βελτιώνει σημαντικά την απόρριψη του μετάλλου.

Τέλος, η υπερδιήθηση βιομηχανικού νερού εκκένωσης με και χωρίς ενίσχυση της χιτοζάνης δείχνει ότι η αύξηση της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που απομακρύνονται λόγω προσθήκης του πολυμερούς είναι πολύ χαμηλή λόγω του ανταγωνιστικού φαινομένου μεταξύ των διαφόρων ειδών που υπάρχουν στο σύνθετο μίγμα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η χρήση μικροπορωδών μεμβρανών σε χαμηλή διαμεμβρανική πίεση (από 0,1 bar έως 4-5 bar) δεν είναι νέα, ειδικά για την απομάκρυνση ρύπων μεγάλου μοριακού βάρους, όπως διαλυμένα σωματίδια και κολλοειδή [32].

Όπως προ-αναφέρθηκε, οι μεμβράνες με μεγαλύτερους πόρους παρουσιάζουν κακή απόρριψη μετάλλου λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. Ακόμη και οι μεμβράνες UF με μέγεθος πόρων μεταξύ 0,01 μm και 100 μm εξακολουθεί το μέγεθος των πόρων της να θεωρείται μεγάλο για τα μεταλλικά ιόντα. Παρόλα αυτά, μπορούν να

εφαρμοστούν αρκετές μέθοδοι για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων μέσω μεμβρανών UF σε χαμηλή διαμεμβρανική πίεση [92].

Η πρώτη μέθοδος ενσωματώνει παράγοντες συμπλοκοποίησης ή μικκυλίου για την αύξηση του μοριακού βάρους των μεταλλικών ιόντων και επομένως αποκλείεται η διέλευση τους διαμέσου του πορώδους στρώματος μέσω του μηχανισμού αποκλεισμού μεγέθους [5].

Η δεύτερη μέθοδος είναι η προσαρμογή των ιδιοτήτων των μεμβρανών UF με την ενσωμάτωση των προσροφητικών στην μήτρα μεμβράνης, έτσι ώστε οι ικανότητες απομάκρυνσης της μεμβράνης να αυξάνονται μέσω της αύξησης των ιδιοτήτων της μεμβράνης.

#### *2.4.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα*

Στην αγορά [81] υπάρχουν διάφορα είδη συστημάτων υπερδιήθησης, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ακολουθώς αναφέρονται τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους.

Μια από τις πιο σημαντικές έννοιες στην επεξεργασία λυμάτων είναι η δυναμική της ροής. Η δυναμική της ροής μπορεί να εξηγηθεί εν συντομία πώς τα υγρά ρέουν μέσω του συστήματος μεμβράνης. Αυτή η δυναμική έχει επιπτώσεις στη χρήση ενέργειας και στο ρυθμό συσσώρευσης στερεών. Η επιλογή του τύπου ροής εξαρτάται από τα επίπεδα συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών στο νερό τροφοδοσίας.

**Ροή νεκρού άκρου:** Σε διαμόρφωση φιλτραρίσματος τεχνολογίας υπερδιήθησης με ροή νεκρού άκρου, το νερό τροφοδοσίας ρέει κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης. Μόρια και σωματίδια μικρότερα από το μέγεθος πόρου της μεμβράνης περνούν στην αντίθετη πλευρά ενώ η μεγαλύτερη ύλη συσσωρεύεται σε ένα στρώμα στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της ροής είναι [81]:

- Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας: όλη η ενέργεια που εισάγεται στη ροή δαπανάται άμεσα για την πίεση του νερού μέσω της μεμβράνης.
- Καμία ανακύκλωση: Δε μεταφέρονται καθόλου πλεονάζοντα στερεά μέσα από το σύστημα και όλα τα σωματίδια που συσσωρεύονται στη μεμβράνη, έτσι δεν υπάρχει ανάγκη για επανακυκλοφορία.



- Μικρότερο ενεργειακό αποτύπωμα. Η έλλειψη ανακύκλωσης σημαίνει ότι δε χρειάζονται επιπλέον γραμμές, αντλίες ή βαλβίδες και δεν δαπανάται επιπλέον ενέργεια για τη λειτουργία αυτή.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτού του είδους ροής είναι [81]:

- Συχνότερη πλύση: η συνεχής συσσώρευση στη μεμβράνη απαιτεί πιο συχνό καθαρισμό, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερο λειτουργικό κόστος.
- Μείωση της ροής μεμβράνης: Καθώς το στρώμα συσσώρευσης στη μεμβράνη πυκνώνει, η ροή μέσω της μεμβράνης μειώνεται καθώς η ροή εμποδίζεται από αυτά τα στερεά.

**Διασταυρούμενη ροή:** Η Διαμόρφωση φιλτραρίσματος υπερδιήθησης διασταυρούμενης ροής έχει τη ροή νερού τροφοδοσίας παράλληλη με την επιφάνεια της μεμβράνης. Ενώ ρέει κατά το μήκος της μεμβράνης, νερό και μικρά σωματίδια περνούν διαμέσου της μεμβράνης ενώ ορισμένα στερεά προσκολλώνται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ως αποτέλεσμα, τα υπόλοιπα από αυτά τα στερεά, συνεχίζουν μέχρι το τέλος.

Η διατμητική δύναμη που δημιουργείται από την επαπτόμενη ροή νερού, καθαρίζει τη μεμβράνη και βοηθά στη διατήρηση μιας καθαρότερης μεμβράνης σε περίπτωση πηγών νερού με αυξημένα ολικά επίπεδα αιωρούμενων στερεών.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- Διατμητικές δυνάμεις: Η επαπτομενική ροή προκαλεί μια δύναμη διατμήσεως που καθαρίζει την επιφάνεια της μεμβράνης και μεταφέρει την περίσσεια στερεού στρώματος.
- Υψηλός ρυθμός ροής: Επειδή το στρώμα των στερεών διατηρείται λεπτό, η ροή του συστήματος είναι συνήθως πολύ πιο συνεπής.
- Υψηλότερη διάρκεια ζωής της μεμβράνης: Το λεπτό στρώμα στερεών και ο συχνός καθαρισμός με αυτή τη δράση εγκάρσιας ροής, διατηρούν την μεμβράνη σε καλή κατάσταση λειτουργίας για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους μειώνοντας κάθε λειτουργικό κόστος χημικού καθαρισμού.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι τα εξής [81]:

- Απαιτήσεις ανακύκλωσης για ανακούφιση του συστήματος: επειδή δεν ‘τραβιέται’ όλο το νερό μέσω της μεμβράνης ανά πάσα στιγμή, απαιτείται ανακυκλοφορία για να αποφευχθεί η υπερβολική απώλεια νερού.
- Υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας: Ο συνδυασμός της πίεσης μέσω της μεμβράνης και της δύναμης που απαιτείται για τη μετακίνηση του υγρού κατά μήκος της μεμβράνης και την επανακυκλοφορία απαιτεί περισσότερη ενέργεια για την επίτευξη αυτής της λειτουργικότητας.

### **Μερικώς βυθιζόμενο δοχείο (submerged) έναντι δοχείου πίεσης (pressure vessel):**

Στην αγορά υπάρχουν συνήθως δύο κύριες διαμορφώσεις τεχνολογίας υπερδιήθησης. Η επιλογή της διαμόρφωσης μπορεί τυπικά να εξαρτάται από την εφαρμογή της επεξεργασίας, τη συγκέντρωση στερεών στα λύματα προς επεξεργασία, τις απαιτήσεις πίεσης, τα ποσοστά ροής και την προσβασιμότητα.

Μερικώς βυθιζόμενο: Επίσης, γνωστή ως βυθισμένη διαμόρφωση, περιλαμβάνει μια μεγάλη δεξαμενή ελεύθερης επιφάνειας. Μια σειρά μεμβρανών χαμηλώνει στη δεξαμενή που γεμίζει με νερό τροφοδοσίας. Η πίεση του κενού ωθεί το νερό να διέλθει στο σύστημα μεμβράνης και μέχρι έναν σωλήνα εξόδου συνδεδεμένο με τις υπόλοιπες μεμβράνες [81].

Τα πλεονεκτήματα του μερικώς βυθιζόμενου συστήματος είναι:

- Οπτική επιθεώρηση: επειδή η επιφάνεια της δεξαμενής είναι εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα, οι χειριστές μπορούν να δουν ξεκάθαρα τις μεμβράνες στην εργασία και να παρατηρήσουν τυχόν προβλήματα με το μάτι.
- Λειτουργία χαμηλότερης πίεσης: χρησιμοποιείται χαμηλότερη διαφορική πίεση για το φιλτράρισμα του νερού.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι [81]:

- Η λειτουργία επηρεάζεται από τα υψόμετρα: όσο υψηλότερα είναι το σύστημα από το επίπεδο της στάθμης της θάλασσας, τόσο χαμηλότερη είναι η ατμοσφαιρική πίεση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαφορική πίεση.
- Η λειτουργία του επηρεάζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες νερού τροφοδοσίας: Όταν πέσει η θερμοκρασία του νερού τροφοδοσίας, το ιξώδες του νερού αυξάνεται και ωθεί τις αντλίες να λειτουργούν πιο ‘σκληρά’ για να αντισταθμίσουν τη διαφορά.

- Περισσότερος χρόνος διακοπής για αντικατάσταση της μεμβράνης: Κατά την αντικατάσταση μεμβρανών, πρέπει να ανυψωθεί ολόκληρο το πλαίσιο της δεξαμενής και σε αυτό το σημείο το σύστημα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι να ολοκληρωθεί η συντήρηση.

Δοχείο πίεσης: πρόκειται για μια τεχνολογία υπερδιήθησης στην οποία οι μεμβράνες στεγάζονται χωριστά μέσα σε κυλινδρικούς σωλήνες κατασκευασμένους από υλικά όπως PVC, PE ή PVDF. Πολλά από αυτά τα συστήματα συνήθως είναι τοποθετημένα σε ολισθήσεις και συνδέονται σε παράλληλη διαμόρφωση. Μια αντλία πίεσης αντλεί νερό μέσω της μεμβράνης [81].

Αυτές οι διαμορφώσεις ροής μπορούν να λειτουργήσουν ως μέσα διήθησης με τη ροή να πηγαίνει από μέσα προς τα έξω ή αντίστροφα.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του προτεινόμενου δοχείου είναι [81]:

- Μεγάλο εύρος λειτουργικών πιέσεων: επειδή δεν εξαρτώνται από την ατμοσφαιρική πίεση, τα δοχεία πίεσης είναι σε θέση να αντιμετωπίζουν προβλήματα όπως οι προσωρινές αλλαγές στην ποιότητα των υδάτων τροφοδοσίας.
- Υψηλότερη ροή: είναι ικανά να λειτουργούν σε υψηλότερες ροές, γεγονός που σημαίνει ότι μπορούν να επεξεργαστούν μεγαλύτερο όγκο νερού την ημέρα.
- Ασφαλέστερος και πιο αξιόπιστος καθαρισμός: Όντας σε κλειστό δοχείο, οι αναθυμιάσεις από οποιαδήποτε χημικά καθαρισμού δεν διοχετεύονται στον περιβάλλοντα αέρα.
- Ανθεκτικό στην εξωτερική μόλυνση: Ο κλειστός σχεδιασμός εμποδίζει το νερό τροφοδοσίας, το νερό πλύσης ή τη μεμβράνη να μολυνθεί από εξωτερικούς παράγοντες.

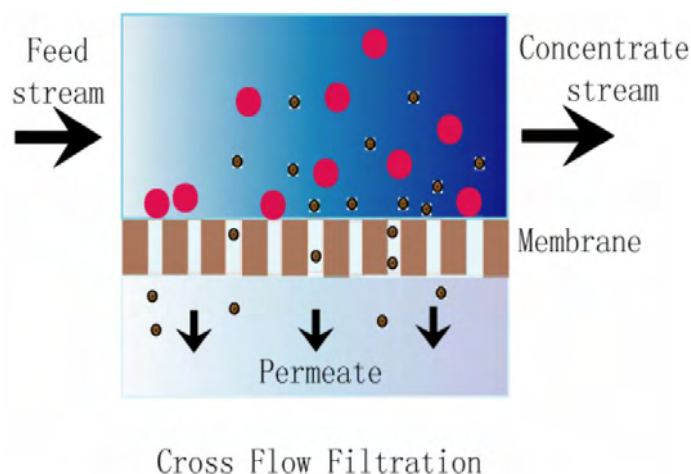
Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτού του είδους δοχείου είναι τα εξής [81]:

- Υψηλότερο κόστος για τη στέγαση: ενώ ένα μερικώς βυθιζόμενο δοχείο, για παράδειγμα, έχει μόνο μία μεγάλη δεξαμενή, τα συστήματα δοχείων πίεσης μπορούν να έχουν αυξημένο κόστος λόγω του αριθμού των επιμέρους μονάδων στέγασης που απαιτούνται για τις μεμβράνες.

## 2.4.2 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την απόρριψη βαρέων μετάλλων όπως τα Cu [82], Cr [83], Ni [84] και As [85], από τα λύματα. Αυτή αποτελεί μια διεργασία διήθησης υπό πίεση, δηλαδή η κινητήρια δύναμη της διαδικασίας διαχωρισμού είναι η διαφορά πίεσης πάνω από τη μεμβράνη. Από το διάλυμα τροφοδοσίας, πολλά συστατικά συγκρατούνται από τη μεμβράνη λόγω της επιλεκτικότητάς της. Επειδή οι μεμβράνες νανοδιήθησης έχουν επίσης επιλεκτικότητα για τα πολυσθενή φορτισμένα ιόντα, τα μονοσθενή ιόντα θα περάσουν τη μεμβράνη μερικώς, ενώ τα πολυσθενή ιόντα θα απορριφθούν πλήρως [86].

Οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιούνται είναι συνήθως διασταυρούμενης ροής, όπως απεικονίζεται στην Εικ.2.9 [86].



**Εικόνα 2.9. Μεμβράνη νανοδιήθησης διασταυρούμενης ροής [86].**

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί [87] ότι το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας που απορρίφθηκε κατά 90% διηθήθηκε από νανο-μεμβράνη με πόρους που κυμαίνονται από 0,5 έως 2 nm. Επιπλέον, η νανο-μεμβράνη ήταν ικανή να απομακρύνει πάνω από το 92% των ιόντων χαλκού στα λύματα και να επιτύχει και τη βέλτιστη αποκατάσταση των οξέων εισάγοντας μεγάλες ποσότητες ροής λυμάτων [82].

Γενικότερα η διαδικασία της νανο-διήθησης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως εύκολη λειτουργία, αξιοπιστία και υψηλή απόδοση απομάκρυνσης ρύπων.

Επίσης, επειδή αυτή έχει τη δυνατότητα μείωσης του COD από 150 σε 35 mg/L, θεωρείται κατάλληλη για βιομηχανική πρακτική μεγάλης κλίμακας [88].

#### *2.4.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα*

Επίσης, σε σύγκριση με την αντίστροφη όσμωση, η νανοδιήθηση με χρήση μεμβρανών κανονικού μεγέθους πόρων, 1-10nm, έχει ορισμένα πλεονεκτήματα και βασικά διακριτικά χαρακτηριστικά όπως [89]:

- Υψηλή απόρριψη περιβαλλοντικών ρύπων,
- Χαμηλότερη πίεση λειτουργίας,
- Προσιτή λειτουργία λόγω χαμηλότερης κατανάλωσης ενέργειας και
- Σχετικά υψηλότερη εισερχόμενη ροή

#### *2.4.3 Αντίστροφη όσμωση*

Στην περίπτωση της αντίστροφης όσμωσης το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης συνήθως είναι <2 nm και λειτουργεί με βάση: i) την αρχή του μηχανισμού αποκλεισμού λόγω μεγέθους και ii) της διάχυσης του διαλύματος με ημιπερατή μεμβράνη, κατά την οποία το νερό που διαπερνάει τη μεμβράνη πρέπει να ακολουθεί μια ελικοειδή διαδρομή που υπάρχει λόγω της δικτυωτής δομής της μεμβράνης [90].

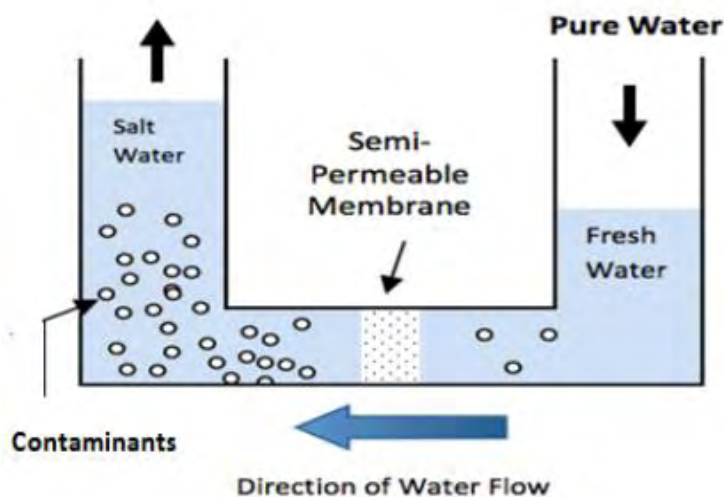
Με βάση την αρχή λειτουργίας της αντίστροφης όσμωσης για να λειτουργήσει η μεμβράνη χρειάζεται πίεση. Ο στόχος της μεμβράνης αντίστροφης όσμωσης είναι να διαχωρίσει τα ιόντα βαρέων μετάλλων, αλάτων και άλλων περιεχομένων από το νερό χρησιμοποιώντας μια εκλεκτική μεμβράνη.

Η μεμβράνη έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιτρέπει το πέρασμα του νερού διατηρώντας τις διαλυμένες ουσίες. Όταν το νερό τροφοδοσίας είναι υπό πίεση, το καθαρό νερό διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης στο ρεύμα του διηθήματος.

Η πίεση του νερού τροφοδοσίας εξαρτάται από το περιεχόμενο του νερού, δηλαδή όταν μια ουσία βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στο νερό, τότε χρειάζεται μεγαλύτερη πίεση. Το συμπυκνωμένο νερό που δεν διαπερνά τη μεμβράνη εξέρχεται από το σύστημα ως απόρριψη.

Στην Εικ.2.9 αντικατοπτρίζεται ο μηχανισμός της φυσικής όσμωσης. Η όσμωση είναι ένα ειδικό είδος διάχυσης, όπου γίνεται η διάχυση των μορίων του ύδατος, μέσω μιας

διαπερατής μεμβράνης, από την πλευρά της χαμηλής συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας, στην πλευρά της υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του φυτού που απορροφά νερό από το έδαφος με τη ρίζα του.

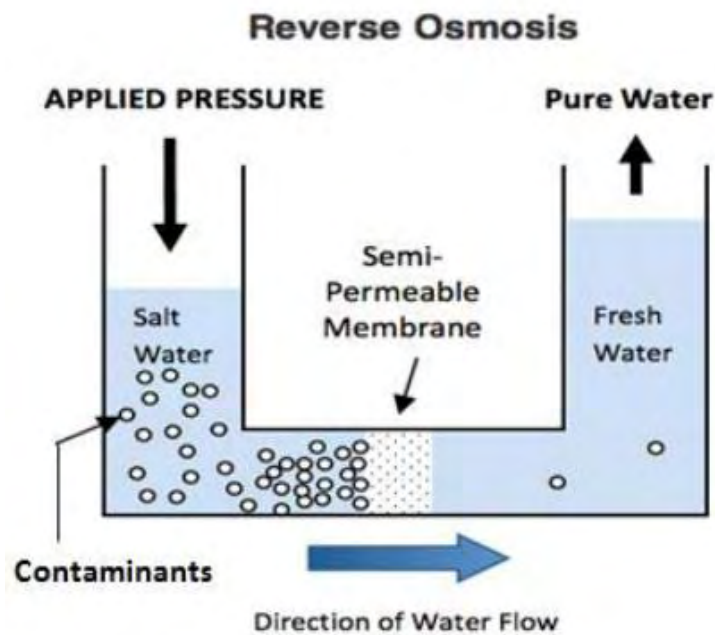


**Εικόνα 2.10. Διαδικασία φυσικής όσμωσης [91].**

Χρησιμοποιώντας μια ημι-διαπερατή μεμβράνη ώστε να υπάρχουν δύο μέρη, εκ των οποίων το ένα να είναι με υψηλή συγκέντρωση άλατος, για παράδειγμα, τότε το νερό θα αρχίσει να μεταφέρεται διαμέσου της μεμβράνης από τη χαμηλότερη συγκέντρωση άλατος προς το δοχείο νερού με την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος.

Ο ρυθμός ροής του νερού μειώνεται σταδιακά μέχρι να διακοπεί τελείως όπου η συγκέντρωση και στις δύο πλευρές γίνει σχεδόν ίση και το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία [92].

Ενώ η διαδικασία της όσμωσης συμβαίνει φυσικά χωρίς να απαιτείται πίεση, η αντίστροφη διαδικασία της όσμωσης απαιτεί να ασκηθεί πίεση στο σύστημα (Εικ.2.10).



**Εικόνα 2.11. Διαδικασία αντίστροφης όσμωσης [91].**

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές [93] σχετικά με την απόδοση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με την τεχνική της αντίστροφης όσμωσης. Για παράδειγμα έχει αναφερθεί [93] 99,5% απόδοση απομάκρυνσης των  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  υπό 5 atm [93]. Ενώ κάτω από πίεση λειτουργίας 1100 kPa, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  μπορεί να φθάσει έως 99,3 και 98,9% αντίστοιχα [94].

Επιπλέον, όταν η διαδικασία της αντίστροφης όσμωσης συνδυάστηκε με αυτήν της ηλεκτρολυτικής, το αποτέλεσμα έδειξε ότι η απομάκρυνση των  $\text{Cu}^{2+}$  θα μπορούσε να κυμανθεί από 70 έως 95% [95]. Αν και τα συστήματα αυτής της τεχνολογίας έχουν διερευνηθεί, δεν έχουν εφαρμοστεί ευρέως ακόμη λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας και της προβληματικής αναγέννησης της μεμβράνης.

#### 2.4.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων με τη χρήση της αντίστροφης όσμωσης είναι τα εξής [40]:

- Αφαιρούνται τα βαρέα μέταλλα σε μεγάλο ποσοστό.
- Δε χρησιμοποιούνται πρόσθετα χημικά.
- Η τιμή του pH δεν αλλάζει πολύ.

- Δεν πραγματοποιείται κάποια αλλαγή φάσης.
- Ο εξοπλισμός είναι απλός.
- Είναι αποτελεσματική σε όλες τις συγκεντρώσεις ακόμα και στις πολύ μικρές.

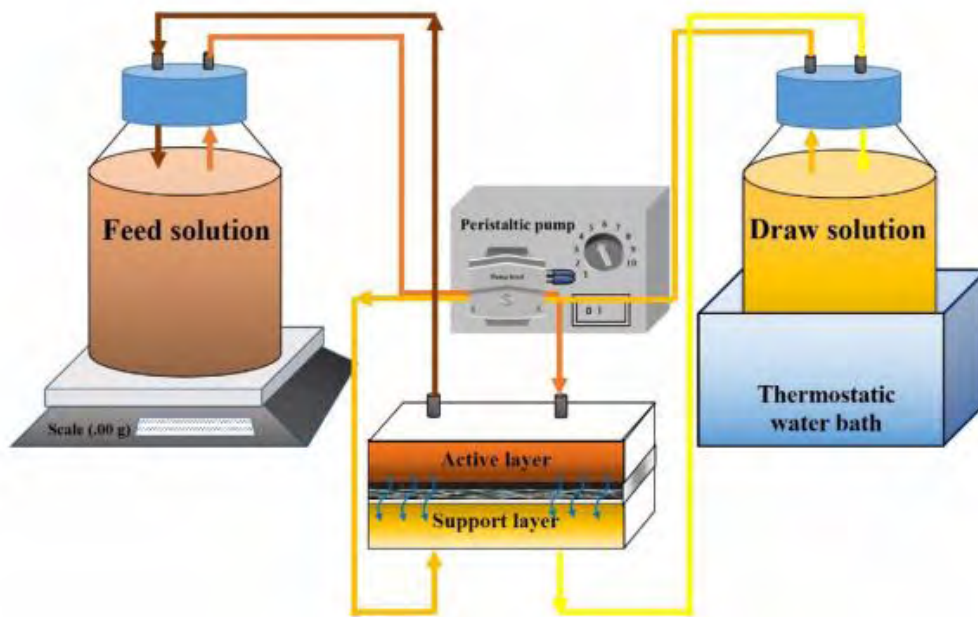
Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου της αντίστροφης όσμωσης είναι τα ακόλουθα:

- Υψηλό κόστος λειτουργίας
- Υψηλό ενεργειακό κόστος
- Υψηλότεροι όγκοι εκκένωσης
- Υψηλότερος όγκος συμπυκνώματος από τη νανοδιήθηση
- Υψηλή πίεση λειτουργίας
- Απαιτεί νερό επεξεργασίας (προ-φιλτράρισμα 0,1 - 20 microns)
- Η αντίστροφη όσμωση παρέχει συνήθως νερό με 'επιθετικό' επίπεδο pH (χαμηλό ή υψηλό pH στο νερό με λίγα ιόντα).

#### **2.4.4 Εμπρόσθια φυσική όσμωση**

Η διαδικασία της εμπρόσθιας φυσικής όσμωσης, όπως προαναφέρθηκε δημιουργείται όταν διαλύματα τροφοδοσίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαχωρίζονται με μια ημιπερατή μεμβράνη [96]. Χωρίς την απαίτηση για εξωτερική εφαρμογή υδραυλικής πίεσης, η φυσική όσμωση μπορεί να εγκατασταθεί με απλές και οικονομικές συσκευές χαμηλής πίεσης που με τη σειρά τους μειώνουν το κόστος κεφαλαίου που συνδέεται με την άντληση και την κατασκευή του συστήματος [97] (Εικ.2.12).





**Εικόνα 2.12. Βασική αρχή λειτουργίας εμπρόσθιας όσμωσης [98].**

Σε αντίθεση με τις άλλες διαδικασίες διήθησης μεμβράνης η κινητήρια δύναμη της διάχυσης του νερού μέσω της μεμβράνης προέρχεται από τη διαφορά της οσμωτικής πίεσης μεταξύ της τροφοδοσίας (με χαμηλή οσμωτική πίεση) και του διαλύματος έλξης (με υψηλή οσμωτική πίεση) [99]. Η κατανάλωση ενέργειας σε αυτού του είδους τη διαδικασία είναι χαμηλότερη.

Για παράδειγμα, στην αφαλάτωση [100] και σε άλλες διαδικασίες [101, 102], αναφέρεται ότι στην περίπτωση της εμπρόσθιας όσμωσης η κατανάλωση ενέργειας ανέρχεται σε  $0,84 \text{ kWh/m}^3$ , δηλαδή πολύ χαμηλότερη από εκείνη των διαδικασιών αντίστροφης όσμωσης και νανοδιήθησης.

Έτσι, αυτή η αναδυόμενη τεχνολογία έχει αντιμετωπιστεί ως βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική λύση ανάμεσα στις κλασικές τεχνολογίες διαχωρισμού με βάση τη μεμβράνη. Η ικανότητα απόρριψης σχεδόν όλων των διαλυμένων ουσιών και των αιωρούμενων στερεών και η λειτουργία τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι κάποια από τα μεγάλα οφέλη της διαδικασίας. Λόγω αυτών, η εμπρόσθια όσμωση έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά για διαδικασίες αφαλάτωσης, επεξεργασίας αποβλήτων, επεξεργασίας τροφίμων και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [97].

Η εμπρόσθια όσμωση μπορεί να επεξεργάζεται πολύπλοκες ροές αποβλήτων, ωστόσο, τα διαλύματα που προκύπτουν πρέπει μετά την άντληση νερού από το

διάλυμα τροφοδοσίας να αναγεννηθούν. Αυτή η διαδικασία μέχρι σήμερα εξακολουθεί να είναι μια ενεργειακά εντατική διαδικασία και αυτό έχει περιορίσει την εφαρμογή της τεχνολογίας της εμπρόσθιας όσμωσης σε πολλά πεδία επεξεργασίας νερού [103]. Σήμερα προτείνεται η επεξεργασία αραιωμένης τροφοδοσίας στο σύστημα της εμπρόσθιας όσμωσης.

Για παράδειγμα, οι Hu et al. [104] πρόσφατα πρότειναν μια διαδικασία οσμωτικής αραιώσης με τη χρήση του πολτού βιοαερίου ως το διάλυμα έλξης, και ως διάλυμα τροφοδοσίας πρότειναν νερό που περιέχει ιόντα βαρέων μετάλλων. Η ροή ύδατος και η συγκεκριμένη ροή αντίστροφης διαλυτής ουσίας αξιολογούνται χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη κοίλης ίνας εργαστηριακής κλίμακας προκειμένου να εκτιμηθούν οι επιδράσεις της λειτουργικής κατάστασης στην απόδοση της εμπρόσθιας όσμωσης.

Με βάση τα αποτελέσματά τους τα  $Cd^{2+}$  και  $Pb^{2+}$  ιόντα στο διάλυμα τροφοδοσίας κατακρατήθηκαν αποτελεσματικά από τη μεμβράνη εμπρόσθιας όσμωσης και οι συντελεστές απόρριψης ήταν υψηλοί, της τάξεως, 98,5% και 97% αντίστοιχα [104].

Οι Zhao et al. [105] προκειμένου να απομακρύνουν αποτελεσματικά ιόντα βαρέων μετάλλων από λύματα, παρασκεύασαν μια νέα μεμβράνη εμπρόσθιας όσμωσης σύνθετου λεπτού υμενίου (TFC). Συγκεκριμένα αυτή είχε στρώμα στήριξης από υαλοβάμβακα και πολυαμίδιο του βόειου ορού αλβουμίνης (BSA), με διογκώσιμο ενεργό στρώμα. Αυτή χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό με την ενισχυμένη μέθοδο ροής διαλυτοποίησης-διάχυσης.

Τα αποτελέσματα διαχωρισμού έδειξαν ότι η κατάλληλη προσθήκη BSA στο δραστικό στρώμα βελτίωσε τη διαδικασία διαλυτοποίησης-διάχυσης της στιβάδας του πολυαμιδίου, παρέχοντας διογκώσιμες θέσεις ως κανάλια νερού σε υδατικά διαλύματα και ενισχύοντας την απόρριψη των ιόντων βαρέων μετάλλων.

Επιπλέον, το εξαιρετικά μεγάλο πορώδες και το μέγεθος πόρου του στρώματος στήριξης από υαλοβάμβακα παρέχει ομαλές διαδρομές ροής, επιταχύνοντας τη διαδικασία ροής και ανακουφίζοντας το πρόβλημα της πύκνωσης των μεμβρανών λόγω αύξησης της συγκέντρωσης.

Οι Wu et al. [98] διερεύνησαν την αφαίρεση ιχνών υδραργύρου από μολυσμένα απόβλητα με τη μέθοδο της εμπρόσθιας όσμωσης. Επίσης μελετήθηκαν πειραματικά οι λειτουργικές επιδόσεις και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης υδραργύρου με

τη βοήθεια δύο ανόργανων αλάτων ( $\text{NaCl}$  και  $\text{MgCl}_2$ ) με διαφορετικά σθένη διερευνώνται υπό μεταβαλλόμενη συγκέντρωση διαλύματος, pH και θερμοκρασίας.

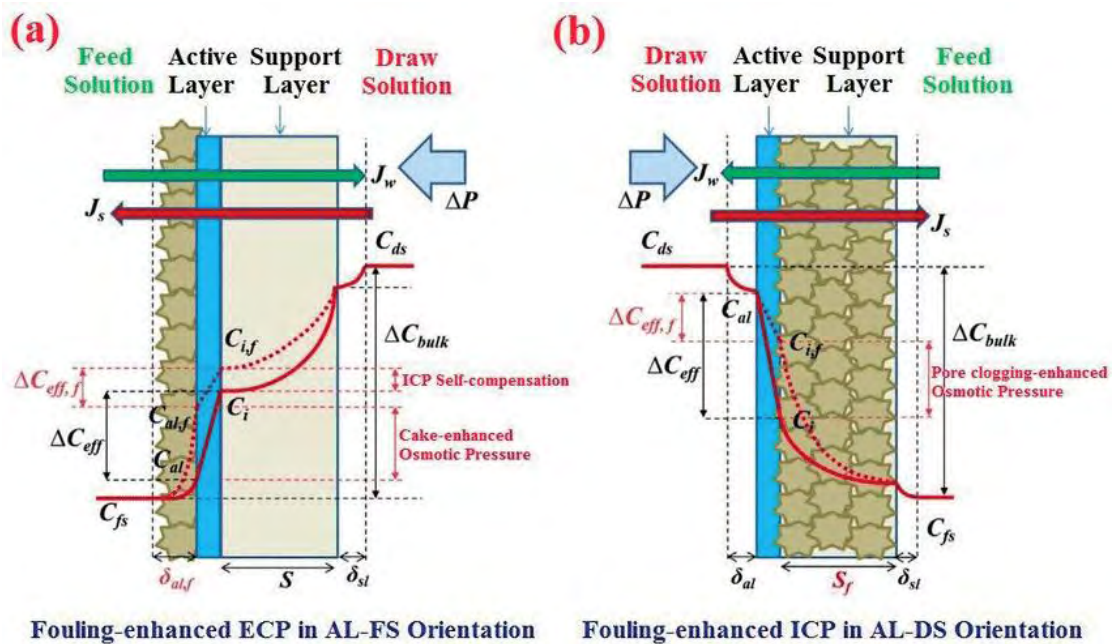
Με βάση τους ερευνητές οι λειτουργικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση εισροής επηρεάζουν σημαντικά τη ροή του νερού αλλάζοντας την εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης (ICP) και την οσμωτική πίεση. Αυτή η επίδραση θερμοκρασίας στην ICP εμφανίζεται έμμεσα μέσω της διάχυσης της διαλυτής ουσίας [98].

Αξίζει να αναφερθεί ότι υψηλή απόρριψη υδραργύρου επιτεύχθηκε με διαλύματα έλξης 1 M  $\text{NaCl}$  (98,2%) και  $\text{MgCl}_2$  (99,9%). Επιπλέον, όταν ο ρυθμός ανάκτησης λειτουργίας έφθασε το 50%, η διαδικασία κατακρατούσε πάνω από 98% την απόρριψη του υδραργύρου. Ωστόσο ένα σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάστηκε ήταν η υψηλή προσρόφηση του υδραργύρου στην επιφάνεια της μεμβράνης και οι υπερβολικές ποσότητες υδραργύρου που μεταφέρονταν στο διάλυμα έλξης [98].

Στην ιδανική περίπτωση, η μεμβράνη της εμπρόσθιας όσμωσης περιορίζει τη διέλευση οποιωνδήποτε διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα έλξης. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, μικρές ποσότητες διαλυμένης ουσίας διαρρέουν πάντα στο διάλυμα τροφοδοσίας, όπως το φαινόμενο που είναι γνωστό ως διάχυση άλατος. Το φαινόμενο αυτό όχι μόνο μειώνει την κινητήρια δύναμη, αλλά και ενισχύει τη ρύπανση της μεμβράνης.

Από την άλλη πλευρά, η εσωτερική πόλωση που δημιουργείται λόγω συγκέντρωσης, μειώνει σημαντικά την απόδοση της μεμβράνης λόγω της μειωμένης κλίσης συγκέντρωσης σε όλη την έκταση της μεμβράνης. Αυτή λαμβάνει χώρα εντός της πορώδους στιβάδας της μεμβράνης, ενώ η εξωτερική πόλωση λόγω συγκέντρωσης λαμβάνει χώρα στη διεπαφή στρώματος-ρευστού.

Σε σύγκριση με την εξωτερική πόλωση, η εσωτερική πόλωση επιφέρει σοβαρότερη επίδραση στη μείωση της ροής του νερού. Κατά τη λειτουργία της εμπρόσθιας όσμωσης, η γραμμική μείωση της ροής του νερού παρατηρείται κανονικά με την αύξηση του χρόνου. Αυτή η τάση προκαλείται από την εξωτερική πόλωση, από την πλευρά του διαλύματος τροφοδοσίας και από την εσωτερική πόλωση στην πλευρά του διαλύματος έλξης (Εικ.2.13).



Εικόνα 2.13. Σχηματική απεικόνιση της εσωτερικής και εξωτερικής πόλωσης λόγω συγκέντρωσης στην εμπρόσθια όσμωση [106].

Η εμφάνιση γενικότερα της πόλωσης λόγω συγκέντρωσης και η αραιώση του διαλύματος διαπερατότητας με νερό συνεισέφεραν συντονισμένα στη μείωση της διαφοράς της οσμωτικής πίεσης. Επίσης για τον καθορισμό των συνθηκών της εσωτερικής πόλωσης λόγω συγκέντρωσης, μεγάλο ρόλο παίζουν και τα δομικά χαρακτηριστικά του πορώδους της μεμβράνης, το πάχος της και άλλα χαρακτηριστικά της. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να μετριαστεί η επίδραση της εσωτερικής πόλωσης είναι να χρησιμοποιηθεί μεμβράνη εμπρόσθιας όσμωσης με λεπτό, χωρίς ελαττώματα επιλεκτικό στρώμα και εξαιρετικά πορώδες υπόστρωμα [106].

#### 2.4.4.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι τα εξής:

- Μη εφαρμοζόμενη πίεση και επομένως χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας
- Το στρώμα που δημιουργείται επάνω στη μεμβράνη λόγω των προσροφημένων ουσιών δεν είναι συμπαγές καθώς δεν εφαρμόζεται πίεση με αποτέλεσμα να μη μειώνεται η φυσική ροή του υγρού προς επεξεργασία.
- Δεν απαιτεί αλλαγή φάσης ούτε χρήση χημικών, άρα σημαίνει μικρότερο λειτουργικό κόστος.
- Βελτιωμένη απόδοση και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής μεμβράνης

Τα κύρια μειονεκτήματα της προτεινόμενης μεθόδου είναι:

- Αντιστροφή της ροής του διαλύματος που έχει επεξεργαστεί
- Δημιουργία εξωτερικής και εσωτερικής πόλωσης λόγω συγκέντρωσης

#### **2.4.5 Μικροδιήθηση**

Η μικροδιήθηση ανήκει σε παρόμοια κατηγορία με αυτή της υπερδιήθησης, δηλαδή στις τεχνικές απομάκρυνσης με μεμβράνη, αλλά χαμηλής πίεσης. Για τις διεργασίες διαχωρισμού μεμβράνης χαμηλής πίεσης η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων περιορίζεται από το μεγάλο μέγεθος πόρων τους επιτρέποντας να περάσουν τα ιόντα βαρέων μετάλλων [107].

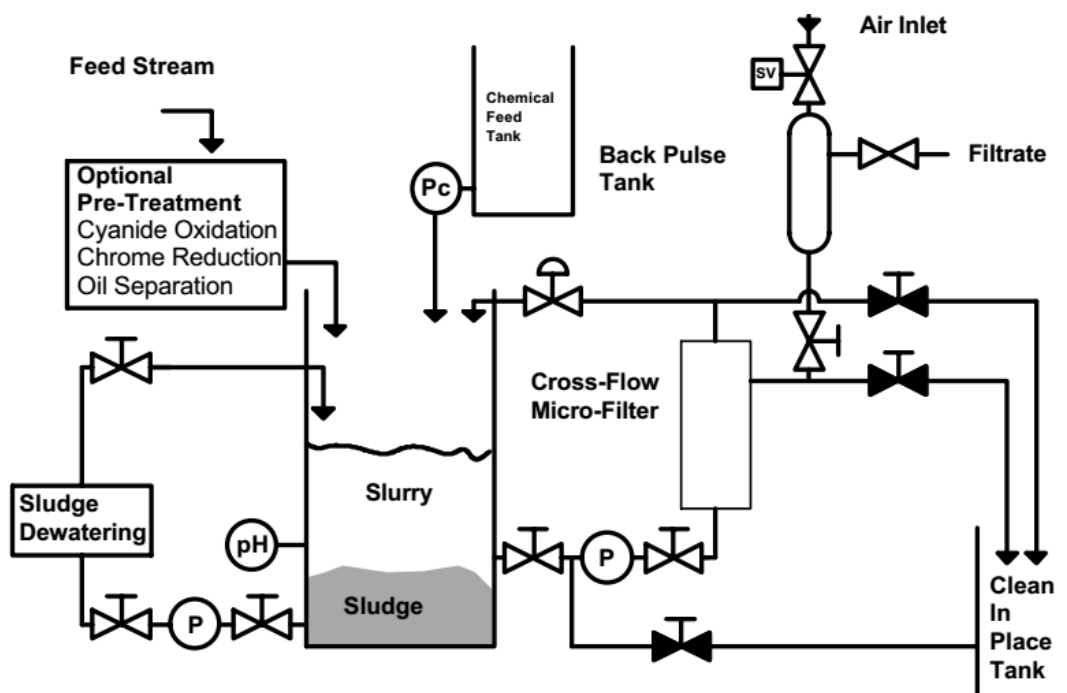
Οι Wang et al. [108] για παράδειγμα ανέπτυξαν μια μεμβράνη μικροδιήθησης, βασισμένη σε ινώδη ικρίωμα πολυακρυλονιτριλίου (PAN)/πολυεστέρα πολυαιθυλενίου δύο επιπέδων που περιέχει έγχυση εξαιρετικά λεπτών λειτουργικών κυτταρινικών νανοϊνών (διάμετρος περίπου 5 nm). Αυτοί απέδειξαν ότι αυτές οι μεμβράνες μπορούν ταυτόχρονα να απομακρύνουν τα βακτήρια, τους ιούς και τα τοξικά ιόντα βαρέων μετάλλων.

Αυτές οι μεμβράνες ήταν ικανές να απομακρύνουν πλήρως την *Escherichia coli*, έχοντας ικανότητα προσρόφησης 100 mg Cr<sup>6+</sup> ή 260 mg Pb<sup>2+</sup> ανά γραμμάριο νανοφλούδας κυτταρίνης, με υψηλό ποσοστό διείσδυσης (1300 L/m<sup>2</sup>h/psi). Η ανάπτυξη αυτών των μεμβρανών βασίστηκε στη δημιουργία μιας δομής τύπου ιστού με πολύ υψηλή πυκνότητα φορτίου και μεγάλη επιφάνεια επιφάνειας ανά μονάδα όγκου για την προσρόφηση των μολυσματικών μορίων.

Ως εκ τούτου, η χρήση μεθόδων μεμβράνης χαμηλής πίεσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μολυσμένα νερά αποτελεί δύσκολο έργο. Εάν για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων μπορεί να αναπτυχθεί αποτελεσματική, με μεγάλη απόδοση, μεμβράνη χαμηλής πίεσης, τότε η αποτελεσματικότητα κόστους των διεργασιών μεμβράνης μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά καθώς η μεμβράνη χαμηλής πίεσης έχει πολύ υψηλότερη ροή και μικρότερο κόστος επένδυσης σε σύγκριση με τις μεμβράνες υψηλής πίεσης και τις μεμβράνες πρόσθιας όσμωσης.

Για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα των μεμβρανών χαμηλής πίεσης, ένα από τα πιο αποτελεσματικά πρωτόκολλα που έχουν αναπτυχθεί είναι η ανάπτυξη διεργασιών διασταυρούμενης ροής, για την ενίσχυση της απόρριψης βαρέων μετάλλων [107].

Σήμερα στην αγορά από την treatment products corporation πωλείται σύστημα μικροδιήθησης με διασταυρούμενη ροή (Εικ.2.11) [109].



**Εικόνα 2.14.** Εμπορικό σύστημα μικροδιήθησης με διασταυρούμενη ροή για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων [109].

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές για τα συστήματα CrossFlow Microfiltration είναι η επεξεργασία μεταλλικών φινιρισμάτων και άλλων αποβλήτων για την απομάκρυνση των μετάλλων με καθίζηση και διήθηση [109].

Ιστορικά, αυτή η διαδικασία έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας συνεχείς μονάδες καθίζησης. Πολυηλεκτρολύτες (πολυμερή) και παράγοντες κροκίδωσης προστίθενται για τη συσσωμάτωση των μικρών σωματιδίων που σχηματίζονται ως ίζημα διαλυμένων μετάλλων. Το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων είναι το κλειδί για την επίτευξη αποτελεσματικού διαχωρισμού.

Οι μέθοδοι καθίζησης βαρύτητας έχουν το αρχικό μειονέκτημα ότι για την επίτευξη του σωστού μεγέθους σωματιδίων είναι απαραίτητη η χορήγηση της σωστής δοσολογίας πολυμερούς και κροκιδωτικού [109]. Η μικρότερη αναλογία οδηγεί σε αναποτελεσματική αφαίρεση, ενώ η μεγαλύτερη αναλογία είναι δαπανηρή και συχνά

οδηγεί σε αναποτελεσματική απομάκρυνση και ρύπανση ή τσιμεντοποίηση συστημάτων μετά τη διήθηση.

Αυτά τα προβλήματα μπορεί να είναι δύσκολα ακόμη και με ένα υγρό απόβλητο σταθερής σύνθεσης και ροής, αλλά συχνά καθίστανται ανυπέρβλητα όταν η σύνθεση και η ροή των λυμάτων ποικίλλουν συχνά και ευρέως, όπως συμβαίνει με τα περισσότερα συνδυασμένα ρεύματα διεργασίας.

Για να γίνονται επομένως οι συνεχείς προσαρμογές που είναι αναγκαίες για να τηρούνται οι απαιτήσεις απόρριψης απαιτείται συχνά ένας χειριστής πλήρους απασχόλησης. Επίσης πολλές φορές ένα συμβατικό σύστημα είναι αρκετά μεγαλύτερο και καταναλώνει μεγάλο και πολύτιμο χώρο δαπέδου. Επίσης αναφέρεται ότι προκειμένου να επιτευχθεί η συμμόρφωση με τα σημερινά πρότυπα εκφόρτισης, είναι συχνά απαραίτητο να χρησιμοποιείται διήθηση για την αφαίρεση υπολειμματικών αιωρούμενων στερεών.

Το μικρο-φίλτρο διασταυρούμενης ροής μοιάζει με εναλλάκτη θερμότητας κελύφους και σωλήνα με πορώδεις σωληνοειδείς μεμβράνες. Το συμπύκνωμα ιλύος επανακυκλοφορεί με υψηλές αξονικές ταχύτητες μέσω των σωλήνων και το καθαρό διήθημα διέρχεται ακτινικά μέσω των τοιχωμάτων του σωλήνα. Η ιλύς απομακρύνεται περιοδικά ή συνεχώς από τη δεξαμενή ανακύκλωσης για αφυδάτωση ή απόρριψη [109].

Οι πορώδεις σωλήνες των 0,2 μικρών παρέχουν ένα θετικό φυσικό φραγμό στον ίζηματοποιητή μετάλλων. Τα κατακρημνισμένα μέταλλα απομακρύνονται χωρίς τη βοήθεια ή τη χρήση παραγόντων συσσωμάτωσης. Η ροή ανακύκλωσης βοηθά στο συνεχή καθαρισμό των τοιχωμάτων των σωλήνων [109].

Γενικότερα τα στερεά προσβάλλουν τη μεμβράνη και μειώνουν την ταχύτητα του διηθήματος. Για τη διατήρηση υψηλών ρυθμών διήθησης χρησιμοποιείται συχνά ένα σύστημα backpulse (σύστημα οπίσθιας παλινδρόμησης). Το σύστημα οπίσθιας παλινδρόμησης χρησιμοποιεί πεπιεσμένο αέρα για την περιοδική αναγκαστική διόγκωση του διηθήματος προς τα πίσω μέσω των τοιχωμάτων του σωλήνα. Τα στερεά δονούνται για να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του εσωτερικού τοιχώματος του σωλήνα και σαρώνονται από το φίλτρο από το ρεύμα ανακύκλωσης.

Τελικά οι μεμβράνες ρυπαίνονται μέχρι το σημείο όπου απαιτείται χημικός καθαρισμός. Για εφαρμογές αφαίρεσης μετάλλων οι μεμβράνες καθαρίζονται τυπικά με άντληση αραιού οξέος προς τα πίσω μέσω των σωληνωτών μεμβρανών. Η τυπική συχνότητα καθαρισμού που βασίζεται σε λειτουργία 24 ωρών την ημέρα είναι μία φορά την εβδομάδα και απαιτεί περίπου 20 λεπτά.

Τα κύρια πλεονεκτήματα του προτεινόμενου συστήματος είναι:

1. Συσσωμάτωση: Καθώς τα στερεά συμπυκνώνονται στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας και η συγκέντρωση αυξάνει τη φυσική πήξη και συσσωμάτωση, στις περισσότερες εφαρμογές το συμπύκνωμα αφυδατώνεται εύκολα χωρίς προετοιμασία ιλύος. Επίσης για την αποξήρανση της ιλύος συνήθως χρησιμοποιούνται πρέσες ή φίλτρα τσάντας.
2. Απόρριψη αλάτων: Πολλοί χρήστες αυτού του συστήματος έχουν αναφέρει μείωση των διαλυμένων αλάτων του διηθήματος σε σύγκριση με τη σύσταση των αποβλήτων εισόδου. Αυτή η μείωση των διαλυμένων αλάτων είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού ενθυλάκωσης αλάτων αλληλεπίδρασης ιλύος και μεμβρανών.
3. Ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση νερού: Σε πολλές λειτουργίες μικρο-διήθησης τα άλατα του διηθήματος παρακολουθούνται με τη ρύθμιση της αγωγιμότητάς τους και ανακυκλώνονται για να επεξεργαστούν μόνο με περιοδική ανατροπή σε αποχέτευση.
4. Χημική ανάκτηση: Ορισμένες ιλύες έχουν αξία. Ένα παράδειγμα είναι η σκωρία υδροξειδίου σιδήρου από διεργασίες καθαρισμού χάλυβα. Αυτού του είδους η ιλύς μπορεί να συμπυκνωθεί σε 10% συν ιλυώδες διάλυμα, ενώ παράγεται ένα διήθημα που περιέχει λιγότερο από 0,2 ppm του σιδήρου. Το τελικό συμπύκνωμα στη συνέχεια αναμειγνύεται με το χρησιμοποιημένο υγρό και πωλείται σε δημοτικές μονάδες επεξεργασίας. Τα διαλυμένα στερεά στο διήθημα μπορεί επίσης να είναι πολύτιμα. Ένα παράδειγμα αυτού είναι η ανάκτηση του θειικού νατρίου από ηλεκτρολυτική αποστείρωση.
5. Ποιότητα των αποβλήτων: παράγει χαμηλότερα επίπεδα μεταλλικών αποβλήτων από τα συμβατικά συστήματα. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα συνήθως μειώνονται κάτω από το 0,5 ppm.



6. Μείωση του κόστους δειγματοληψίας: το κόστος δειγματοληψίας και η ανάλυση των φορτίων στο εργαστήριο μπορούν να μειωθούν σημαντικά ή να εξαλειφθούν μέσω της διεργασίας της ανακύκλωσης.
7. Εύκολο στην εγκατάσταση
8. Θετικό φυσικό φράγμα
9. Απλή λειτουργία
10. Χαμηλή πίεση λειτουργίας
11. Ανθεκτική κατασκευή
12. Συνεπής ποιότητα φιλτραρίσματος
13. Αυτόματοι έλεγχοι
14. Ημιαυτόματη καθαριότητα
15. Απόλυτο πορώδες 0,2 micron

#### 2.4.5.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα της προτεινόμενης μεθόδου είναι τα εξής:

- Απαιτείται χαμηλή πίεση λειτουργίας.
- Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, σε σύγκριση με τη νανοδιήθηση ή την αντίστροφη όσμωση.
- Απαιτούνται λίγες χειρωνακτικές ενέργειες και σχετικά οικονομικές.
- Δεν απαιτείται κατανάλωση ενέργειας για την αλλαγή φάσης, όπως π.χ. τεχνικές εξάτμισης.

Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι:

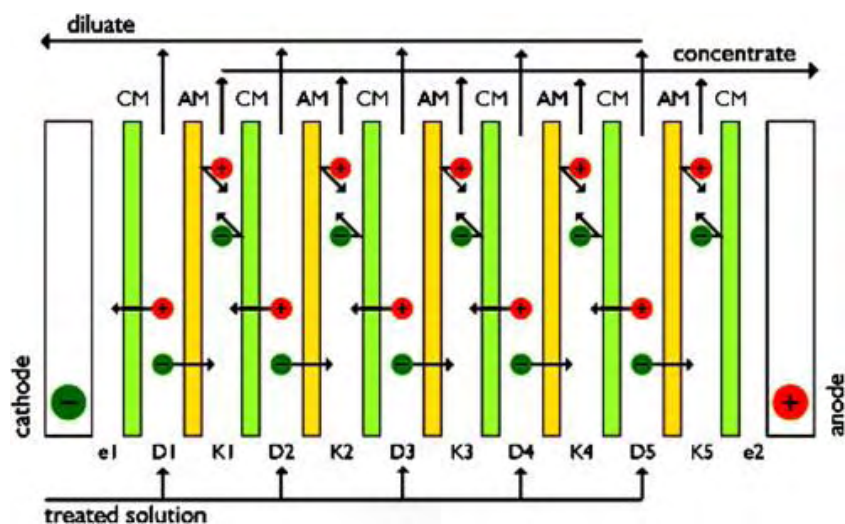
- Ευαίσθητα σε οξειδωτικές χημικές ουσίες (π.χ. νιτρικό οξύ, θειικό οξύ, υπεροξείδιο και υπερθειικό άλας σε υψηλές συγκεντρώσεις)
- Μπορεί να προσβληθεί από σκληρά και αιχμηρά σωματίδια > 0,1 mm, οπότε είναι η προ-διήθηση απαραίτητη
- Μείωση της απόδοσης της μεμβράνης αν πλυθεί συνήθως σε πίεση μεγαλύτερη από 1 bar.

#### 2.4.6 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis) είναι μια μέθοδος διαχωρισμού μεμβράνης κατά την οποία τα ιονισμένα είδη στο διάλυμα διέρχονται μέσω μιας μεμβράνης

ανταλλαγής ιόντων με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού. Αυτού του είδους οι μεμβράνες είναι λεπτά φύλλα πλαστικών υλικών, είτε με ανιονικά ή κατιονικά χαρακτηριστικά.

Όταν ένα διάλυμα περιέχει ιοντικά είδη και διέρχονται μέσα από τη μεμβράνη, τα ανιόντα οδηγούνται προς την άνοδο και τα κατιόντα προς την κάθοδο, διασχίζοντας την ανιονική ή την κατιονική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (Εικ.2.15).



Εικόνα 2.15. Αρχή λειτουργίας μεθόδου ηλεκτροδιάλυσης [32].

Όπως απεικονίζεται στην Εικ.2.15, είναι μια διαδικασία στην οποία ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ιόντων από υδατικά διαλύματα κάτω από την κινητήρια δύναμη μιας διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού.

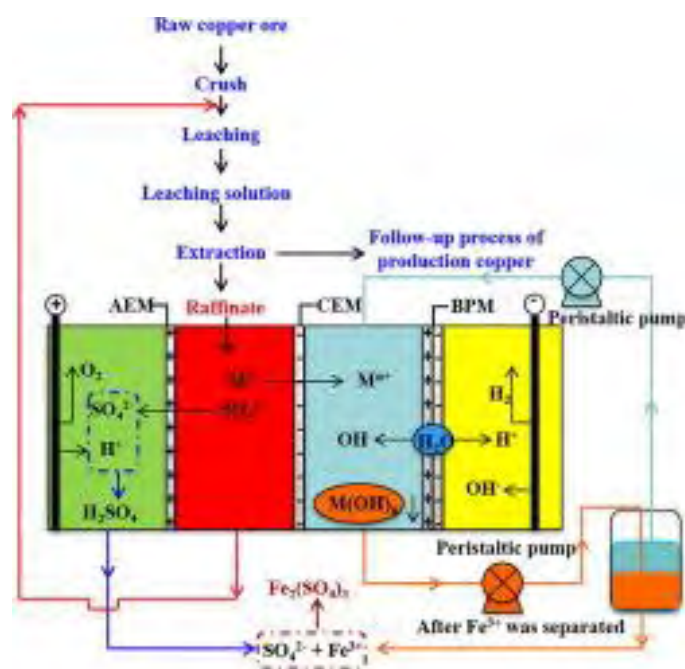
Η διαδικασία, που απεικονίζεται χρησιμοποιεί μια συστοιχία μεμβρανών, που είναι χτισμένη με βάση την αρχή της πίεσης φίλτρου. Μια συστοιχία μπορεί να αποτελείται από 200-400 εναλλασσόμενες κατιονικές και ανιονικές μεμβράνες μεταξύ δύο ηλεκτροδίων.

Το υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας ρέει διαμέσου των ηλεκτροδίων μεταξύ κάθε ζεύγους μεμβρανών. Όταν εφαρμόζεται μία διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) στο διάλυμα τροφοδοσίας κινούνται προς την κάθοδο. Αυτά τα ιόντα περνούν εύκολα διαμέσου των αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών ανταλλαγής κατιόντων, αλλά διατηρούνται από τις θετικά φορτισμένες μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων.

Παρομοίως, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) κινούνται προς την άνοδο, και διέρχονται μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων και συγκρατούνται από την μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων. Λόγω της διευθέτησης των ιόντων μέσω της εκλεκτικότητας των μεμβρανών, τα ιόντα συγκεντρώνονται και απομακρύνονται από το υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας σε δύο ξεχωριστά ρεύματα [32].

Πρόσφατα οι Liu et al. [110] επεξεργάστηκαν τα υγρά ρεύματα που παράγονται κατά την υδρομεταλλουργική επεξεργασία μεταλλεύματος χαλκού. Αυτά είναι δύσκολα στην επεξεργασία, επειδή είναι έντονα όξινα και έχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (σίδηρος, ψευδάργυρος, χαλκός κ.λπ.).

Σε αυτή τη μελέτη μελετήθηκε ένα σύστημα ηλεκτροδιάλυσης διπολικής μεμβράνης (BMED) για την επεξεργασία αυτού του προκλητικού ρεύματος, διότι τα άλατα μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα οξέα και τις βάσεις τους, γεγονός που καθιστά δυνατή την ανάκτηση του αρχικού ρεύματος. Επίσης στόχος ήταν να επαναχρησιμοποιηθεί το καθαρό νερό, μετά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, ως εισροή έκπλυσης, ώστε να επιτευχθεί μηδενική απόρριψη λυμάτων.

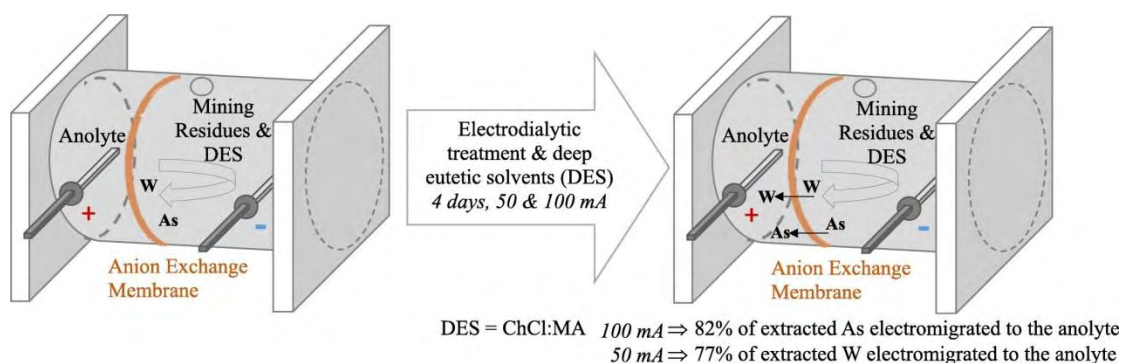


**Εικόνα 2.16. Προτεινόμενο σύστημα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρεύματα ορυχείου χαλκού [110].**

Με βάση τα αποτελέσματά τους τα ποσοστά απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων ήταν 99,3% (σίδηρος), 99,1% (ψευδάργυρος), 99,0% (χαλκός), 84,9% (νικέλιο), 70,6%

(χρώμιο), 95,8% (κάδμιο) και 94,8% (αρσενικό). Τα κατιόντα βαρέων μετάλλων αφαιρέθηκαν κυρίως στον θάλαμο βαρέων μετάλλων (HMC) και τα ανιόντα αφαιρέθηκαν κυρίως στο διαμέρισμα οξέος. Επίσης εξήχθη το συμπέρασμα ότι το καθαρό ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διάλυμα έκπλυσης μετά την επεξεργασία [110].

Οι Almeida et al. [111] με τη σειρά τους μελέτησαν κατάλοιπα ορυχείων βολφραμίου, λόγω του περιεχομένου αρσενικού με τη διαδικασία της ηλεκτροδιάλυσης χρησιμοποιώντας ευτηκτικές διαλυτικές ουσίες. Από το συνολικό αρσενικό και το βολφράμιο που εξάγεται, το 82% και το 77% αντιστοίχως αφαιρέθηκαν με επιτυχία προτείνοντας ένα σύστημα κυκλικής οικονομίας (Εικ.2.17), καθώς το τελικό επεξεργασμένο υπόλειμμα θα μπορούσε να ενσωματωθεί στην παραγωγή δομικών υλικών, περιορίζοντας τα σημερινά περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στους τομείς των μεταλλείων όσο και στον κατασκευαστικό τομέα.



**Εικόνα 2.17.** Προτεινόμενο σύστημα ηλεκτροδιάλυσης για απομάκρυνση αρσενικού από υγρό ρεύμα μεταλλείων βολφραμίου [111].

#### 2.4.6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι [112]:

- Διαχωρίζει τα βαρέα μέταλλα χωρίς να επέλθει κάποια αλλαγή φάσης,
- Η αλλαγή χωρίς αλλαγή φάσης έχει ως αποτέλεσμα σχετικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.
- Το παραγόμενο νερό χρειάζεται περιορισμένη προεπεξεργασία. Συνήθως απαιτείται μόνο η χλωρίωση για απολύμανση.

- Επειδή το σύστημα απομακρύνει μόνο ιονισμένα είδη, είναι κατάλληλο για τον διαχωρισμό μη ιονισμένων συστατικών που έχουν ιονισθεί.
- Η οσμωτική πίεση δεν είναι ένας παράγοντας στο σύστημα, οπότε η πίεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκέντρωση των διαλυμάτων

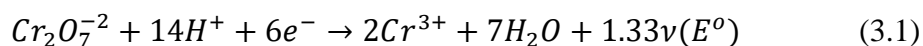
Τα κύρια μειονεκτήματα αυτού του συστήματος είναι τα ακόλουθα [112]:

- Δεν μπορούν να απομακρυνθούν η οργανική ύλη και τα κολλοειδή.
- Απαιτούνται λεπτομερείς έλεγχοι και η διατήρησή τους σε άριστη κατάσταση είναι δύσκολη.
- Η επιλογή υλικών κατασκευής για μεμβράνες και στοίβα είναι σημαντική για τη διασφάλιση της συμβατότητας με το ρεύμα τροφοδοσίας.

### Κεφάλαιο 3. Προηγμένες μέθοδοι απομάκρυνσης

Τα μεταλλικά ιόντα των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο υδάτινο σύστημα, με βάση τις συμβατικές μεθόδους υπόκεινται συνήθως σε χημική μετατροπή, με την οποία κατακρημνίζονται σε πιο απλά χημικά είδη. Μετά την κατακρήμνιση ακολουθείται εκχύλιση σε περιοχές pH όπου το μέταλλο υπάρχει ως στερεό ίζημα.

Για παράδειγμα, σε σχετικά χαμηλό pH, ένα μέταλλο όπως το Cr (VI) θα μπορούσε να αναχθεί σε Cr (III) μέσω της ακόλουθης αντίδρασης οξειδαναγωγής (redox):



ακολουθούμενη από καταβύθιση ως υδροξείδιο του χρωμίου ( $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ ) σε υψηλότερο pH. Λόγω της διαφοράς στο ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των δυο καταστάσεων, απαιτούνται σημαντικές ποσότητες ενέργειας για να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της αναγωγής.

Συνεπώς, η αναγωγή του Cr (VI) σε Cr (III) δε συμβαίνει ποτέ στα φυσικά υδάτινα συστήματα αυθόρμητα στο pH που βρίσκονται και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κοινά αναγωγικά μέσα όπως ο θειούχος σίδηρος ( $\text{FeS}$ ) και πυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ), καθώς και οι δύο είναι φυσικοί αναγωγείς, έχουν χρησιμοποιηθεί για να καθιζάνουν το Cr με οικονομικό τρόπο.

Το κύριο μειονέκτημα των χημικών διεργασιών για την επεξεργασία των υδάτινων συστημάτων με βαρέα μέταλλα είναι ότι η διαδικασία είναι περιβαλλοντικά παρεμβατική λόγω της παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων τοξικής ιλύος που είναι δύσκολο να διατεθεί στη συνέχεια. Επιπλέον, η επεξεργασία καθίσταται όλο και πιο δαπανηρή καθώς η υπόλοιπη συγκέντρωση του ρύπου γίνεται μικρότερη. Στην επόμενη υποενότητα αναλύονται και συζητούνται σύγχρονες μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

### 3.1 Σύγχρονες μέθοδοι προσρόφησης βαρέων μετάλλων

Οι συμβατικές πρακτικές για την αφαίρεση μεταλλικών ιόντων κυριαρχούνται από χημικές μεθόδους όπως η χημική καταβύθιση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων, οργανικά πολυμερή (άμυλο, πολυ ιόντα και ξανθικά), πήξη, όσμωση, χημικά διεγχειρόμενη εκχύλιση, προσρόφηση μέσω ενεργού άνθρακα, ηλεκτροκαταβύθιση, και ηλεκτροδιάλυση [113]. Αλλά αυτές οι μέθοδοι θεωρούνται δαπανηρές και λιγότερο αποτελεσματικές για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων [114].

#### 3.1.1 Βιοπροσρόφηση (βιοσυσσωμάτωση) με άλγη (*phycoremediation*)

Σε αντίθεση με αυτές τις μεθόδους, η εφαρμογή ανόργανων προσροφητικών όπως άργιλος, λάσπη, τέφρα, στυπτηρία και άλλων οργανικών απορροφητικών ουσιών (βιομάζα αποβλήτων, γεωργικά υπολείμματα, φύλλα φυτών κ.λπ.) βρέθηκε [115, 116] να είναι πιο οικονομική, αλλά όχι το ίδιο αποτελεσματική.

Αυτές οι συμβατικές μέθοδοι απαιτούν μεγάλη ποσότητα ενέργειας και χημικών [117]. Έτσι, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί σύγχρονα, οικονομικά και βιώσιμα προσροφητικά. Οι περισσότεροι από τους ερευνητές επικεντρώνονται σε προσπάθειες για την ανάπτυξη κατάλληλων προσροφητικών για την πλήρη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

Η μικροάλγη ανήκει στην ομάδα των φωτοσυνθετικών οργανισμών και ως οργανισμοί έχουν τεράστια φωτοσυνθετική αποτελεσματικότητα, καθώς περίπου το 32% της παγκόσμιας φωτοσύνθεσης διεξάγεται από μικροάλγη [118]. Για την πρόσληψη των βασικών βαρέων μετάλλων αυτά εκτελούν ένα συγκεκριμένο μηχανισμό.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μικροάλγης είναι η ταχεία ικανότητα απορρόφησης μετάλλων, μειωμένος χρόνος επεξεργασίας, πιο ενεργειακά αποδοτική διεργασία, φιλική προς το περιβάλλον, με δυνατότητα ανακύκλωσης, οικονομική, εξαιρετικά αποτελεσματική.

Εκτός από τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων, οι μικροάλγεις προσφέρουν και τη δυνατότητα εύκολης ανάκτησης βαρέων μετάλλων με μερικές απλές φυσικές και χημικές μεθόδους εκρόφησης [119].

Γενικά, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που βασίζεται σε άλγη θεωρείται ως μέρος της βιοανάδρασης και περιλαμβάνει βιοσυσσώρευση, είτε με παθητική προσρόφηση ρύπων ανεξάρτητα από τη μεταβολική διεργασία ή ενεργή ρόφηση ρύπων ανάλογα με το μεταβολικό μονοπάτι.

Σε περίπτωση ενεργού διεργασίας ρόφησης καταναλώνεται ενέργεια από την απορρόφηση μετάλλων και επομένως η διαδικασία αυτή εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της φυσιολογικής διαδικασίας της βιομάζας των ζωντανών αλγών. Επιπλέον, περιβαλλοντικές μεταβλητές όπως το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, κτλ., φύση ιοντικών ειδών, συγκέντρωση βιομάζας, ο χρόνος επαφής και η φύση του προσροφητικού επηρεάζουν επίσης την ικανότητα βιοσυσσωρεύσεως.

Η διεργασία της βιοσυσσώρευσης περιλαμβάνει την προσρόφηση υλικού σε επαφή με βιοπολυμερές ή βιοϋλικά. Αυτή, βρίσκεται να είναι αποτελεσματική στην περίπτωση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων που βρίσκονται σε χαμηλότερη συγκέντρωση. Το πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι απαιτείται λιγότερη συμπλήρωση βιομάζας χωρίς πρόσθετη απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά.

Οι άλγεις (φύκια) με την παρουσία οργανικών ή λειτουργικών ομάδων, όπως το καρβοξύλιο, υδροξύλιο, θειικό, φωσφορικά και αμίνη, στα δομικά συστατικά του κυττάρου τους, αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους βιοσυσσωρευτές. Χαρακτηριστικό είναι ότι μελέτες [120] έχουν δείξει ότι η ανενεργή βιομάζα των αλγών μπορεί να είναι ακόμα πιο αποτελεσματική για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, σε σύγκριση με την ενεργή (ζωντανά κύτταρα).

Γενικότερα η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με ενεργό βιομάζα που έχει ως βάση βιολογική μάζα, βασίζεται στην αποτελεσματικότητα της ανάπτυξης των αλγών μέσα στο υδατικό διάλυμα που περιέχει τα βαρέα μέταλλα. Αυτή η κατάσταση μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις στα κύτταρα των αλγών με αποτέλεσμα να επιδρά στην ικανότητα τους, απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων. Για αυτό το λόγο, λοιπόν, επειδή, τα μέταλλα απορροφώνται και εμπλέκονται στην ενδοκυτταρική οδό των ζωντανών αλγών, η χρήση ενεργών αλγών είναι πιο περίπλοκη, σε σύγκριση με την αδρανή βιομάζα [121].

Αντίθετα, τα κύτταρα της αδρανής (παθητικής) βιομάζας, έχουν την ικανότητα να προσροφήσουν το ιόν του βαρέος μετάλλου στο κυτταρικό τοίχωμα της επιφάνειάς

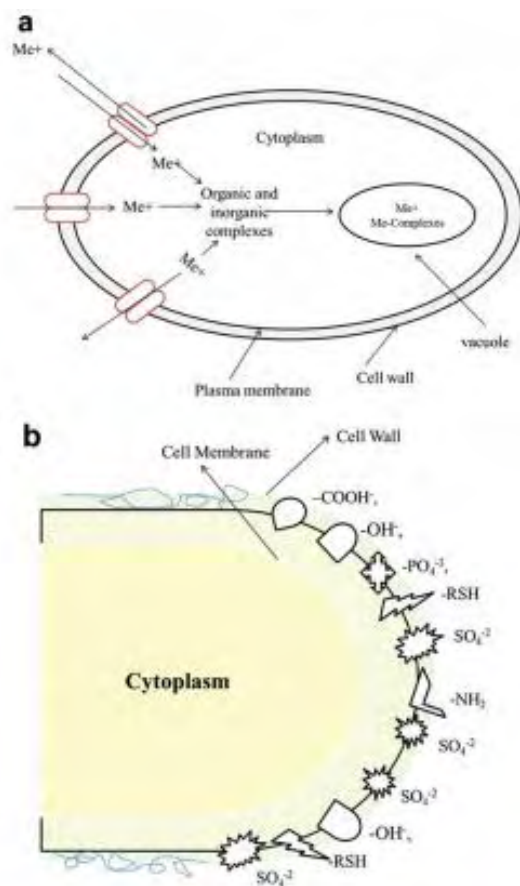


τους. Η αδρανής βιομάζα αλγών, μπορεί να θεωρηθεί ως συσσωμάτωση πολυμερών (υδατάνθρακες, κυτταρίνη, πηκτίνη, γλυκοπρωτεΐνη, κλπ.) που είναι ικανή ως μέσο προσρόφησης να δεσμεύεται με τα βαρέα μέταλλα για την αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική επεξεργασία λυμάτων [121].

#### *3.1.1.1 Κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας*

Στην παρούσα υποενότητα περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά της λειτουργίας της βιοπροσρόφησης με τις άλγεις ως λειτουργικό μέσο. Αρχικά τα ιόντα των βαρέων μετάλλων συνδέονται με την κυτταρική επιφάνεια της μάζας της ενεργούς και της παθητικής άλγης και μεταφέρονται εντός των κυττάρων αυτών.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η διαδικασία της προσρόφησης δεν εξαρτάται από τη μεταβολική διαδικασία, απαιτώντας κατά αυτόν τον τρόπο αρκετούς φορείς μετάλλων [32]. Αρκετά κύτταρα της ενεργούς βιομάζας των αλγών, με στόχο να αποφύγουν την επίδραση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο εσωτερικό τους, παρουσιάζουν μεταβολικά συστήματα εκροής των μετάλλων. Στην Εικ.3.1 απεικονίζεται γραφικά ο τρόπος με τον οποίο τα ιόντα των βαρέων μετάλλων μπορεί να διανεμηθούν στα κυτταρικά κενοτόπια και οργανίδια.



**Εικόνα 3.1. Κυτταρικός μηχανισμός προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων (α) μέσα στο κύτταρο και (β) στην κυτταρική επιφάνεια.**

Πολλά βιομόρια που προέρχονται από τα κύτταρα (πολυφωσφορικά, φυτοελατίνες, μεταλλοθειονίνες, μεταλλοπρωτεΐνες, κ.λπ.) βοηθούν στην απομόνωση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Εκτός αυτού, η ενζυματική αντίδραση μπορεί να μεταβάλει τον αριθμό οξείδωσης των βαρέων μετάλλων και να τα μετατρέψει στις λιγότερο τοξικές μορφές τους.

Μια πιθανή προσέγγιση για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από λύματα είναι με τη μέθοδο της μικροκαταβύθισης αυτών υπό τη μορφή φωσφορικών και θειικών αλάτων από τα κύτταρα ενεργών αλγών [122].

Στην περίπτωση των παθητικών κυττάρων της άλγης (ανενεργή), η ξήρανση και η ‘σύνθλιψη’ της βιομάζας αυτών, αυξάνουν την ικανότητα απορρόφησης των βαρέων μετάλλων. Πιο αναλυτικά, το κυτταρικό τοίχωμα της άλγης αποτελείται από

μικροϊνικούς εξω-πολυσακχαρίτες, έχει τυπική χημική σύνθεση και περιέχει λειτουργικές ομάδες όπως, υδροξυλίου, αμίνης, φωσφοδιεστέρα, αμινοξέα, κ.ά. [123].

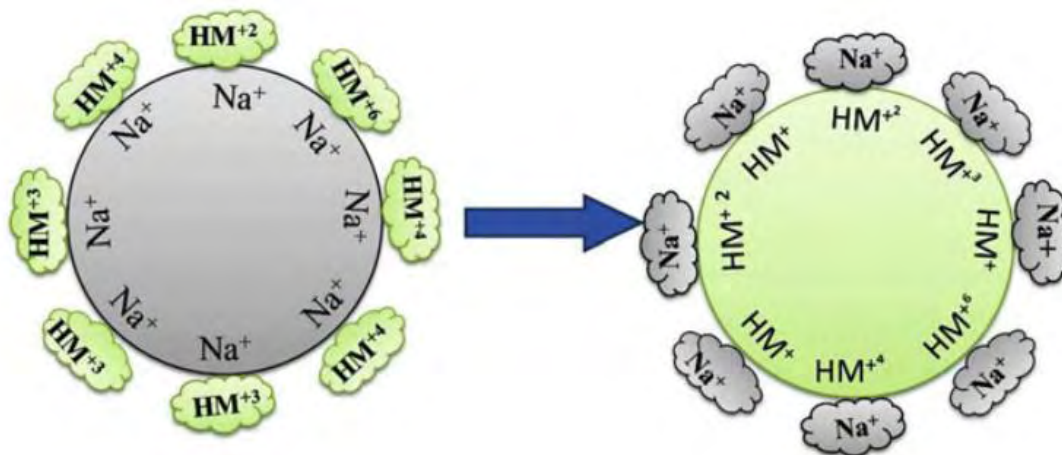
Αυτές οι λειτουργικές ομάδες προσδίδουν ανιονική φύση στο κυτταρικό τοίχωμα και στα μικροϊνίδια. Δεδομένου ότι στα λύματα τα ιόντα βαρέων μετάλλων είναι κατιονικού χαρακτήρα, απορροφούνται από το κύτταρο και την επιφάνεια των μικροϊνών.

Για παράδειγμα, το κυτταρικό τοίχωμα των κυανοβακτηρίων αποτελείται κυρίως από πεπτιδογλυκάνη, πολυμερές N-ακετυλογλυκοζαμίνης και β-1,4-N-ακετυλομουραμικού οξέος, το οποίο παρέχει κυρίως τη -COOH λειτουργική ομάδα για απορρόφηση βαρέων μετάλλων. Το κυτταρικό τοίχωμα των ευκαρυωτικών αλγών περιέχει ετεροπολυσακχαρίτες, οι οποίοι προσφέρουν -COOH και  $SO_4^{2-}$ , λειτουργικές ομάδες για προσρόφηση των βαρέων μετάλλων [119].

Επιπλέον το τοίχωμα των μικροαλγικών κυττάρων καθώς αποτελείται από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια παίζει σημαντικό ρόλο σε μια ιοντοανταλλαγή. Αυτά τα συστατικά συμβάλλουν σε διάφορες λειτουργικές ομάδες (καρβοξύλιο, υδροξύλιο, φωσφορικό, άμινο, σουλφυδρύλιο, αμίδιο, αλκύλιο και αρωματική ένωση) και επομένως στην κυτταρική επιφάνεια κατέχουν ένα συνολικά αρνητικό φορτίο.

Όπως προαναφέρθηκε η κυτταρική επιφάνεια των αλγών ενεργεί ως ισχυρή θέση δέσμευσης για κατιόντα μετάλλων και εμπλέκεται στην ανταλλαγή μετάλλου μέσω του μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων [124]. Κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ μεταλλικού ιόντος και πρωτεΐνης για παράδειγμα, τα μεταλλικά ιόντα συντονίζονται προς το σχηματισμό σύνθετων ομάδων.

Ωστόσο, στο θαλάσσιο σύστημα, σε χαμηλό pH ένα μεγάλο μέρος των ενεργών θέσεων συνδέεται με πρωτόνια ή με μεταλλικές αλκαλικές γαίες (Ca, Na, και Mg) σε υψηλότερο pH. Παρουσία λοιπόν κατιόντων όπως  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  και  $Pb^{+2}$ , τα προηγούμενως δεσμευμένα πρωτόνια και μέταλλα απελευθερώνονται και αυτά τα κατιόντα απορροφούνται στην κυτταρική επιφάνεια. Αλλά στην περίπτωση των ανιόντων, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης των αλγών μεταβάλλονται σημαντικά ως προς την ανταγωνιστική δέσμευση μεταλλικών ιόντων στην κυτταρική επιφάνεια όπως φαίνεται στην Εικ.3.2 [125].



**Εικόνα 3.2. Βασική αρχή ιοντοανταλλαγής μέσω αλγών [125].**

Η φυσική προσρόφηση λοιπόν που γίνεται στις άλγεις αναφέρεται σε ένα φαινόμενο κατά το οποίο ένα υδατικό μεταλλικό ιόν συνδέεται σε πολυηλεκτρολύτες των κυτταρικών τοιχωμάτων αλγών μέσω ασθενούς δύναμης έλξης όπως δυνάμεις Van der Waals, ομοιοπολική σύνδεση, κλπ. [126].

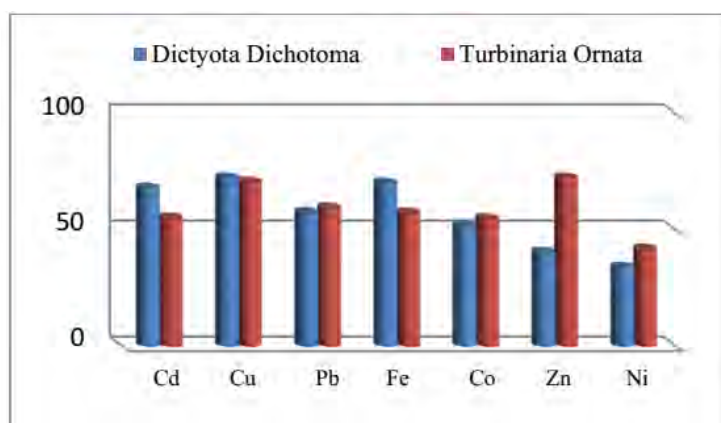
Το pH των προσροφητικών μέσων έχει ισχυρή επίδραση στην προσρόφηση του μεταλλικού ιόντος. Έχει βρεθεί ότι το αλκαλικό pH αυξάνει την έλξη των μεταλλικών κατιόντων και επομένως βελτιώνει την προσρόφσή τους στην κυτταρική επιφάνεια αντικαθιστώντας τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν αρνητικό φορτίο όπως πολυσακχαρίτες, φωσφορικά, αμινομάδες κ.ά. [117].

Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση της παθητικής βιομάζας αλγών, η ηλεκτροστατική έλξη είναι ο κύριος μηχανισμός για την προσρόφηση μετάλλων όπως το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το κοβάλτιο.

### 3.1.1.2 Πρόσφατες έρευνες

Οι Hasaballah et al. [127] εξέτασαν συγκεκριμένα τις δυνατότητες των *Chlorella vulgaris* και *Scenedesmus quadricauda* (μικροάλγεις) και του καστανόχρυσου, *Dictyota Dichotoma* και *Turbinaria Ornata* (μακροάλγεις) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Αυτοί πραγματοποίησαν φυσικοχημικό χαρακτηριστικό των λυμάτων πριν και μετά την επεξεργασία με τις άλγεις και προσδιόρισαν την ικανότητα αυτών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Με βάση τα αποτελέσματά τους η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρυπογόνων μικροοργανισμών έφτασε τα 92,7 και 87,5% για το BOD και το COD αντίστοιχως, ενώ στην Εικ.3.3, απεικονίζεται γραφικά η ποσοστιαία απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων για τα δυο είδη αλγών.



**Εικόνα 3.3. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από λύματα, με τη βοήθεια αλγών [127].**

Οι Udin et al. [128] αξιολόγησαν τις ικανότητες φυκοθεραπείας των ζωντανών πράσινων φυκών *Botryococcusbraunii* για τοξικά βαρέα μέταλλα, Pb, Cd και Cu από λύματα και συνθετικό διάλυμα. Οι άλγεις *Botryococcusbraunii* αποδείχθηκαν αποδοτικοί βιολογικοί φορείς για την πρόσληψη βαρέων μετάλλων. Οι μελέτες φυκοθεραπείας που διεξήχθησαν στα απόβλητα λυμάτων αποκάλυψαν ότι το 93% Pb, 89% Cd και 82% Cu απομακρύνθηκαν σε 90 λεπτά επεξεργασίας.

Επίσης με βάση τα πειραματικά τους αποτελέσματα το *Botryococcusbraunii* έχει τη μέγιστη συσσώρευση του Pb που ακολουθείται από αυτή του Cd και Cu, μετά από 90 λεπτά έκθεσης σε αυτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το *Botryococcusbraunii* ήταν κατάλληλο για την απομάκρυνση Pb και Cd και τη βιοσυσσώματωση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα λυμάτων [128].

Αξίζει να αναφερθεί ότι ένα βασικό κίνητρο για τη χρήση συστημάτων αλγών στην επεξεργασία λυμάτων είναι η δυνατότητα μετατροπής της βιομάζας που παράγεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, σε διάφορες μορφές βιοενέργειας, συμπεριλαμβανομένων βιοαερίου [129], βιοντίζελ [130] και βιο-υδρογόνου [131]. Αυτή η δυνατότητα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων για την κάλυψη του λειτουργικού κόστους ή για πώληση σε τοπικές αγορές ενέργειας.

Η ικανότητα του *T. variabilis* να σταθεροποιήσει το ατμοσφαιρικό άζωτο έχει τεράστιο ενδιαφέρον για την ερευνητική κοινότητα, καθώς ένα από τα αναγνωρισμένα ελλείμματα στη χρήση μικροααλγών για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι το σχετικά υψηλό κόστος του αζώτου σε σχέση με την παραγόμενη ενέργεια [132].

Προς αυτήν την κατεύθυνση πρόσφατα οι Abedi et al. [133] διερεύνησαν την πιθανή χρήση του *T. variabilis* ως συστήματος μικροααλγών κατάλληλο για τη σύνδεση της επεξεργασίας λυμάτων με την παραγωγή ενέργειας. Αν και η μελέτη είχε αρχικά ως στόχο τη βελτιστοποίηση της καλλιέργειας του *T. variabilis* στα λύματα, τα αποτελέσματά τους αποκάλυψαν μια απροσδόκητη σχέση μεταξύ του *T. variabilis* και ενός στελέχους του *Synechocystis* sp., που έχει αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα και ικανότητα ανάπτυξης σε απόβλητα. Η φυσική αλληλεπίδραση των *T. Variabilis* και *Synechocystis* sp. παρέχει ένα νέο μοντέλο συστήματος, που είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη σχεδόν απομάκρυνση των νιτρικών και φωσφορικών συστατικών.

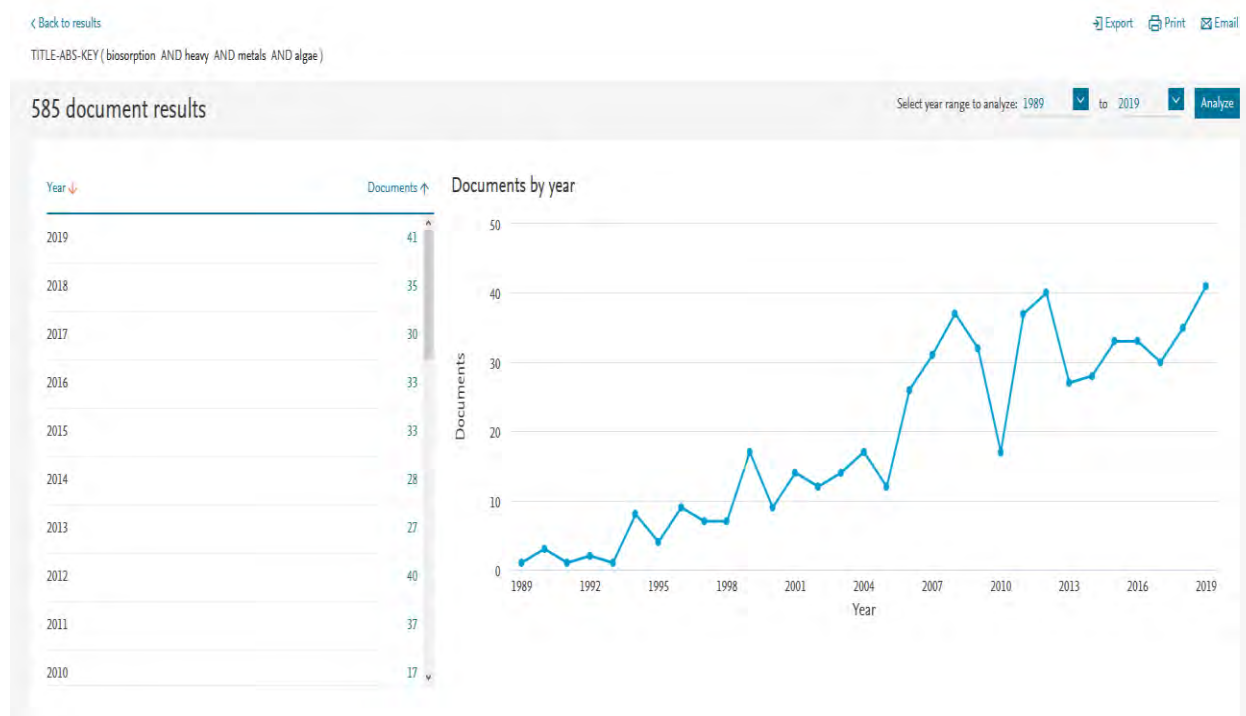
Στη βιβλιογραφία [134-138] υπάρχει ένα ευρύ φάσμα εργασιών που αποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματικά και οικονομικά αποδοτική.

Στο πλαίσιο αυτό, η Alga SORB είναι ένα εμπορικό προϊόν που περιλαμβάνει παθητικές άλγεις για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά συστήματα. Επίσης έχει βρεθεί ότι ένα άλλο βιοσυσσωρευτικό, BIO-FIX, που αποτελείται από βρύα *Sphagnum* τύρφης, άλγη (*Ulva* sp.), βακτηρίδια και μύκητες ενθυλακωμένους σε πολυσουλφόνη έχει τη δυνατότητα να αφαιρέσει μια ποικιλία ιόντων βαρέων μετάλλων. Έτσι, οι διαθέσιμες εμπορικές τεχνολογίες κυριαρχούν με τη διαδικασία της προσρόφησης [125]. Αν και η ικανότητα της μικροάλγης για απορρόφηση ποικιλίας ιόντων βαρέων μετάλλων είναι γνωστή, η βιωσιμότητα της διεργασίας είναι αυτή που εξακολουθεί να ανησυχεί.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι οι άλγεις εκτός από την αφαίρεση ρύπων, μειώνουν επίσης τη βιολογική και χημική ζήτηση οξυγόνου από το νερό. Ως εκ τούτου, τα φύκια αναδύονται τώρα ως επιθυμητή επιλογή επεξεργασίας και θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια βιώσιμη βιομάζα ως πρώτη ύλη επίσης για την παραγωγή βιοκαυσίμων [139, 140]. Έτσι, ο διττός ρόλος τους [137], δηλαδή ως μέσο προσρόφησης, καθώς και ως μέσο παραγωγή βιομάζας είναι μια εφικτή επιλογή για το μέλλον.

Ωστόσο, η επεξεργασία με άλγεις βρίσκεται ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης και υπάρχει ανάγκη βελτιστοποίησης των διαδικασιών επεξεργασίας των λυμάτων με αυτόν τον τρόπο. Για την αντιμετώπιση των ζητημάτων βιωσιμότητας των λυμάτων είναι απαραίτητη η επεξεργασία, η ανάκτηση πόρων, η τροποποίηση στο σύστημα καλλιέργειας, τα συστήματα συγκομιδής, η τεχνολογία εξόρυξης και οι προσεγγίσεις αξιοποίησης της βιομάζας (βιοχημικές και θερμοχημικές) μέσω μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης βιοτεχνολογίας. Αυτή η απλή τεχνολογία έχει τη δυνατότητα να αντιμετωπίσει τα παγκόσμια ζητήματα της χρήσης γης, τις ενεργειακές μελλοντικές αλλαγές σε παγκόσμιο επίπεδο.

Η εικόνα (Εικ.3.4) παρουσιάζει το ερευνητικό ενδιαφέρον που υπάρχει τα τελευταία χρόνια για την βιοπροσρόφηση με άλγη.

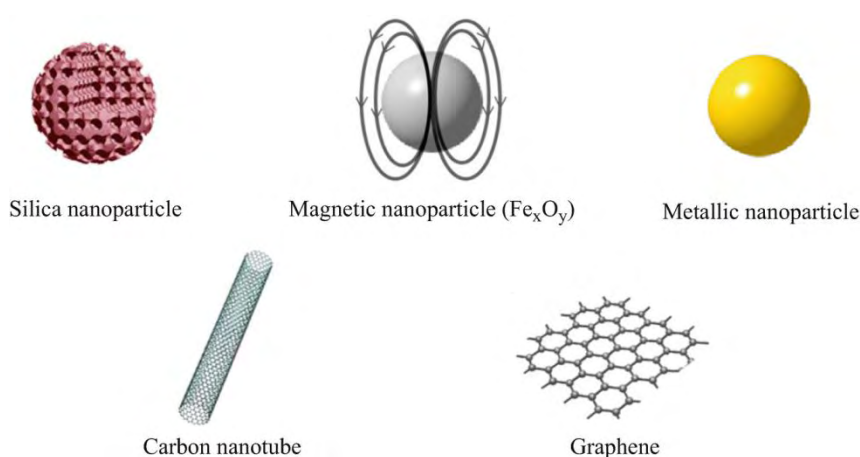


**Εικόνα 3.4 Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (βιοπροσρόφηση, άλγη, βαρέα μέταλλα)**

### 3.1.2 Προσρόφηση σε νανοσωματίδια με έμφαση στα μαγνητικά νανοσωματίδια και τα MXenes

Η νανοτεχνολογία είναι κλάδος της νανοεπιστήμης κατά την οποία το μέγεθος των σωματιδίων ορίζεται στην κλίμακα των νανομέτρων (1-100 nm). Τα νανοσωματίδια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση πολλών ρύπων που είναι πρόκληση για το περιβάλλον εξαιτίας του μη βιοαποικοδομήσιμου και τοξικού τους χαρακτήρα [141].

Την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις για τη σύνθεση νανοσωματιδίων υψηλής ποιότητας [142]. Τα νανοδομημένα υλικά όπως μαγνητικά νανοσωματίδια, νανοσωλήνες άνθρακα, νανοςύνθετα κυκλοδεξτρίνης εμποτισμένα με αργύριο, νανοσωματίδια άνθρακα-σιδήρου, κ.ά. (Εικ.3.5) έχει βρεθεί ότι είναι ικανά να κατεργαστούν τα βαρέα μέταλλα, τα ιζήματα χημικών εκροών, και άλλα παθογόνα βακτήρια, ιούς, καθώς και μύκητες [143].



**Εικόνα 3.5. Είδη νανοσωματιδίων [143].**

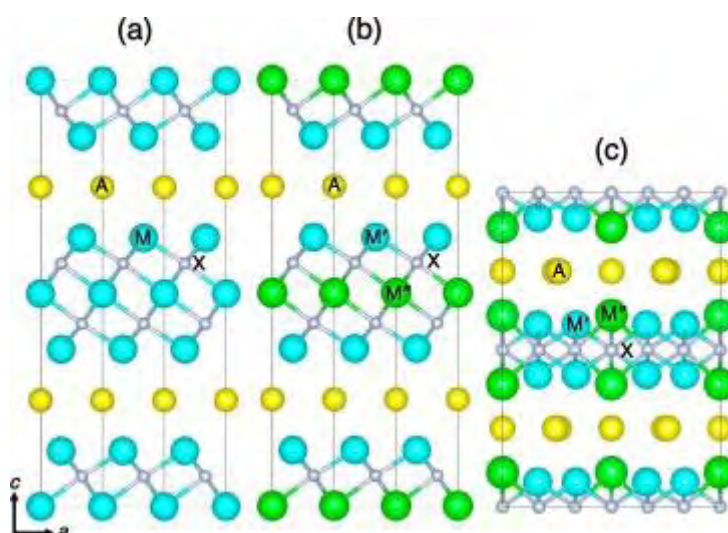
Πρόσφατα τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν επικεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως αποτελεσματικό εργαλείο σε πολλές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) έχει ελκύσει το ενδιαφέρον για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές σε ποικίλους τομείς [144]. Συγκεκριμένα, η χρήση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη ως προσροφητικού μέσου στην επεξεργασία λυμάτων βρέθηκε να απομακρύνει βαρέα μέταλλα λόγω των εξωτερικών μαγνητική πεδίων.

Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν τα μαγνητικά οξείδια του Fe σε νανομετρική κλίμακα με στόχο να αφαιρέσουν τοξικά ιόντα βαρέων μετάλλων και



οργανικούς ρύπους από το νερό [145]. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων Fe διαθέτουν όχι μόνο ισχυρή ικανότητα προσρόφησης αλλά και την ικανότητα στη συνέχεια μετά την επεξεργασία να διαχωρίζονται και να συλλέγονται εύκολα με τη βοήθεια ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [146]. Στην επόμενη υποενότητα αναλύεται και συζητείται η αρχή λειτουργίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων.

Τα MXenes είναι ένας νέος τύπος 2D υλικών που μοιάζουν με το γραφένιο και τα οποία περιέχουν μεγάλη ποσότητα πολυλειτουργικών καρβιδίων μεταλλικών μετάλλων και καρβονιτριδίων με πολλές ελκυστικές ιδιότητες, που παράγονται από MAX φάσεις. Το όνομα "φάση MAX" αντανακλά την στοιχειομετρία του  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ), όπου το M σημαίνει ένα πρώιμο μεταβατικό μέταλλο (Cr, Ti, Nb, V κτλ), το A αντιπροσωπεύει τα στοιχεία Al, As, Cd, P κτλ και το X αντιπροσωπεύει τα στοιχεία C και N [147].



**Εικόνα 3.6. Δομή MXenes [148].**

Πρόσφατα αποτελέσματα [147, 149] κατέδειξαν ότι τα υλικά με βάση τα MXenes θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την απομάκρυνση διαφόρων περιβαλλοντικών ρύπων λόγω των φιλικών προς το περιβάλλον χαρακτηριστικών τους, των καλών δομικών και χημικής σταθερότητας στοιχείων και των υδρόφιλων επιφανειών που έχουν.

### 3.1.2.1 Κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας

Οι μαγνητικές ιδιότητες στα μαγνητικά νανοσωματίδια, προσδίδονται από τις κινήσεις των σωματιδίων τους που φέρουν τόσο το φορτίο της μάζας όσο και

ηλεκτρικό φορτίο. Αυτά τα σωματίδια είναι ηλεκτρόνια, οπές, πρωτόνια, θετικά ή και αρνητικά ιόντα [150].

Ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρικά φορτισμένο σωματίδιο δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο, το λεγόμενο magneton. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, τα μαγνητόνια συνδέονται σε ομάδες. Μια μαγνητική περιοχή (που ονομάζεται Weiss domain) αναφέρεται σε ένα όγκο σιδηρομαγνητικού υλικού στο οποίο όλα τα μαγνητόνια ευθυγραμμίζονται προς την ίδια κατεύθυνση από τις δυνάμεις ανταλλαγής.

Αυτή η έννοια των τομέων διακρίνει τον σιδηρομαγνητισμό από τον παραμαγνητισμό. Η δομή ενός σιδηρομαγνητικού υλικού καθορίζει και το μέγεθος της μαγνητικής συμπεριφοράς του. Όταν το μέγεθος ενός σιδηρομαγνητικού υλικού μειώνεται κάτω από μια κρίσιμη τιμή, γίνεται ένα μονό πεδίο [150].

Ο μαγνητισμός λοιπόν των λεπτών σωματιδίων προέρχεται από τις επιδράσεις μεγέθους, οι οποίες βασίζονται στη δομή του μαγνητικού πεδίου των σιδηρομαγνητικών υλικών. Αυτό προϋποθέτει ότι η κατάσταση της χαμηλότερης ελεύθερης ενέργειας των σιδηρομαγνητικών σωματιδίων έχει ομοιόμορφο μαγνητισμό για σωματίδια μικρότερα από ένα ορισμένο κρίσιμο μέγεθος και έχει μη ομοιόμορφο μαγνητισμό για μεγαλύτερα σωματίδια [150].

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια επίσης αποτελούνται γενικά από ένα κεντρικό τμήμα μίας μαγνητικής ουσίας και από λειτουργικές ομάδες (-NH<sub>2</sub>, -COOH και -OH, κλπ.) που επικαλύπτουν την επιφάνειά αυτών [151]. Μέσω του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου που δημιουργείται, το μαγνητικό υλικό προσρόφησης μπορεί να διαχωριστεί γρήγορα από την υγρή φάση και να επιδείξει εξαιρετική επαναληψιμότητα [152].

Γενικότερα η πρόοδος της νανοτεχνολογίας έχει επιτρέψει την ανάπτυξη μιας σειράς νανοϋλικών για την αποκατάσταση του μολυσμένου νερού από βαρέα μέταλλα [153]. Για παράδειγμα, ένα σύστημα διήθησης νερού μέσω άμμου το οποίο χρησιμοποιείται παγκοσμίως ως μια οικονομικά αποδοτική προσέγγιση για την αφαίρεση κολλοειδών και άλλων αιωρούμενων στερεών (συμπεριλαμβανομένων των βακτηριδίων) δεν είναι ικανό να αφαιρέσει διαλυμένα τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή όπως το αρσενικό. Μια απλή προσέγγιση για να ξεπεραστεί αυτός το εμπόδιο είναι η επικάλυψη της άμμου με νανοσωματίδια μαγνητίτη [154].

Η παρουσία του μαγνητίτη προσδίδει την ικανότητα προσρόφησης τόσο για As (III) όσο και για το As (V). Επίσης διευκολύνει το μαγνητικό διαχωρισμό οποιωνδήποτε σωματιδίων μαγνητίτη που εκλύονται κατά τη διάρκεια λειτουργίας του φίλτρου.

Ομοίως, άλλα προσροφητικά, όπως ενεργοποιημένος άνθρακας- που χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση ιχνοστοιχείων οργανικών μολυσματικών ουσιών - δεν είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση πολικών οργανικών ρύπων (για παράδειγμα, φαρμακευτικά και βαφές κλωστοϋφαντουργίας) και άλλα ανιόντα (για παράδειγμα, το αρσενικό). Ωστόσο, η ενσωμάτωση εκλεκτικών νανοπροροφητικών σε μικρές ποσότητες στο σύστημα της συμβατικής προσρόφησης θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση και να επεκτείνει τη σειρά επεξεργασίας ρύπων αυτών των μονάδων.

Τα νανοσωματίδια προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των άφθονων λειτουργικών ομάδων καθώς και τη διασφάλιση ποιότητας και ασφάλειας, παρουσιάζοντας μεγάλες δυνατότητες απομάκρυνσης και συσσώρευσης μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων από εξωτερικό περιβάλλον [155].

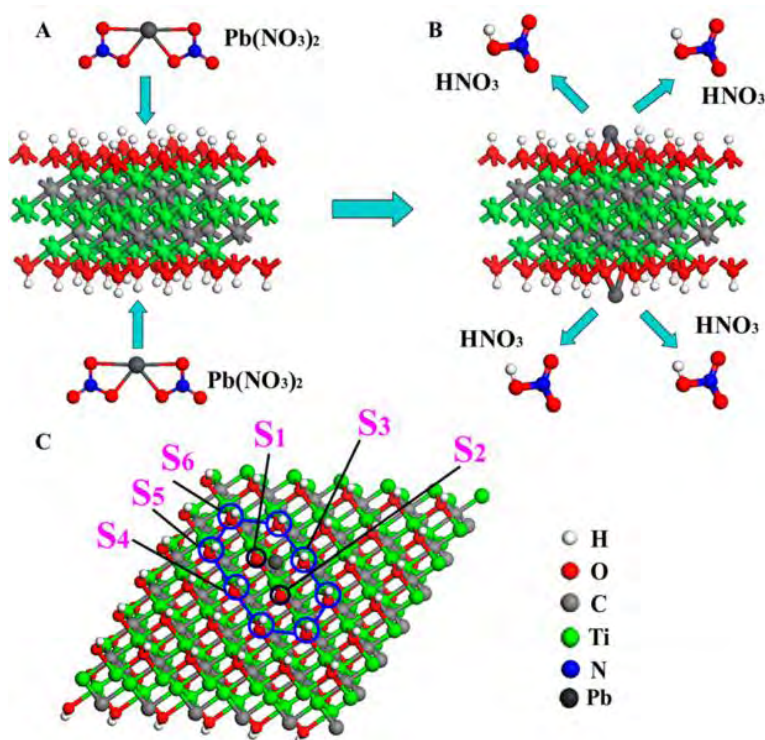
Χαρακτηριστικό είναι ότι η αυξημένη ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων βελτιώνει σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης τους σε σύγκριση με τα χύδην υλικά [156]. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια με βάση το Fe είναι αποτελεσματικά προσροφητικά ενός ευρέος φάσματος οργανικών ενώσεων, μετάλλων και μεταλλοειδών, συμπεριλαμβανομένου βαρέων μετάλλων.

Ωστόσο, η χρήση ελεύθερων ή μη δεσμευμένων NPs στην επεξεργασία νερού δημιουργεί μια επιπλέον τεχνολογική πρόκληση λόγω της ανάγκης για μεταγενέστερο διαχωρισμό των νανοσωματιδίων από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Επιπλέον, οι δυνητικοί κίνδυνοι των νανοσωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον δημιουργούν ανησυχίες σχετικά με την εφαρμογή τους στην επεξεργασία νερού [157].

Στην περίπτωση των MXenes υλικών η εκτεθειμένη επιφάνεια τους μετά την 'απολέπιση' (είδος κατεργασίας της επιφάνειας, exfoliation) 'τερματίζεται' αρχικά από OH ή F ομάδες. Εντούτοις, μετά από επεξεργασία αλληλεπίδρασης αλκαλοποίησης, οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του alk-MXene αποτελούνται κυρίως από ομάδες -OH, -F και ιόντα παρεμβολής (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> κλπ.).

Κατά συνέπεια, τα θετικά ιόντα είναι η αιτία προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων. Η πλήρης γνώση των διαφορετικών θέσεων των μεταλλικών ιόντων παίζει σημαντικό ρόλο στην προσαρμογή της διαδικασίας προσρόφησης των alk-MXene [158].

Στις ακόλουθες γραμμές αναφέρεται ως παράδειγμα, επιγραμματικά ο μηχανισμός προσρόφησης μολύβδου σε MXene υλικό. Όπως απεικονίζεται στην Εικ.3.6 το  $Pb^{2+}$  αντικαθιστά το  $H^+$  του  $Ti_3C_2(OH)_2$  για να σχηματίσει την δομή  $Ti_3C_2(O_2H_2-2mPbm)$  (Εικόνα 3.6A και B). Φαίνεται ότι το  $Pb^{2+}$  καταλαμβάνει το κέντρο μιας ‘παγίδας’ δυναμικού υδροξυλίου που αποτελείται από οκτώ ομάδες υδροξυλίου (μπλε κύκλοι) και δύο άτομα οξυγόνου (τα υδροξύλια που χάνουν τα άτομα H) (μαύροι κύκλοι). Η ενέργεια σχηματισμού του  $Ti_3C_2(O_2H_2-2mPbm)$  αυξάνεται με τη μείωση της κάλυψης Pb. Όταν ο Pb προσροφάται στην επιφάνεια του  $Ti_3C_2(OH)_2$ , η παράμετρος πλέγματος  $a$  και το πάχος  $D$  του μπλοκ  $[Ti_3C_2]$  ποικίλλουν [158].



**Εικόνα 3.7. Μηχανισμός προσρόφησης μολύβδου σε MEXene [158].**

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιόντα μετάλλων γενικά σε υδατικό διάλυμα υπάρχουν υπό τη μορφή ενυδατωμένων μεταλλικών ιόντων. Λαμβάνοντας το ιόν Pb ως τυπικό παράδειγμα, δόθηκε το προαναφερόμενο μοντέλο μηχανισμού [158].

Στην επόμενη υποενότητα αναφέρονται οι πιο πρόσφατες μελέτες που αφορούν στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με τη χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων.

### 3.1.2.2 Πρόσφατες μελέτες

Με βάση μελέτες σήμερα διαπιστώνεται ότι το νερό που έχει μολυνθεί από βαρέα μέταλλα συνήθως δεν περιέχει μόνο ένα είδος ιόντων βαρέων μετάλλων [159]. Η συνύπαρξη διαφορετικών βαρέων μετάλλων, μέσω διαμοριακής αλληλεπίδρασης ή συμπλοκοποίησης, μπορεί να οδηγήσει σε πιο τοξική σύνθετη ρύπανση [160]. Επομένως, η ταυτόχρονη απομάκρυνση συνυπαρχόντων ιόντων βαρέων μετάλλων είναι πιο περίπλοκη από αυτή του ενός είδους ιόντος. Ωστόσο, η έρευνα σχετικά με την ταυτόχρονη απομάκρυνση διαφορετικών ιόντων βαρέων μετάλλων βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο.

Οι Wang et al. [161] προκειμένου να επιβεβαιώσουν την υπόθεση ότι απορροφητικά υλικά υψηλής πυκνότητας και πολυλειτουργικότητας θα μπορούσαν να επιτύχουν επαρκή υψηλό ρυθμό απομάκρυνσης διαφορετικών ιόντων βαρέων μετάλλων παρασκεύασαν  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -HBPA-ASA (Functional group-rich hyperbranched magnetic) με υψηλή πυκνότητα αμινο, ιμίνης και σαλικυλικού οξέος ομάδες, για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των συνυπάρχοντων Pb (II), Cd (II) και Cu (II).

Αυτοί επίσης μελέτησαν την ανταγωνιστική προσρόφηση και τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων. Επίσης εξέτασαν παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική προσρόφησης, τη θερμοδυναμική της προσρόφησης, το pH, την αρχική συγκέντρωση των ρύπων και την ικανότητα ανακύκλωσης.

Βρέθηκε ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για το κάθε ιόν Cu (II), Pb (II) και Cd (II) ξεχωριστά 136,66mg/g, 88,36 mg/g και 165,46 mg/g, αντίστοιχα. Στα δυαδικά και τριμερή συστήματα, η ανταγωνιστική προσρόφηση οδηγεί σε μείωση της ικανότητας προσρόφησης των Cu (II), Pb (II) και Cd (II). Ωστόσο, στο τριμερές σύστημα με συγκέντρωση αυτών μικρότερη από 15 mg/L, το ποσοστό ταυτόχρονης απομάκρυνσης ήταν υψηλότερο από 90% [161].

Οι Feng et al. [162] τροποποίησαν την επιφάνεια των  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  νανοσωματιδίων ώστε να αποκτήσουν υπερμαγνητικές ιδιότητες και να έχουν διάμετρο μικρότερη από 10 nm και επιφάνεια περίπου 179 m<sup>2</sup>/g. Στη συνέχεια μελέτησαν την προσροφητική τους

ικανότητα για την απομάκρυνση αρσενικού από λύματα. Η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης των As(V) και As(III) βρέθηκε 16,56 mg/g και 46,06 mg/g, αντίστοιχα.

Όπως προαναφέρθηκε, μια από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει σήμερα η Διεθνής Επιστημονική Κοινότητα, είναι η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων στο επεξεργασμένο εκρέον νερό. Προς αυτήν την κατεύθυνση οι Otero et al.[163] συνέθεσαν cryogels νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου και τα αξιολόγησαν ως προσροφητικά αρσενίτη (As (III)). Ο νέος αυτός νανοκαταλύτης έδειξε υψηλή ικανότητα προσρόφησης As (III), με τη μέγιστη τιμή να εκτιμάται στα 118 mg/g.

Το cryogel χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα για την ακινητοποίηση της του οξειδίου του σιδήρου. Χαρακτηριστικό είναι ότι η προσρόφηση είναι πιο αργή, αλλά προσφέρεται το πλεονέκτημα μιας σταθερής τρισδιάστατης δομής που εμποδίζει την απελευθέρωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου στο επεξεργασμένο εκρέον. Η μηχανική τους σταθερότητα και η υψηλή ικανότητα προσρόφησης για το As (III) τα καθιστούν εξαιρετικά υλικά για την ανάπτυξη συσκευών προσρόφησης για επεξεργασία πόσιμου νερού με βάση τα νανοσωματίδια.

Πρόσφατα, ο τροποποιημένος μηδενικού σθένους νανοσίδηρος (nano Zerovalent Iron, Fe<sup>0</sup>) έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή, λόγω των άφθονων λειτουργικών ομάδων και θέσεων αντιδράσεως που προσφέρει [164]. Λόγω του χαμηλού κόστους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των πλούσιων δεσμών επιφάνειας, του ταχύτατου ρυθμού αντίδρασης και χωρίς δευτερογενή ρύπανση, το nZVI έχει χρησιμοποιηθεί ως αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον απορροφητικό μέσο [165].

Συγκεκριμένα, το nZVI που υποστηρίζεται από το γκένιο (G-nZVI) [166], έδειξε απομάκρυνση Cr (VI), 162 mg/g), το τροποποιημένο nZVI με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT-nZVI) [167], είχε ικανότητα προσρόφησης Cr (VI), 200 mg/g, το τροποποιημένο με κυτταρίνη, nZVI έδειξε ικανότητα προσρόφησης Cr (VI), 562,8 mg/g [168].

Πρόσφατα οι Li et al. [169] τροποποίησαν την επιφάνεια των nZVI με φώσφορο. Αυτοί βρήκα ότι αυτή η τροποποίηση ενισχύει την εκλεκτικότητα των ηλεκτρονίων ως προς τα Cr (VI) από 6,1% σε 31,3%, και έτσι προάγεται η απόδοση απομάκρυνσης Cr (VI) κατά 4 φορές.

Επίσης με βάση τα πειραματικά τους αποτελέσματα βρήκαν ότι οι φωσφορικές ομάδες προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του p-nZVI μέσω ενός μοντέλου που αναστέλλει την αντίδραση με οξυγόνο και νερό, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή εκλεκτικότητα ηλεκτρονίων του p-nZVI. Αυτή η μελέτη παρέχει μια εύκολη στρατηγική για την ενίσχυση της επιλεκτικότητας των ηλεκτρονίων προς αποκατάσταση μετάλλων και υπογραμμίζει τη ζωτική επίδραση της επιφανειακής δομής στην αντιδραστικότητα του nZVI σε μοριακό επίπεδο.

Τα ενεργοποιημένα υδροξείδια στην επιφάνεια των MXenes επιτρέπουν υψηλή ταχύτητα απορρόφησης, μεγάλη απορροφητική ικανότητα, υψηλή ευαισθησία και αναστρέψιμη απορρόφηση. Για πρώτη φορά, το 2D  $Ti_3C_2T_x$  απεδείχθη ότι είναι ένα νέο πολλά υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση του Cr (VI) (~ 250 mg/g), με την υπολειμματική του συγκέντρωση να είναι μικρότερη των 5 ppb (<0,05 ppm) [170].

Είναι ενδιαφέρον ότι αυτά τα 2D  $Ti_3C_2T_x$  materials αναγωγικά συνήθως επιτυγχάνουν την απομάκρυνση ρύπων μέσω της μετατροπής τους σε καταστάσεις χαμηλής οξειδωσης, γεγονός που διευρύνει σημαντικά σύντομα την πιθανή εφαρμογή τους σε πραγματικά συστήματα επεξεργασία υδάτων με ρύπους.

Όπως προαναφέρθηκε τα MXenes έχουν ποικίλες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, όπως -O, -F και -OH, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης. Οι Peng et al. [171] ανέφεραν ότι το υλικό 2D alk-MXene ( $Ti_3C_2(OH/ONa)_x F_{2-x}$ ) όταν τα ανταγωνιστικά κατιόντα (Ca(II)/Mg(II)) ήταν παρόντα στο ίδιο διάλυμα, παρουσίασε εκλεκτική συμπεριφορά προσρόφησης ως προς τα Pb (II).

Πιο αναλυτικά, το alk-MXene παρουσίασε μια εξαιρετικά υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης μέσα σε 120 s στα 4500 kg νερού ανά kg alk-MXene, με το περιεχόμενο των Pb (II) στα αποχετευτικά λύματα να είναι πολύ χαμηλότερο από τα πρότυπα νερού του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (10mg/L). Αυτό το γεγονός καθιστά τα MXenes πολλά υποσχόμενα για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του πόσιμου νερού.

Πρόσφατα οι Huang et al. [172] συνέθεσαν καινοτόμα εξαγωνικά nanowires  $K_2W_4O_{13}$  και πέτυχαν αποτελεσματική αφαίρεση ιόντων  $Pb^{2+}$  από το νερό. Η ικανότητα πρόσληψης αυτού ήταν μεγάλη, 228,83 mg/g, παρουσίασε γρήγορη

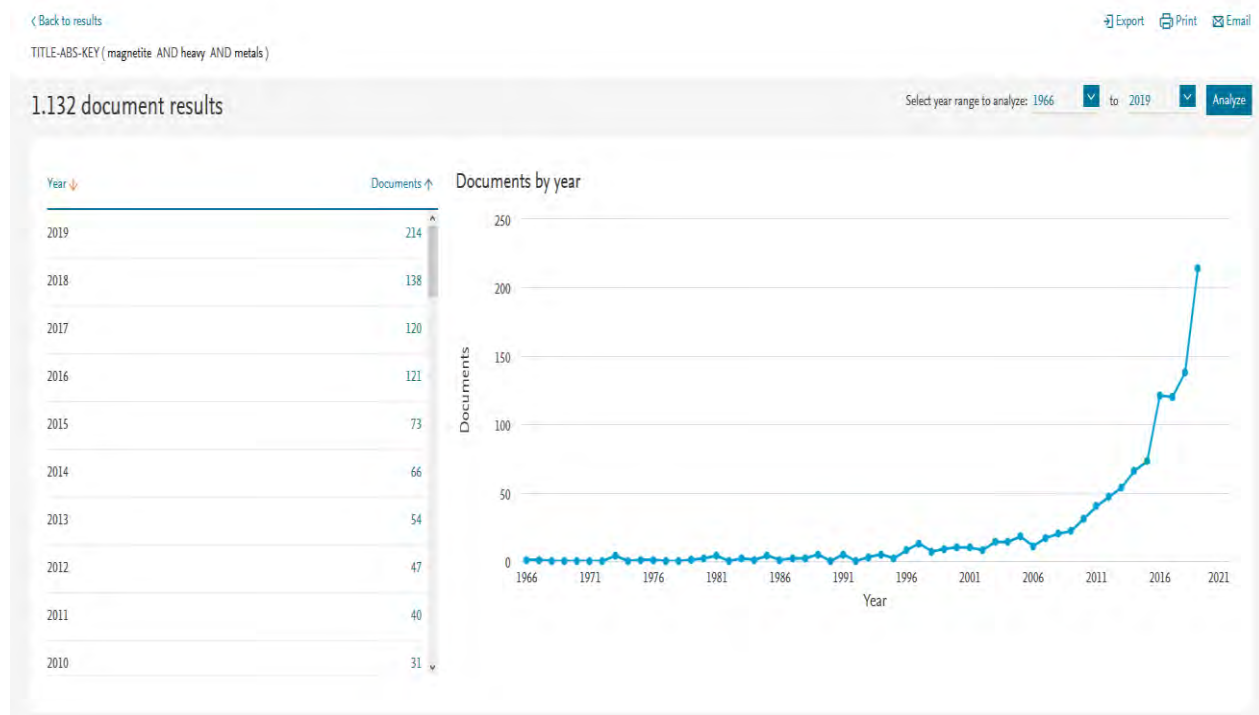
κινητική (141,67mg/g σε 30min), και ανώτερη αντοχή σε όξινο περιβάλλον (75% απομάκρυνση σε pH=2). Επιπλέον επέδειξε εξαιρετική επαναχρησιμοποίηση % απομάκρυνσης μετά από 5 κύκλους προσρόφηση  $Pb^{2+}$ . Η διαδικασία προσρόφησης  $Pb^{2+}$  επί του  $K_2W_4O_{13}$  βρέθηκε ότι είναι μια αυθόρμητη, εξώθερμη αντίδραση χημικής απορρόφησης.

Συνοψίζοντας, τα καινοτόμα νανοϋλικά μπορούν να επιτύχουν τις επανειλημμένες απαιτήσεις χαμηλού κόστους και χαμηλής τοξικότητας μέσω βελτιστοποίησης των πειραματικών συνθηκών. Και οι εφαρμογές των νανοϋλικών να απομακρύνουν τα ιόντα βαρέων μετάλλων από τα λύματα έχουν ουσιαστικά πραγματοποιηθεί σε πιλοτικό όμως στάδιο. Στο εγγύς μέλλον, προβλέπεται ότι με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, η σύνθεση των νανοϋλικών θα είναι εύκολη σε μεγάλη κλίμακα και σε χαμηλή τιμή. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, οι εφαρμογές σε εμπορική κλίμακα των καινοτόμων νανοϋλικών θα καταστούν εφικτές εφόσον μελετηθούν εκτενώς.

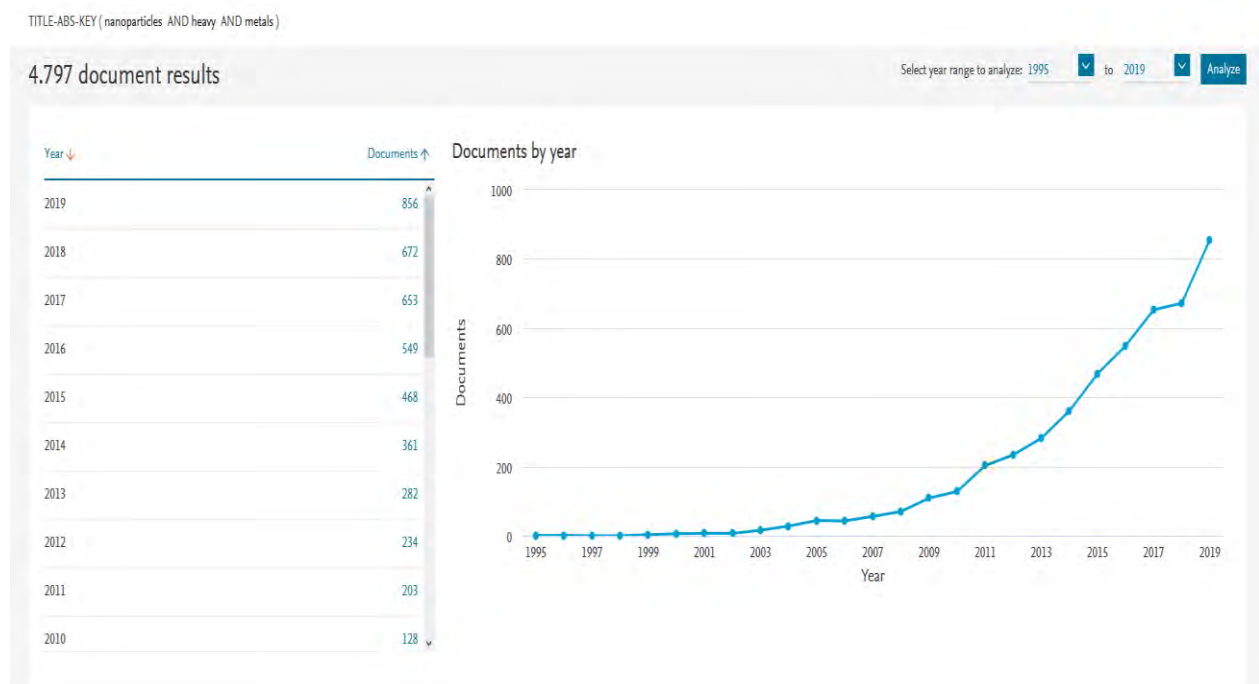
Παρακάτω γραφήματα με τον αριθμό επιστημονικών δημοσιεύσεων με τις τεχνολογίες καθαρισμού νερού από βαρέα μέταλλα χρησιμοποιώντας μαγνητικά νανοσωματίδια.

Εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα έχει η χρήση του μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ )

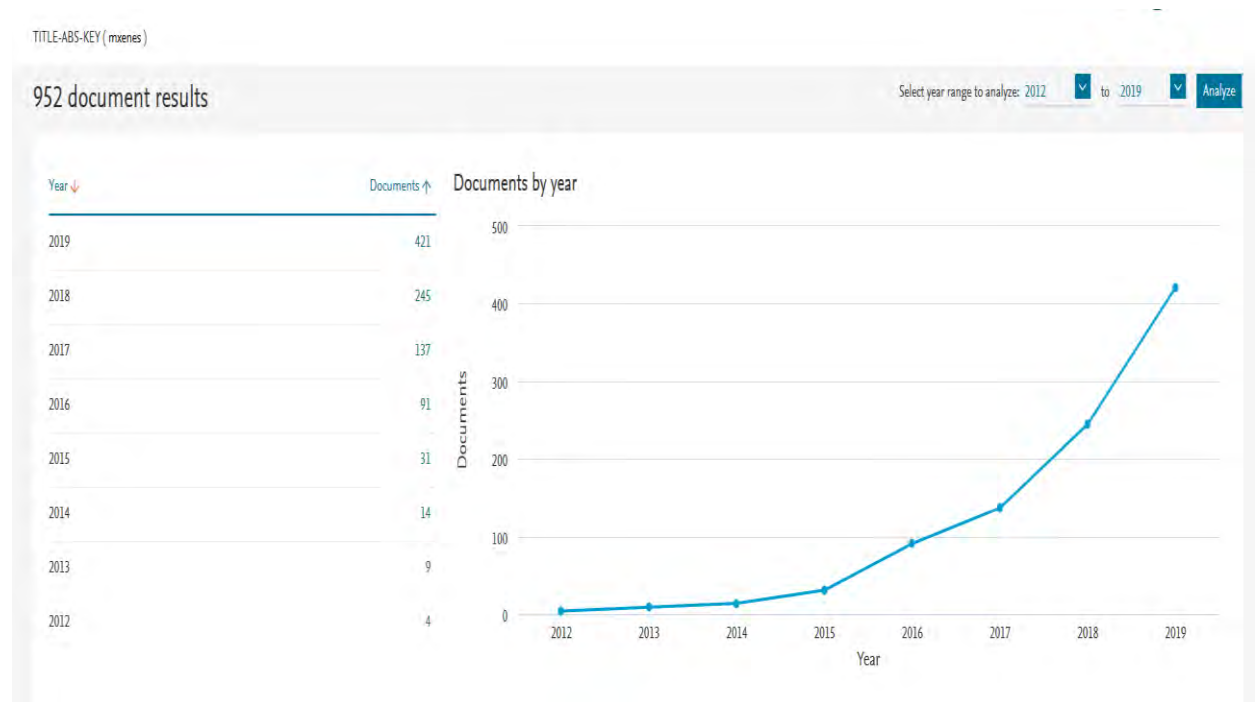




**Εικόνα 3.8. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (Μαγνητίτης Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , βαρέα μέταλλα)**



**Εικόνα 3.9. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (Νανοδοματίδια, βαρέα μέταλλα)**

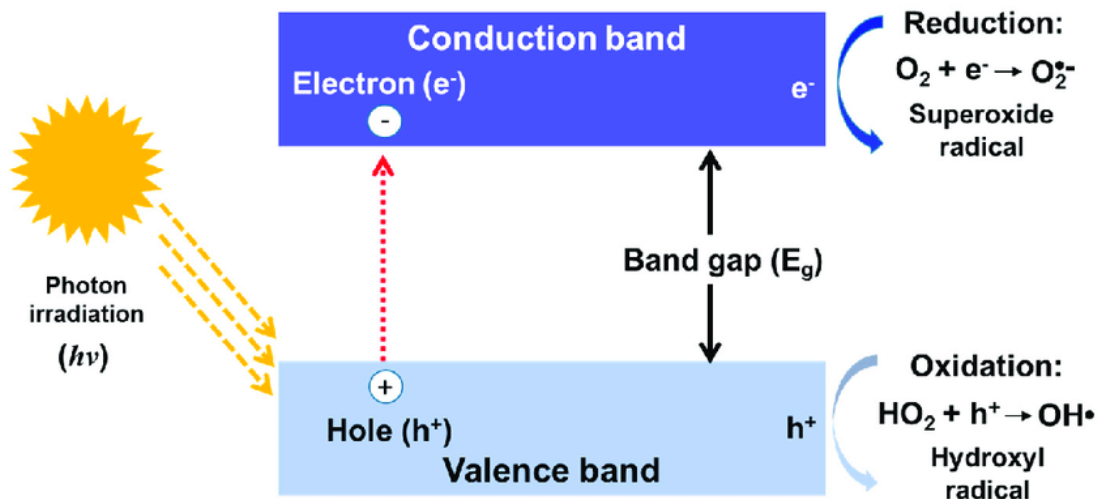


**Εικόνα 3.10. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (MXenes)**

### 3.2 Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση συνδέει δύο θεμελιώδη θέματα, τη φωτοχημεία και την κατάλυση, λόγω της ανάγκης που υπάρχει για φωτόνια και έναν καταλύτη (ημιαγωγός) για να ξεκινήσει η χημική αντίδραση. Τα φωτόνια μπορούν να παρασχεθούν είτε με πηγές φωτός UV (300-388 nm) είτε με ορατή ακτινοβολία (388-520 nm), ανάλογα με τα υλικά των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται.

Τα υλικά των ημιαγωγών χαρακτηρίζονται από μια ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, γεμάτη με ηλεκτρόνια) και τη ζώνη σθένους (valence band, με λίγα ηλεκτρόνια). Ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους μπορεί να ενεργοποιηθεί από ένα φωτόνιο παρέχοντάς του επαρκή ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζεται για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα και να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (Εικ.3.7).



**Εικόνα 3.11. Βασική αρχή φωτοκατάλυσης [173].**

Μετά τη διέγερση, το ηλεκτρόνιο και αφού μετακινηθεί στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνει στη θέση του ένα θετικό φορτίο γνωστό ως οπή ( $h^+$ ). Αυτό το φαινόμενο είναι κοινώς γνωστό ως διαχωρισμός φορτίου, το οποίο είναι το πρώτο βήμα για μια φωτοκαταλυτική αντίδραση.

Τα ζεύγη φωτογεννημένων ηλεκτρονίων-οπών μπορούν ακολούθως να εμπλακούν σε διάφορες πιθανές αντιδράσεις: i) ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και οπών και διάχυση της ενέργειας εισόδου ως θερμότητα ii) το ηλεκτρόνιο και η οπή να παγιδευτούν σε μετασταθείσες επιφανειακές καταστάσεις ή iii) αντίδραση με δότες ηλεκτρονίων ή δέκτες ηλεκτρονίων προσροφημένοι επί της επιφάνειας ημιαγωγού ή μέσα στο περιβάλλον ηλεκτρικού διπλού στρώματος φορτισμένων σωματιδίων αρχίζοντας διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής.

Μια τυπική διαδικασία φωτοκατάλυσης μπορεί να περιγραφεί ως σύστημα τεσσάρων φάσεων, όπου εκτός από το υγρό (υδατικό, οργανικό διαλύτη), στερεό (φωτοκαταλύτης) και αέρια φάση (οξυγόνο, άζωτο), εμπλέκεται μια ηλεκτρονιακή φάση ως πηγή φωτός. Μια φωτοκαταλυτική αντίδραση αρχίζει με το σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που ακολουθούνται από αντιδράσεις οξείδωσης και/ή αναγωγής [174].

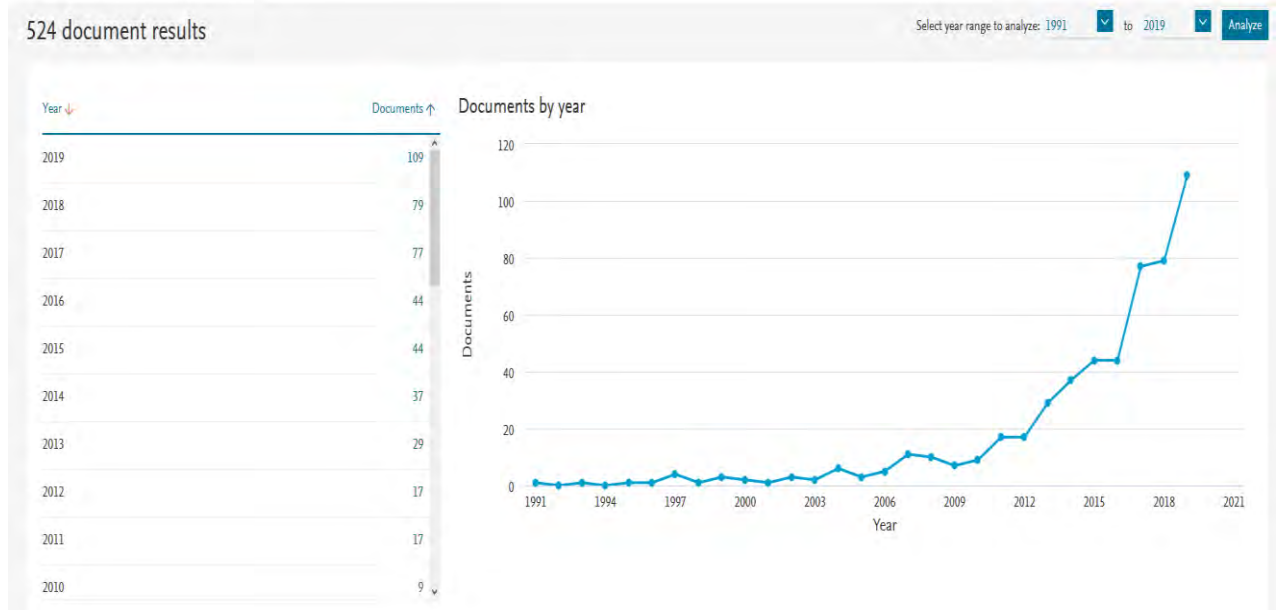
Ανάλογα με το υλικό του ημιαγωγού που χρησιμοποιείται η θέση της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους εξαρτώνται κυρίως από το pH του διαλύματος. Σύμφωνα τη βιβλιογραφία τα  $Au^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{+1}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$  και  $Cu^{2+}$

παρουσιάζουν υψηλή τάση για φωτοαναγωγή στην περιοχή  $\text{pH}=1,0-7,0$ . Υπάρχουν μερικά ακόμη μεταλλικά ιόντα όπως το  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Mn}^{2+}$  που δεν είναι ευαίσθητα σε αυτό το εύρος  $\text{pH}$  [174].

Μέχρι σήμερα το κύριο εμπόδιο για την εμπορική εφαρμογή των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα έγκειται στον αποτελεσματικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Η κλιμάκωση ενός χημικού αντιδραστήρα είναι πολύ ευκολότερη από εκείνη ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, όπου πρέπει να εξεταστούν διάφορες επιπρόσθετες δυσκολίες κλιμάκωσης, όπως πρότυπο ροής, φωτισμός καταλύτη, κινητική αντίδρασης, επαφή καταλύτη, ανάμιξη και μεταφορά μάζας [174].

Η μετάδοση του φωτός σε ένα μέσο υψηλής απορρόφησης φωτοκαταλύτη είναι αρκετά μεγάλη πρόκληση και ο φωτισμός του φωτοκαταλύτη είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τις αντιδράσεις φωτοπολυμερισμού. Υπάρχουν πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της απορρόφησης του φωτός, και της κινητικής της αντίδρασης, καθιστώντας μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των φυσικοχημικών φαινομένων, και αυτό είναι το βασικό πρόβλημα στην ανάπτυξη ενός ικανού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Το βασικό ζήτημα σε έναν φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα σχετίζεται με την κατανομή του φωτός μέσα στον αντιδραστήρα. Επομένως, η οργάνωση του συγκροτήματος του αντιδραστήρα φωτεινής πηγής επηρεάζει τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα κατά τρόπον ώστε να μην είναι δυνατή η ανεξάρτητη εκτίμηση [174].

Η εικόνα (Εικ.3.12) παρουσιάζει το ερευνητικό ενδιαφέρον που υπάρχει τα τελευταία χρόνια για την φωτοκατάλυση.



Εικόνα 3.12. Γραφική απεικόνιση αποτελέσματος αναζήτησης στο SCOPUS με λέξεις κλειδιά (φωτοκατάλυση, βαρέα μέταλλα)

## Κεφάλαιο 4. Σύγκριση μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

Με βάση την παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση, από τις συμβατικές μεθόδους που έχουν αναλυθεί για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, η περίπτωση της διήθησης με μεμβράνη είναι αυτή που χρησιμοποιείται κυρίως. Ωστόσο, όλες οι τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους, όπως αναγράφεται συνολικά και συνοπτικά στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Συνοπτική σύγκριση συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημική κατακρήμνιση	<ul style="list-style-type: none"> <li>χαμηλό κόστος κεφαλαίου</li> <li>απλή λειτουργία</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>παραγωγή ιλύος,</li> <li>επιπλέον λειτουργικό κόστος για τη διάθεση της ιλύος</li> </ul>
Προσρόφηση με νέα προσροφητικά	<ul style="list-style-type: none"> <li>χαμηλό κόστος,</li> <li>εύκολες λειτουργικές συνθήκες</li> <li>ευρύ φάσμα pH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>χαμηλή επιλεκτικότητα,</li> <li>παραγωγή αποβλήτων προϊόντων</li> </ul>

<p><b>Διήθηση με μεμβράνη</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• υψηλή ικανότητα δέσμευσης μετάλλου</li> <li>• απαίτηση μικρού χώρου</li> <li>• επιλογή λειτουργικής πίεσης ανάλογα την τεχνολογία διήθησης,</li> <li>• υψηλός διαχωρισμός</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• υψηλό λειτουργικό κόστος λόγω εύκολης ρύπανσης της μεμβράνης και κατανάλωση ενέργειας</li> </ul>
<p><b>Ηλεκτροδιάλυση</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• υψηλή επιλεκτικότητα διαχωρισμού</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Υψηλό λειτουργικό κόστος λόγω ρύπανσης μεμβράνης και κατανάλωση ενέργειας</li> </ul>
<p><b>Φωτοκατάλυση</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων</li> <li>• Λιγότερα επικίνδυνα παραπροϊόντα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Χρονοβόρο</li> <li>• Περιορισμένες εφαρμογές</li> </ul>

Γενικότερα έχουν διεξαχθεί μερικές μελέτες για την επεξεργασία των λυμάτων και την ανάκτηση βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεμβράνες υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF), αντίστροφης όσμωσης και βιοαντιδραστήρες μεμβράνης.

Για παράδειγμα όσον αφορά στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από λύματα μεταλλείων η αντίστροφη όσμωση έχει συγκρίσιμες επιδόσεις με τις άλλες δυο μεθόδους. Ωστόσο, σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της χαμηλότερης κατανάλωσης ενέργειας και της υψηλότερης ροής διείσδυσης, η χρήση πολυμερικής νανομεμβράνης είναι πιο οικονομική από τη μεμβράνη της αντίστροφης όσμωσης. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή αντίστροφης όσμωσης είναι πιο κατάλληλη στην περίπτωση τροφοδοσίας υψηλής θερμοκρασίας [175].

Μια εναλλακτική λύση που προτάθηκε για υψηλές θερμοκρασίες τροφοδοσίας ήταν η εφαρμογή νανομεμβράνης κεραμικού υλικού. Σε σύγκριση με τις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης, οι κεραμικές μεμβράνες έχουν υψηλότερη ροή, είναι ευκολότερο να καθαριστούν και παρέχουν μια πιο ενεργειακά αποδοτική διαδικασία

[176]. Ωστόσο, τα κύρια μειονεκτήματα των κεραμικών μεμβρανών είναι το υψηλό κόστος κατασκευής τους και το κόστος που σχετίζεται με την έναρξη λειτουργίας και την εγκατάσταση αυτών [175].

Χαρακτηριστικό είναι ότι σήμερα ένας αριθμός ορυχείων στην Αυστραλία εφαρμόζει επί του παρόντος την τεχνολογία της αντίστροφης όσμωσης, ως διαδικασία μετεπεξεργασίας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ενώσεων από τα λύματα τους [177]. Ωστόσο, η ρύπανση της μεμβράνης είναι μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει σήμερα.

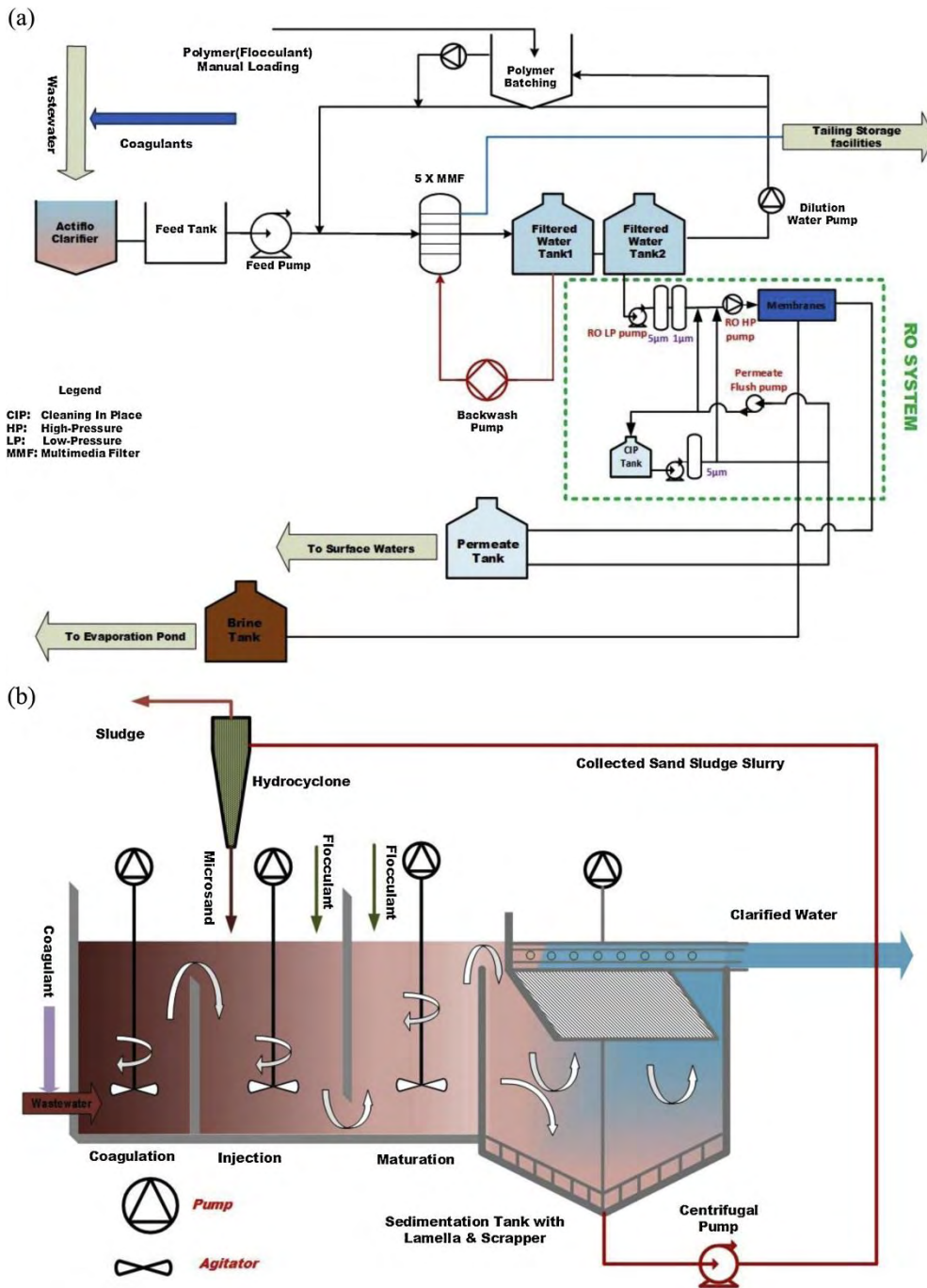
Το 2014, η Mandalay Resources Ltd δημιούργησε στην περιοχή Costerfield ένα εργοστάσιο αντίστροφης όσμωσης, για να επεξεργάζεται τα υποβαθμισμένα υπόγεια ύδατα από την υπόγεια εκμετάλλευση εξόρυξης χρυσού-αντιμονίου. Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης ήταν μεμβράνες με μελαμίνη υφάλμυρου πολυαμιδίου, DOW FILMTEC BW30 - 440i [178].

Μέχρι σήμερα το 2020, οι μεμβράνες έχουν αντικατασταθεί πλήρως δύο φορές χρησιμοποιώντας τον ίδιο τύπο μεμβράνης. Η πρώτη φορά ήταν το Νοέμβριο του 2014 αμέσως μετά από τρεις μήνες από την έναρξη λειτουργίας, λόγω της σημαντικής αύξησης της πίεσης στις ροές των μεμβρανών. Η δεύτερη ήταν τον Δεκέμβριο του 2016 αμέσως μετά από δύο χρόνια από την πρώτη αντικατάσταση. Η αποτυχία των μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης παρατηρήθηκε μετά από συχνή ανάλυση των δειγμάτων νερού.

Για τη βελτίωση της κατασκευής του εργοστασίου της αντίστροφης όσμωσης και την επεξεργασία λυμάτων με περισσότερα βαρέα μέταλλα οι Samaei et al. [175] πρότειναν ένα σύστημα προ-επεξεργασίας. Ο σκοπός της προ-επεξεργασίας είναι η ρύθμιση του ύδατος τροφοδοσίας πριν από τη μονάδα της αντίστροφης όσμωσης και η μείωση του κινδύνου φυσικής βλάβης/ρύπανσης της μεμβράνης.

Το αρχικό σύστημα προεπεξεργασίας, το οποίο τέθηκε σε λειτουργία το 2014, συνίσταται από μια ενδοεπίπεδη διαδικασία πήξης, ρύθμισης του pH, δοσομέτρηση πολυμερών και φίλτρα πολυμέσων (MMFs). Λόγω της χαμηλής απόδοσης του αρχικού συστήματος προ-επεξεργασίας από την άποψη της ποιότητας των υδάτων στο σύστημα της αντίστροφης όσμωσης αυτό αναβαθμίστηκε τον Οκτώβριο του 2017.

Το αναβαθμισμένο σύστημα προ-επεξεργασίας αποτελείται από μονάδα καθαρισμού Actiflo®, ρύθμιση pH (για να διασφαλιστεί ότι η πήξη θα να εκτελείται αποτελεσματικά με περιοχή pH τροφοδοσίας από 7 έως 9), ρύθμιση δΟΣολογίας πολυμερούς και AMP. Ο καθαριστής Actiflo® είναι μια νέα μονάδα προ-επεξεργασίας που βασίζεται στην πήξη και στην καθίζηση με συσσωμάτωση η οποία έχει τεθεί σε λειτουργία τον Οκτώβριο του 2017 [175].



Εικόνα 4.1. Παρόν σύστημα που χρησιμοποιείται σε ορυχεία της Αυστραλίας [175].



Οι συγκεντρώσεις θολερότητας, ολικών διαλυμένων στερεών, αντιμονίου, αρσενικού, νικελίου, ψευδαργύρου και σιδήρου μειώθηκαν κατά 85%, 96%, 95%, 66%, 82%, 48% και 10% σε σύγκριση με το αρχικό νερό τροφοδοσίας.

Συμπερασματικά οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης είναι πολύ ευαίσθητες σε ρύπανση και σε δύσκολες συνθήκες λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένων των εργασιών εξόρυξης, και μπορεί να οδηγήσουν σε υποβάθμιση της μεμβράνης και φυσική βλάβη αυτής. Ως εκ τούτου, η ύπαρξη αξιόπιστου και εκτεταμένου συστήματος προ-επεξεργασίας είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας για την εξασφάλιση αποδεκτών επιδόσεων και υψηλή αντοχή των μεμβρανών στις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων. Η καλύτερη ποιότητα του νερού τροφοδοσίας στο σύστημα της αντίστροφης όσμωσης, συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση του συστήματος.

Συγκρίνοντας τις τεχνολογίες προσρόφησης με τις τεχνολογίες αντίστροφης όσμωσης και νανοδιήθησης, οι Rashdi et al. [179] βρήκαν ότι η χημική τροποποίηση των προσροφητικών βελτίωσε την ικανότητα προσρόφησης των προσροφητικών που πιθανώς οφείλεται σε μεγαλύτερο αριθμό θέσεων ενεργού σύνδεσης, καλύτερες ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων και σχηματισμός νέων λειτουργικών ομάδων που ευνοούν την πρόσληψη μετάλλου.

Ωστόσο, η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση ενός προσροφητικού μέσου, επηρεάζει αυτή τη βελτίωση. Καθώς η τροποποίηση μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες του προσροφητικού, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν μερικές μελέτες χαρακτηρισμού του προσροφητικού μέσου όπως επιφάνεια, μέγεθος πόρου, πορώδες κλπ. Η ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου κυμαίνεται μεταξύ διαφόρων μετάλλων και αυτό μπορεί να εξαρτάται από την αντιδραστικότητα (αριθμός συντονισμού, ηλεκτραρνητικότητα, μεταφορά φορτίου) ή την ενθαλπία ενυδάτωσης του μετάλλου.

Αν και πολλά από τα φυσικά και συνθετικά προσροφητικά μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τα διαλυμένα βαρέα μέταλλα, τα περισσότερα παρουσιάζουν μερικά μειονεκτήματα όπως:

- χαμηλή ικανότητα προσρόφησης,
- χαμηλή αναλογία αποτελεσματικότητας/κόστους

- αναποτελεσματικότητα για υψηλή συγκέντρωση μετάλλων

Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων και χηλικών μέσων μειώνει την ικανότητα πρόσληψης των μετάλλων. Ωστόσο η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων.

Επιπλέον βρέθηκε ότι η διαδικασία προσρόφησης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες: αρχική συγκέντρωση μετάλλου, αρχική θερμοκρασία διαλύματος, pH διαλύματος, παροχή, απορροφητική μάζα και χρόνος επαφής. Αυτοί οι διάφοροι παράγοντες εξαρτώνται από το προσροφητικό υλικό.

Για παράδειγμα, η θερμοκρασία επηρεάζει τον ρυθμό προσρόφησης μεταβάλλοντας το ρυθμό των μοριακών αλληλεπιδράσεων και της διαλυτότητας. Εάν η διαλυτότητα του προσροφητικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, τότε το χημικό δυναμικό μειώνεται, συνεπώς προκύπτει μείωση της προσρόφησης.

Η επίδραση του pH στην ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο ή το δυναμικό του προσροφητικού σε διαφορετικό pH και από την παρουσία διαφορετικού ηλεκτρολύτη. Η επίδραση της απορροφητικής μάζας εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των θέσεων δέσμευσης. Κανονικά ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για τη προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού.

Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε, καθώς η υψηλή δόση προσρόφησης μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση συσσωματωμάτων προσροφητικού και όχι σε αύξηση του αριθμού των ενεργών θέσεων. Επιπλέον, καθώς η συσσωμάτωση παρουσιάζει ηλεκτροστατικές παρεμβολές, μπορεί να υπάρξει μείωση των σημείων έλξης μεταξύ της προσροφημένης διαλυμένης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού.

Ο μηχανισμός προσρόφησης μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανταλλαγής ιόντων ή συμπλοκοποίησης ή καθίζησης. Ορισμένοι προσροφητές έδειξαν υψηλότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων σε πειράματα παρτίδων, ενώ άλλοι έδειξαν καλύτερη απόδοση σε πειράματα με συσσωρευμένη στήλη.

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με διήθηση μεμβράνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα είδη μετάλλων και τις ιδιότητες της μεμβράνης. Ο συνδυασμός της αντίστροφης όσμωσης με μεμβράνη νανοδιήθησης, οδηγεί σε πολύ υψηλή απόδοση επεξεργασίας.

Γενικότερα, η μεμβράνη που κατασκευάζεται από νανοϋλικά είναι πιο αποτελεσματική όσον αφορά την εκλεκτικότητα, τη ροή και την κατακράτηση διηθήματος. Επίσης οι νανομεμβράνες έδειξαν υψηλότερη χημική σταθερότητα έναντι της δράσης όξινων διαλυμάτων και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν μέχρι έναν ορισμένο αριθμό κύκλων ανάλογα με το προσροφητικό μέσο.

Γενικά, οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης είναι πιο αποτελεσματικές για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με τις μεμβράνες νανοδιήθησης και υπερδιήθησης. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης είναι ικανές να επεξεργάζονται απόβλητα που περιέχουν περισσότερα από ένα είδους βαρέα μέταλλα.

Η διήθηση μεμβράνης σε συνδυασμό με την επίπλευση δίνει υψηλή απόρριψη και χαμηλή τελική εκροή υγρού. Μια μεμβράνη νανοδιήθησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε τύπο νερού και μπορεί να επεξεργαστεί ανόργανα απόβλητα με συγκέντρωση μετάλλων μεγαλύτερη από 10000ppm. Επίσης, οι μεμβράνες νανοδιήθησης παρουσιάζουν υψηλή απόρριψη προς δισθενή κατιόντα σε σύγκριση με μονοσθενή κατιόντα. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χρησιμοποιούνται ευρέως στην απομάκρυνση αρσενικού και χαλκού σε σύγκριση με άλλα μέταλλα όπως το μαγγάνιο και ο μόλυβδος [179].

Όσον αφορά τις μεμβράνες εμπρόσθιας όσμωσης παρά τα οφέλη τους, σε σύγκριση με τις συμβατικές διεργασίες με πίεση, οι αξιόπιστες εφαρμογές της παρεμποδίζονται από το φαινόμενο της αντίστροφης διαλυτοποίησης των διαλυμένων ουσιών από το διάλυμα έλξης διαλύματος, στο διάλυμα τροφοδοσίας, την πόλωση λόγω αύξησης της συγκέντρωσης (CP) και τη ρύπανση της μεμβράνης [180].

Μια άλλη κρίσιμη πρόκληση είναι ότι για να ανταγωνιστεί τις άλλες καθιερωμένες μεθόδους διήθησης μεμβράνης για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων, απαιτούνται πολύ μεγαλύτερες τιμές ροής. Για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να υπάρχουν διαλύματα ικανά να παράγουν υψηλή οσμωτική πίεση [73].

Επιπλέον, για να είναι ένα τέτοιο σύστημα αποτελεσματικό πρέπει να παρέχεται σε μεγάλη ποσότητα με σχετικά χαμηλή τιμή λόγου αντίστροφη ροή διαλυμάτων προς διάχυση. Επίσης πρέπει το λεγόμενο draw solution να μην είναι τοξικό, διαβρωτικό, να είναι οικονομικό και να αναγεννιέται εύκολα. Εξετάζοντας την πολύ χαμηλή τάση

ρύπανσης σημαίνει ότι οι μεμβράνες εμπρόσθιας όσμωσης ενδέχεται να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Συνοπτικά η τεχνολογία της εμπρόσθιας όσμωσης βρίσκεται ακόμα σε πρόωμη ανάπτυξη σε σύγκριση με τα άλλα είδη διήθησης και η εφαρμογή της εξακολουθεί να διερευνάται σε εργαστηριακή κλίμακα [73].

Στον Πίνακα 4.2 γίνεται μια συνοπτική σύγκριση των χαρακτηριστικών των μεθόδων διήθησης μεμβράνης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα.

**Πίνακας 4.2. Σύγκριση των χαρακτηριστικών των μεθόδων διήθησης μεμβράνης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα.**

	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθησης	Νανοδιήθησης	Αντίστροφης Όσμωσης	Εμπρόσθιας Όσμωσης
<b>Είδος μεμβράνης</b>	Πορώδης μεμβράνες χαμηλής πίεσης	Πορώδεις μεμβράνες UF υποβοηθούμενες (συμπλοκοποίηση ενισχυμένη UF) ή μικκύλιο (ενισχυμένη με μικκύλια UF)	Τρία στρώματα διήθησης	Τρία στρώματα διήθησης	Τρία στρώματα διήθησης
<b>Απαίτηση πίεσης</b>	Χαμηλή πίεση (< 2 bar)	Χαμηλή πίεση (1.5-6.9 bar)	Μέση πίεση (3.4-20 bar)	Υψηλή πίεση (15-70 bar)	Φυσική οσμωτική πίεση
<b>Μέγεθος πόρων μm</b>	0.1-1 μm	0.01-0.1 μm	0.0001-0.001 μm	<0.0001 μm	
<b>Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων</b>	Χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων	Χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων	Στο εύρος 100-1000 ppm	Στο εύρος 100-1000 ppm	Μέχρι 2000 ppm

<b>Μηχανισμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων</b>	Προσρόφηση, μηχανισμός απομάκρυνσης με βάση το μέγεθος των σωματιδίων	Προσρόφηση, μηχανισμός απομάκρυνσης με βάση το μέγεθος των σωματιδίων	Μηχανισμός απομάκρυνσης με βάση το μέγεθος των σωματιδίων, Μηχανισμός απομάκρυνσης Donnan	Μηχανισμός απομάκρυνσης με βάση το μέγεθος των σωματιδίων	Διάχυση όσμωσης
<b>Συγκρατούμενοι μικροοργανισμοί</b>	Πρωτόζωα Βακτήρια	Πρωτόζωα Βακτήρια Ιοί	Όλα	Όλα	
<b>Συγκρατούμενα συστατικά</b>	Σωματίδια Άργιλος	Μακρομόρια Πολυσακχαρίτες Πρωτεΐνες	HMWC Μονο-,δι- και ολιγοσακχαρίτες Πολυσθενή αρνητικά ιόντα	HMWC LMWC Χλωριούχο νάτριο Γλυκόζη Αμινοξέα	
<b>Κατανάλωση ενέργειας</b>	Χαμηλή	Χαμηλή	Χαμηλή-Μέση	Μέση	
<b>Ενδεικτικό κόστος χρήσης (\$/1000 gal)</b>	0.5-1	0.5-1	0.75-1.5	1.5-5	
<b>Μειονεκτήματα</b>	Ευαίσθητα σε οξειδωτικές χημικές ουσίες  Μπορεί να προσβληθεί από αιχμηρά σωματίδια	Μεγάλο μέγεθος πόρων, Εύκολος κορεσμός δημιουργία δευτερογενών ρύπων	Υψηλή ενεργειακή απαίτηση, εύκολος κορεσμός	Υψηλή ενεργειακή απαίτηση, εύκολος κορεσμός	Προσεκτική επιλογή μέσου για δημιουργία διαφοράς συγκέντρωσης και δημιουργία όσμωσης

Στον Πίνακα 4.3. συνοψίζονται τα αποτελέσματα από διάφορες μεθόδους χημικής καθίζησης στη βιβλιογραφία. Σε διαδικασία καθίζησης με υδροξείδιο λόγω της αντίδρασης των υδροξειδίων με βαρέα μέταλλα, σχηματίζονται υδροξείδια μετάλλων [181].

Ο Mirbagheri και ο Hosseini (2005) για την αφαίρεση των ιόντων Cu (II) και Cr (VI) με μετατροπή του Cr (VI) σε Cr (III) χρησιμοποίησαν ως παράγοντα κατακρήμνισης Ca(OH)<sub>2</sub> και NaOH με τη χρήση θειικού σιδηρούχου και θειικού οξέος. Το καλύτερο αποτέλεσμα για την μετατροπή του Cr (VI) σε Cr (III) λήφθηκε στην περιοχή pH 2,0-2,3 και η μέγιστη κατακρήμνιση του Cr (III) ήταν σε pH 8,7 χρησιμοποιώντας Ca(OH)<sub>2</sub>. Για το χρώμιο η συγκέντρωση μειώθηκε από 30 mg/L σε 0,01 mg/L και για το χαλκό από 48,51 mg/L έως 0,694 mg/L, με απόδοση απομάκρυνσης 98,56% - 99,9%.

Ωστόσο, οι Chenet al. [182] για την απομάκρυνση χαλκού, ψευδάργυρου, χρωμίου και μολύβδου από λύματα χρησιμοποίησαν ασβέστη ως παράγοντα κατακρήμνισης. Ο ασβέστης χρησιμοποιήθηκε εξαιτίας του χαμηλού κόστους και στη συνέχεια προστέθηκε ιπτάμενη τέφρα. Χρησιμοποιώντας ωστόσο οξείδιο του ασβεστίου αντί για ασβέστη ως μέσο κατακρήμνισης έχει αρκετούς περιορισμούς, συγκριτικά με τον ασβέστη [183]. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του ασβέστη έφτασε τις τιμές 99,37% -99,69% για εύρος pH μεταξύ 7 και 11.

Η καθίζηση με υδροξείδιο έχει ορισμένα μειονεκτήματα όπως η απαίτηση της δαπανηρής διάθεσης της τελικής ιλύος επειδή παράγουν δευτερογενή απόβλητα όπως τα υδροξείδια των μετάλλων, η ιλύς και ο γύψος, με μερικά υδροξείδια μετάλλων να είναι αμφοτερικής φύσης [184].

**Πίνακας 4.3. Συνολικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης.**

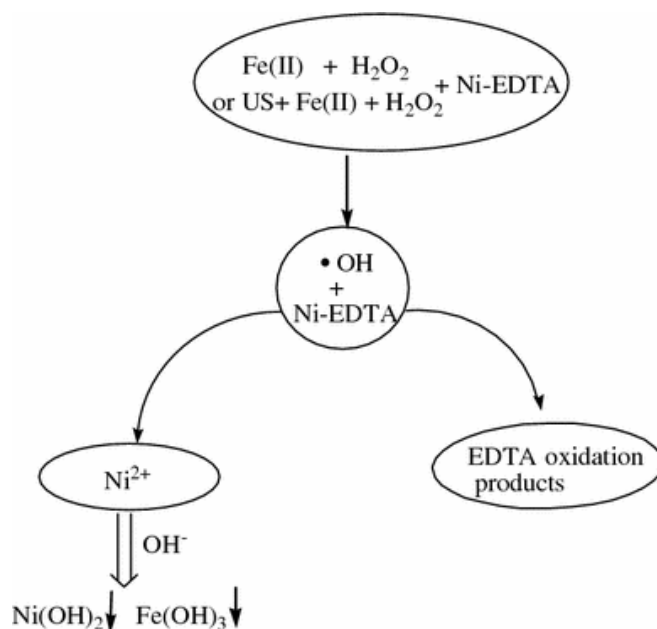
Βαρό μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Υλικό χημικής κατακρήμνισης	Βέλτιστο pH	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορ ά
Ni	50	Alkali	2.5	98,4	[185]
Ni	50	Alkali	11	92,8	[186]
Ni	100 mM	FeSO <sub>4</sub>	3	99,9	[187]
Cu, Zn, Cr, Pb	100	Ασβέστης	7-11	99,37-99,6	[182]
Cu, Cr	48.5	Ca(OH) <sub>2</sub> και NaOH	8.7 και 12	98,56	[188]
Cu, Cd	50	Πυριδίνη με	4.5	99,88-99,99	[189]

Zn	200	βάση θειολίου Θειούχα αναγωγικά βακτήρια	6.8	-	[190]
Cd, Cu, Pb, Ni, Zn	-	Δεκανοϊκό νάτριο	4-8	>90	[191]
Cu	100	1,3,5- Εξαυδροτραταζ ίνη Διθειο- καρβαμικό (HTDC)	3-9	99,6	[192]
Fe	194	1,3- Benzenediamid oet Hanethiol dianion	4.5	>90	[184]
Cu	25	Ca(OH) <sub>2</sub>	12-13	>99	[193]

Στην κατακρήμνιση θειούχων, οι ενώσεις θειούχων σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις όταν αντιδράνε με βαρέα μέταλλα. Η καθίζηση του θειούχου έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως, αφαιρεί εκλεκτικά τα βαρέα μέταλλα, γρήγορο ρυθμό αντίδρασης, καλύτερες ιδιότητες καθίζησης, τα θειώδη ιζήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά με τήξη [194]. Οι Matlock et al. [189] χρησιμοποίησαν πυριδίνη με βάση τη θειόλη για την απομάκρυνση χαλκού και καδμίου.

Αυτή παρουσίασε πολλά πλεονεκτήματα όπως η διαθεσιμότητα πολλαπλών θέσεων στο μόριό της δέσμευσης των βαρέων μετάλλων και σχηματισμό σταθερών ιζημάτων μετάλλου-προσδέματος. Επίσης αυτή είναι ένας συνδέτης που περιέχει θείο και αυτό δεσμεύει βαρέα μέταλλα και σχηματίζει σταθερά ιζήματα. Αυτός ο συνδέτης έχει αρκετό μήκος για αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βαρέων μετάλλων και κάθε τερματικής ομάδας θείου. Έτσι, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης χαλκού και καδμίου έφτασε 99,99% και 99,88%, αντίστοιχα σε pH 4,5- 6.

Η υπερβολική χρήση ισχυρών παραγόντων συμπλοκοποίησης όπως το EDTA στα λύματα αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα [185]. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει απαίτηση για την απομάκρυνση όχι μόνο των τοξικών βαρέων μετάλλων αλλά και του χηλικού παράγοντα EDTA. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται διαδικασία καταβύθισης χημικών με την αντίδραση Fenton στις περισσότερες περιπτώσεις.



**Εικόνα 4.2. Απομάκρυνση EDTA με αντίδραση Fenton [195].**

Στη μέθοδο χημικής καθίζησης Fenton ένα διαλυτό κατιόν σιδήρου αλληλεπιδρά με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [185] (Εικ.4.2). Επειδή το Ni (II) είναι δύσκολο να αφαιρεθεί με συμβατικές μεθόδους οι Fu *et al.* [186] χρησιμοποίησαν αντιδράσεις Fenton ακολουθούμενες από κατακρήμνιση υδροξειδίου για την απομάκρυνση του Ni (II) από τα λύματα Ni EDTA. Έτσι, Η συγκέντρωση του νικελίου μειώθηκε από 50 mg/l σε 3,6 mg/l και απομακρύνθηκε από τα λύματα το 92,8% Ni (II).

Ωστόσο, οι Fu *et al.* [185] χρησιμοποίησαν προηγμένη διαδικασία καθίζησης των λυμάτων Fenton που περιείχε χηλικοποιημένο βαρέο μέταλλο. Σε αυτήν την προηγμένη διαδικασία χρησιμοποιούνται ιόντα μηδενικού σθένους με χαμηλή τοξικότητα, κόστος και εύκολη λειτουργία. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση των Ni (II) μειώθηκε από 50 mg/L σε λιγότερο από 1 mg/L, ενώ η απόδοση απομάκρυνσης ήταν 98,4%.

Σε συνέχεια της σύγκρισης των μεθόδων αναφέρεται η μέθοδος της επίπλευσης. Η διαδικασία της επίπλευσης είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος για την απομάκρυνση



βαρέων μετάλλων [186]. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της είναι η επιλεκτική ανάκτηση ιόντων μετάλλου, η χαμηλή δημιουργία ιλύος και η υψηλή απόδοση διαχωρισμού [196].

Οι Scorzelli et al. [197] χρησιμοποίησαν δωδεκυλοθειικό νάτριο ως συλλέκτη και ισοπροπανόλη και μεθυλο-ισοβουτυλοκαρβινόλη ως μέσο αφρισμού για την απομάκρυνση του καδμίου από υγρά λύματα. Η καλύτερη απόδοση που αναφέρθηκε ήταν 89,2%. Περαιτέρω προσθήκη αφρού σε συγκέντρωση 0,1% v/v είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αφαίρεσης καδμίου έως 98,8% και 97,7% για ισοπροπανόλη και μεθυλ-ισοβουτυλ-καπινόλη.

Ωστόσο, οι Polat και Erdogan [198] απομάκρυναν χαλκό, ψευδάργυρο και χρώμιο από λύματα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο επίπλευσης ιόντων, προσθέτοντας δωδεκυλοθειικό νάτριο και βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο ως συλλέκτες. Η αιθανόλη και η μεθυλο-ισοβουτυλοκαρβινόλη χρησιμοποιήθηκαν ως αφροί. Η απομάκρυνση που προέκυψε ήταν 74% και αυξήθηκε έως και 90% με την αύξηση του pH.

Η μέθοδος της επίπλευσης ιόντων έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως λιγότερες απαιτήσεις ενέργειας, γρήγορη λειτουργία, χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων, απαιτήσεις μικρού χώρου και μικρότερο λειτουργικό κόστος [197].

**Πίνακας 4.4. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο επίπλευσης ιόντων.**

Βαρύ μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Υλικό αφρισμού	Βέλτι-στο pH	Αποτελεσματικό-τητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Cd	20	Μεθανόλη ισοπροπανόλης Ισοβουτύλιο	4-5	99,1	[197]
Cu, Zn Cr	50	Αιθανόλη και μεθύλιο, Ισοβουτυλκαρβινό λη	4-10	90	[198]
Pb	2-10	Οκταδεκυλαμίνη, Χλωριούχο και	10	100	[199]

	κετυλο- Τριμεθυλαμμώνιο ζεόλιθος				
Cu, Ni, Zn	474, 3.3, 167		8-10	Ni-80 Cu-60	[200]
Cd, Pb, Cu	10 <sup>-5</sup> mol/L, 2x10 <sup>-5</sup> 8x10 <sup>-5</sup>	Σαπωνίνη τσαγιού	6	Cd-89,95 Cu-81,13 Pb-71,17	[201]
Cd	-	Αιθανόλη	4	92,1	[202]

Οι Blöcher et al. [200] συνδύασαν την επίπλευση και τη διήθηση μεμβράνης με στόχο την απομάκρυνση του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου. Για αυτό το σκοπό ενσωμάτωσαν ένα ειδικά σχεδιασμένο υποβρύχιο δομοστοιχείο μικροδιήθησης απευθείας στον αντιδραστήρα επιπλεύσεως. Το σύστημα παρουσίασε πολλά πλεονεκτήματα, όπως η παροχή υψηλής ροής μεμβράνης αντί για τη συμβατική χαμηλής ροής, χαμηλό λειτουργικό κόστος και καλή ανταπόκριση στην υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων. Η αναγέννηση των λυμάτων και η απόρριψη γίνεται ευκολότερη λόγω της παρουσίας δεσμευτικών παραγόντων στον αφρό. Έτσι συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα και των δύο διαδικασιών και ξεπερνούν τους περιορισμούς που έχει η καθεμία ξεχωριστά.

Η δέσμευση των μετάλλων γίνεται με ζεόλιθο λόγω της αποτελεσματικότητάς του για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων. Έπειτα αυτός ο παράγοντας διαχωρίζεται από τα λύματα και το εξαδεκυλο τριμεθύλιο βρωμιούχο αμμώνιο χρησιμοποιείται ως συλλέκτης. Η συγκέντρωση των Cu, Ni και Zn μειώθηκε από 474, 3,3, 167 mg/L κάτω από 0,05 mg L.

Οι Yuan et al. [201] απομάκρυναν το κάδμιο, το μόλυβδο και το χαλκό χρησιμοποιώντας ιπτάμενη βιομάζα παραγόμενη από βιο-επιφανειοδραστική σαπωνίνη τσαγιού. Τα βιολογικά ενεργά συστατικά έχουν υψηλή εξειδίκευση, βιοδιασπασιμότητα και βιοσυμβατότητα. Στο έργο τους, οι επιφανειοδραστικές ουσίες ως συλλέκτες και αφρός ενεργοποιούν την προσρόφηση στο εξωτερικό μίας φυσαλίδας αέρα. Η απόδοση απομάκρυνσης για το μόλυβδο, το χαλκό και το κάδμιο αντίστοιχα σε αναλογία συλλέκτη προς μέταλλο ήταν 3:1 και η απόδοση απομάκρυνσης έφτασε 89,95%, 81,13% και 71,17%, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 4.4

συνοψίζει τις εργασίες που έγιναν σε σχέση με τα βαρέα μέταλλα απομάκρυνση με χρήση χημικών επίπλευσης.

Η ανταλλαγή ιόντων παράγει μικρότερο όγκο λάσπης και έχει άλλα πλεονεκτήματα όπως την επιλεκτική ανάκτηση και τη μη τήρηση αυστηρών προδιαγραφών απελευθέρωσης της ιλύος [203]. Έτσι, για τη διεργασία ανταλλαγής ιόντων έχουν μελετηθεί διαφορετικοί τύποι ρητινών.

Οι ρητίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί μπορούν επίσης να κατηγοριοποιηθούν ως φυσικές και συνθετικές ρητίνες. Διάφορες ρητίνες χρησιμοποιήθηκαν από ερευνητές για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων σε διαδικασία ανταλλαγής ιόντων.

Οι Badawy et al. [204] απέδειξαν τη αποτελεσματικότητα της Purolite C100 ρητίνης για το διαχωρισμό ιόντων μολύβδου από διμερή μείγματα. Προτιμήθηκε η εκχύλιση της στερεάς φάσης, λόγω της σταθερότητας, της απλότητας και της εξοικονόμησης κόστους ενώ η ανάκτηση μολύβδου έφτασε 99,71%.

Ωστόσο, οι Thakare και Jana [205] απομάκρυναν το χαλκό από λύματα χρησιμοποιώντας ιοντοανταλλακτική ρητίνη υψηλής πυκνότητας, INDION 225H. Αυτή η ιοντοανταλλακτική ρητίνη υψηλής πυκνότητας προσφέρει υδροδυναμικά πλεονεκτήματα ενώ χρησιμοποιείται σε προσρόφιση διογκωμένου στρώματος. Στον Πίνακα 4.5 αναφέρονται συνοπτικά τα αποτελέσματα κάποιων εργασιών.

**Πίνακας 4.5. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο ιοντοανταλλαγής.**

Βαρό μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Ρητίνη	Βέλτιστο pH	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Cu, Zn, Cd	-	Amberlite IR	-	-	[206]
Pb	-	Purolite C100	-	99,17	[204]
Cu	50-150	Indion 225H	6,3-6,5	-	[205]
Ni, Pb	800, 1000-1250	Amberjet 1,200 Na	-	98 99	[203]
Hg, As	-	-	-	98,56	[207]
Ni	1800, 2800,	Όξινη	3-7	97	[208]

Cd, Pb	3800	κατιονική ρητίνη	5	-	[209]
	0,1-6 mmol/L	Sargassum muticum φορτωμένη με ασβέστιο			

Όσον αφορά τη διαδικασία της κροκίδωσης, αυτή είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί κροκιδωτικά μέσα τα οποία σχηματίζονται από το συνδυασμό αδιάλυτου σωματιδίου και διαλυμένης οργανικής ύλης και σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα. Αυτά τα κροκιδωτικά μέσα συνήθως είναι θεικό αργίλιο (στυπτηρία), χλωριούχο μαγνήσιο ( $MgCl_2$ ), χλωριούχο πολυαλουμινικό (PACL) και οξείδια του υδροξειδίου του αργιλίου [210].

Οι Pang et al [211] απομάκρυναν μόλυβδο από λύματα ενώ συνυπήρχαν και άλλα βαρέα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος, χρησιμοποιώντας ως κροκιδωτικό μέσο, θεικό αργίλιο (στυπτηρία), πολυαλουμίνιο και χλωριούχο μαγνήσιο και PA3230 ως πολυηλεκτρολύτη. Η παρουσία άλλων βαρέων μετάλλων επηρέασε την αφαίρεση του μολύβδου και εμπόδισε την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσής τους.

Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη πηκτικών μειώνει τον χρόνο καθίζησης. Η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου ήταν 99% σε βέλτιστο pH= 6.2-7.8 για τη στυπτηρία, 8-9.3 για το PACL και 8.7-10.9 για το  $MgCl_2$ . Η χρήση των πηκτικών μέσων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων προκαλούν όλο και περισσότερες δυσκολίες, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα λύματα.

Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των μετάλλων τόσο μεγαλύτερος όγκος ιλύος παράγεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και το κόστος. Για την εξάλειψη αυτών των προβλημάτων εξετάστηκαν εναλλακτικές λύσεις των πηκτικών. Η χιτοσάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια εναλλακτική λύση.

Όπως προαναφέρθηκε η χιτοσάνη είναι ένα πολυμερές το οποίο είναι φυσικό και βιοαποικοδομήσιμο και λειτουργεί ως παράγοντας πήξης και κροκίδωσης. Οι Assaad et al. [212] χρησιμοποίησαν σύστημα χιτοζάνης-μοντμοριλλονίτη για την απομάκρυνση κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού από λύματα. Βρέθηκε ότι η μέγιστη

ικανότητα προσρόφησης ήταν 76,3 mg/g για το κοβάλτιο, 89,3 mg/g για το νικέλιο και 112,4 mg/g για το χαλκό.

Η διαδικασία της κροκίδωσης είναι μία από τις ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές για την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα [213]. Κατά τη διαδικασία αυτής ‘νιφάδες’ δεσμεύουν τα σωματίδια των βαρέων μετάλλων και σχηματίζουν ‘γέφυρες’ οι οποίες μετατρέπονται σε μεγάλα συσσωματώματα και καθιζάνουν [214].

Συνήθως το δωδεκυλοθειικό νάτριο, πολυφαινικό θειικό και πολυακρυλαμίδιο χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά μέσα στην επεξεργασία λυμάτων [214]. Οι Shen et al. [215] μέσω της διαδικασίας συμπλοκοποίησης επιφανειοδραστικού πολυμερούς και στη συνέχεια της διαδικασίας της κροκίδωσης μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου, ψευδαργύρου και χαλκού.

Το χλωριούχο πολυδιαλλυλοδιμεθυλαμμώνιο (PolyDADMAC) ή πολυαιθυλενιμίνη (PEI) χρησιμοποιήθηκε ως κατιονικό πολυμερές και το δωδεκυλο θειικό νάτριο (SDS) ως ανιονικό τασιενεργό. Η μέγιστη απομάκρυνση 99% επιτεύχθηκε σε εύρος pH 6-9. Στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται κάποια σχετικά αποτελέσματα αυτής της μεθόδου.

**Πίνακας 4.6. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο πήξης/κροκίδωσης.**

Βαρύ μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Πηκτικό/ κροκιδωτικό	Βέλτιστο pH	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Fe, Zn	25-45	Θειϊκό αλουμίνιο	6,2-7,8	99	[211]
		Χλωριούχο πολυαργίλιο	8-9,3		
		Χλωριούχο μαγνήσιο	8,7-10,9		
Co, Ni, Cu	20-100	Σύστημα χιτοσάνης μοντμοριλλονίτη	6,8	-	[212]
Cr, Zn, Cu	11,2	Θειϊκό άλας ναρίου	6-9	99	[215]

Cr, Ni, Zn	20	δωδεκυλίου			
		Tanfloc	Cu-6	75	[216]
			Zn-7		

Όσον αφορά στη τεχνική της διήθησης μεμβράνης υπάρχουν διάφοροι τύποι τεχνικών μεμβράνης διήθησης. Η διήθηση μεμβράνης σε σύγκριση με άλλες συμβατικές τεχνικές έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλή απόδοση διαχωρισμού, δεν περιλαμβάνει καμία αλλαγή φάσης, εξοικονομεί ενέργεια, μπορεί να κλιμακωθεί εύκολα και είναι φιλική προς το περιβάλλον [217].

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια διαδικασία που οδηγείται από την πίεση. Οι Mohsen-Nia et al. [93] απομάκρυναν Cu και Ni από τα λύματα χρησιμοποιώντας δινατριούχο άλας αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (Na<sub>2</sub>EDTA). Αναφέρεται ότι η προσθήκη του Na<sub>2</sub>EDTA αυξάνει το μέγεθος του χηλικού ιόντος του χαλκού και του νικελίου, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα απόρριψης έως και 99,5%.

Ωστόσο, ο Ozaki et al. [218] χρησιμοποίησαν αρωματική πολυαμιδική (ES20) υπεριώδη μεμβράνη για την απομάκρυνση του χαλκού, νικελίου και χρωμίου από τα λύματα. Έτσι βρέθηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων να είναι μεγαλύτερη από 95%.

Ο Ipek [95] απομάκρυνε νικέλιο και ψευδάργυρο από τα λύματα εισάγοντας σύστημα προεπεξεργασίας πριν από τη διαδικασία της αντίστροφης όσμωσης. Το ποσοστό απομάκρυνσης προέκυψε 99,2% και 98,8% για το νικέλιο και τον ψευδάργυρο, αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.7. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης.**

Βαρύ μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Cu, Ni	-	99,5	[93]
Ni, Zn	44-169	99,2	[95]
		98,8	
Cu, Ni, Cr	-	95	[218]
Pb, Ni, Cr, Cu	-	100	[219]

	100
	89
	49

Η υπερδιήθηση είναι μια μέθοδος η οποία λειτουργεί σε χαμηλές πιέσεις και αφαιρεί από το διάλυμα και το κolloειδές υλικό. Υπάρχουν δύο τύποι τεχνικής υπερδιήθησης, η Micellar υπερδιήθηση (MEUF) και η ενισχυμένη με πολυμερές υπερδιήθηση (PEUF).

Η MEUF είναι μια τεχνική διαχωρισμού φυσικοχημικών μεμβρανών, με βάση την οποία προστίθεται στα λύματα ανιονική επιφανειοδραστική ουσία. Έτσι, τα μονομερή του ανιονικού επιφανειοδραστικού που είναι αδρανή, σχηματίζουν μικκύλια και τα βαρέα μέταλλα παγιδεύονται στο εξωτερικό μέρος του μικκυλίου λόγω ηλεκτροστατικής δύναμης. Τα βαρέα μέταλλα που δεν παγιδεύονται στο εξωτερικό τμήμα των μικκυλίων και το υπόλοιπο επιφανειοδραστικό διέρχονται μέσω της UF μεμβράνης.

Το MEUF έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή ροή, υψηλή απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, παρουσιάζει το μειονέκτημα του υψηλού λειτουργικού κόστους [220].

Το πολυμερές που χρησιμοποιείται στην UF, (PEUF) χρησιμοποιεί νερό ως μέσο διάλυσης του πολυμερούς στα λύματα. Αυτά τα πολυμερή διατηρούνται στη μεμβράνη εάν το μέγεθος αυτών των πολυμερών είναι μεγαλύτερο από το μοριακό βάρος της μεμβράνης. Το PEUF βοηθά στην απομάκρυνση των μικρών μορίων διαλυμένης ουσίας που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τη συμβατική UF [221]. Στον Πίνακα 4.8 αναφέρονται συνοπτικά κάποιες σχετικές μελέτες με τα αποτελέσματά τους.

**Πίνακας 4.8. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της υπερδιήθησης.**

Βαρό μέταλλο	Είδος υπερδιήθησης	Βέλτιστο pH	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Cu, Ni	SDS, TX114, TX100,	11	-	[222]

	Brij35, TX405			
Cd, Zn	SDS	-	99	[220]
Hg	Πολυβινυλαμίνη	5,93	99	[223]
Co	PVA και σουλφονωμένο PVA	6,5	31,81 99,98	[224]

Οι Landaburu-Aguirre et al. [220] αφαίρεσαν το κάδμιο και τον ψευδάργυρο από τα λύματα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MEUF και το δωδεκυλοθειικό νάτριο ως τασιενεργό. Αυτοί κατάφεραν αφαίρεση ψευδαργύρου 98% και καδμίου 99%. Ωστόσο, οι Camarillo et al. [225] χρησιμοποίησαν πολυαιθυλενοϊμίνη για την απομάκρυνση του χαλκού από τα λύματα με βέλτιστο pH 4-5 και 92% συντελεστή απόρριψης.

Οι Uzal et al. [224] χρησιμοποίησαν σουλφονωμένο PVA (SPVA) και μη σουλφονωμένο PVA, για την απομάκρυνση κοβαλτίου. Έτσι, η απομάκρυνση αυτού με χρήση μη σουλφονωμένης PVA επιτεύχθηκε μόνο κατά 31,81, ενώ με σουλφονωμένο PVA η απομάκρυνση έφτασε σε ποσοστό 99,98%.

Ωστόσο, η χρήση αυτού του συνθετικού επιφανειοδραστικού σε PEUF προκαλεί δευτερογενή ρύπανση λόγω προβλήματος διαρροής. Έτσι, η χρήση των βιο-επιφανειοδραστικών μπορεί να εξαλείψει αυτό το πρόβλημα. Στην τεχνική της υπερδιήθησης που βασίζεται σε βιο-επιφανειοδραστικές ουσίες, η διαρροή σε διηθήματα των βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών δεν θεωρείται ρύπανση λόγω της βιοδιασπασιμότητας, της συμβατότητας και της μη τοξικής φύσης των βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών [223].

Οι περισσότερες εμπορικές μεμβράνες νανοδιήθησης αποτελούνται από φορτισμένα συνθετικά πολυμερή [217]. Για παράδειγμα, η θετικά φορτισμένη πολυαιθυλιμίνη είναι μια μεμβράνη νανοδιήθησης πολυϊμιδίου (PEI) η οποία παρουσιάζει καλή θερμική, χημική και μηχανική ιδιότητα. Ωστόσο αυτή είναι αποτελεσματική μόνο στην περίπτωση των πολυσθενών κατιόντων.

Ωστόσο με τροποποίηση αυτής μπορεί να επιτευχθεί επίσης, απομάκρυνση των ανιόντων. Οι Gao et al. [226] πραγματοποιώντας τροποποιήσεις στην μεμβράνη αφαίρεσαν πολυσθενή ανιόντα, με απομάκρυνση μεγαλύτερη από 98%. Στη συνέχεια



στον Πίνακα 4.9 αναφέρονται κάποια παραδείγματα αφαίρεσης βαρέων μετάλλων με την μέθοδο της νανοδιήθησης.

**Πίνακας 4.9. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της νανοδιήθησης.**

Βαρύ μέταλλο	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Cd, Cr και Pb	95, 98, 93	[217]
Pb, Cu, Ni, Zn Cd, Cr	>98	[226]
Cd, Mn, Pb	99, 89, 74	[227]
+Cu, Zn, Cd, Pb	97,5	

Σε συνέχεια σύγκρισης των μεθόδων αναφέρεται η μέθοδος της προσρόφησης. Η μέθοδος της προσρόφησης είναι σχετικά χαμηλού κόστους και παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες συμβατικές μεθόδους, όπως η ελαχιστοποίηση της χημικής και βιολογικής ιλύος, το χαμηλό κόστος, η υψηλή απόδοση, η αναγέννηση των προσροφητικών και η δυνατότητα ανάκτησης των μετάλλων.

Προσροφητικά που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων είναι ο ενεργός άνθρακας [228], ζεόλιθοι, οξείδια μαγγανίου, γεωργικά απόβλητα [229], φλούδες πορτοκαλιού [230], ηλίανθος [231], κοκκοφοίνικας [232], βιοσυσσωρευτικά βακτηρίδια, βιοσυσσωματώματα μυκήτων, θαλάσσια άλγη, μικροβιακά και φυτικά παράγωγα βιομάζας.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Ο ενεργός άνθρακας έχει πόρους με υψηλή εσωτερική ειδική επιφάνεια και επομένως παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης [233].

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να ληφθεί από οποιοδήποτε υλικό το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα όπως για παράδειγμα τα βιομηχανικά απόβλητα. Ωστόσο λόγω της περιορισμένης χρήσης του το κόστος του είναι υψηλό [234]. Επίσης αυτός μπορεί να παρασκευαστεί από διάφορα γεωργικά απόβλητα όπως από κοκκοφοίνικα

[235], moso και μπαμπού [236], σταφύλι [228], ελιές [237], λιγνίνη [238]. Η παραγωγή ενεργού άνθρακα από βιομάζα είναι χαμηλότερου κόστους.

Οι Anirudhan και Sreekumari [239] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από απόβλητα κοκοφοίνικα με στόχο τη χρήση του σε αφαίρεση μολύβδου, υδράργυρου και χαλκού από λύματα. Αυτοί βρήκαν τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για τα Pb (II) και Cu (II) σε pH 6,0 και για τον Hg (II) σε pH 7.0.

Οι ικανότητες προσρόφησης του ενεργού άνθρακα μειώνονται ως Pb (II) > Hg (II) > Cu (II). Η ικανότητα προσρόφησης αναφέρθηκε ότι είναι 94,35 mg/g, 82,09 mg/g και 75,78 mg/g αντιστοίχως. Το ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται για το μόλυβδο είναι >90% και για τον χαλκό και τον υδράργυρο είναι > 95%.

Συγκρίνοντας τη δυνατότητα προσρόφησης που βρέθηκε σε αυτή την εργασία με άλλα προσροφητικά, παρατηρήθηκε ότι για αφαίρεση μολύβδου από λύματα, η επιτευχθείσα απορροφητική ικανότητα από ενεργό άνθρακα παρασκευάστηκε από καρύδα, είναι υψηλότερη από τις ικανότητες προσρόφησης ενεργού άνθρακα που παρασκευάστηκε από κόκκινη λάσπη (64,79, 34,72, 12,61 mg/g) [240], αερόπηγμα άνθρακα [241] και τέφρα φλοιού ρυζιού [242].

Ωστόσο, οι Lo et al. [236] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα χρησιμοποιώντας moso και μπαμπού με στόχο την αφαίρεση του μολύβδου, χαλκού, χρωμίου και καδμίου. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης βρέθηκε κατά φθίνουσα σειρά: Pb > Cu > Cr > Cd και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης που επιτεύχθηκε για το μόλυβδο, τον χαλκό το χρώμιο και το κάδμιο ήταν 99,9%, 100%, 100% και 96,4%.

Οι Sardella et al. [228] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από απόβλητα της βιομηχανίας σταφυλιών όπως της περιοχής Cuyo, στην Αργεντινή, με στόχο την αφαίρεση μολύβδου και καδμίου. Η ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε 1,93 mmol/g και 0,67 mmol/g.

Οι Bohli et al. [237] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από ελιές, με στόχο την απομάκρυνση Cu (II), Cd (II) και Pb (II). Με βάση αυτούς παρατηρήθηκε 17,667 mg/g και 57,098 mg/g ικανότητα προσρόφησης για χαλκό και κάδμιο, αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.10. Συνοπτικά αποτελέσματα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της προσρόφησης.**

Βαρύ μέταλλο	Προσροφητικό μέσο ενεργού άνθρακα	pH	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μετάλλου (%)	Αναφορά
Hg (II), Cu (II), Pb(II)	Καρύδας	Pb(II), Cu(II):6, Hg(II): 7	Pb(II)>90 Hg(II)>95 Cu(II)>95	[239]
Cu(II), Cr(III), Cd(II), Pb(II)	Μπαμπού	5,81-7,86 7,1-9,82	Pb(II):99,9 Cu(II):100 Cr(III):100 Cd(II):96,4	[236]
Cd(II), Pb(II)	Σταφυλιών	6 5,5	98	[228]

Η νανοτεχνολογία σε αυτόν τον τομέα έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο. Την τελευταία δεκαετία οι νανοσωλήνες άνθρακα ως προσροφητικά υλικά έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή επειδή διαθέτουν σταθερότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, εξαιρετικές προσροφητικές ικανότητες και εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [243].

Οι Sankararamakrishnan et al. [244] μελέτησαν νανοσωλήνες άνθρακα για την αφαίρεση χρωμίου και καδμίου. Η απορροφητική ικανότητα που παρατηρήθηκε ήταν 264,5 mg/g για το χρώμιο και 229,9 mg/g για το κάδμιο. Οι Kosa et al. [245] χρησιμοποίησαν τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων για την απομάκρυνση χαλκού, καδμίου, μολύβδου και ψευδαργύρου. Η αποτελεσματικότητα αφαίρεσης που αναφέρθηκε για το κάδμιο ήταν > 80%.

Όσον αφορά τα γεωργικά απόβλητα, η διαδικασία βιοσυσσωμάτωσης είναι φιλική προς το περιβάλλον για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Η διαδικασία βιοσυσσωμάτωσης έχει το προσροφητικό μέσο και το διαλύτη. Ο διαλύτης αποτελείται από είδη που πρέπει να προσροφηθούν σε προσροφητικό μέσο. Τα προσροφητικά μέσα με τη σειρά τους παρουσιάζουν χημική συγγένεια με τα ιόντα μετάλλων, τα οποία και προσροφούν.

Τα γεωργικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη και λιγνίνη και άλλα συστατικά όπως ημικυτταρίνη, λιπίδια, πρωτεΐνη, νερό, άμυλο, τέφρα κ.λπ. και πολλά άλλα συστατικά. Η κυτταρίνη είναι οργανική ουσία, ενώ ένας πολυσακχαρίτης αποτελείται από γραμμική αλυσίδα μερικών εκατοντάδων έως πολλών χιλιάδων β-συνδεδεμένων μονάδων D-γλυκόζης [246].

Αυτή η ένωση περιέχει μια μεγάλη ποικιλία λειτουργικών ομάδων όπως φαινολικό, καρβονύλιο, αμιδο, αμινο, καρβοξύλιο ομάδα, αλκοόλες, εστέρες και σουλφυδρύλιο [247]. Αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύνθετα σύμπλοκα με τα μέταλλα.

Γενικότερα υπάρχουν αρκετά γεωργικά απόβλητα που έχουν μελετηθεί για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων, όπως κελύφη φουντουκιών [248], φλούδα πορτοκαλιού [230], κέλυφος φυστικιών [249], ηλίανθος, κοκκώδες φλοιό κοκοφοίνικα, φυτό ευκαλύπτου, πίτουρο ρυζιού, φλοιό ρυζιού, μάνγκο, πίτουρο σιταριού [250], φλοιός ρυζιού [251], κέλυφος καρδιάς, κέλυφος αμυγδάλου [252], φλούδα ροδιού [253], σκόνη καλαμποκιού [254], απορρίμματα τσαγιού [255].

Οι Argun et al. [256] χρησιμοποίησαν οξιά για την αφαίρεση χρωμίου από λύματα. Οι Daraei et al. [257] χρησιμοποίησαν κέλυφος αυγού για αφαίρεση χρωμίου, με 93% ικανότητα απομάκρυνσης. Οι Namasivayam και Sureshkumar [258] τροποποίησαν κοκοφοίνικα με χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας και αφαίρεσαν χρώμιο με ικανότητα απομάκρυνσης 90%.

Οι Ahmad et al. [259] απομάκρυναν το χρώμιο χρησιμοποιώντας βακτηρίδια *Acinetobacter haemolyticus* μέσα σε ζαχαροκάλαμο bagasse μετατρέποντας το Cr (VI) σε Cr (III) το οποίο είναι λιγότερο τοξικό και λιγότερο διαλυτό σε σύγκριση με το Cr (VI). Η απομάκρυνση βρέθηκε να είναι περισσότερο από 90%.

Οι Garg et al. [260] χρησιμοποίησαν τροποποιημένο σακχαροκάλαμο με χρήση ηλεκτρικού οξέος και κατάφεραν 92% απομάκρυνση χρωμίου. Περαιτέρω, οι Cironje et al. [261] ενεργοποίησαν ζαχαροκάλαμο για την αφαίρεση του χρωμίου και κατάφεραν > 87% απομάκρυνσης με βέλτιστο pH 8,58.

Τέλος, όσον αφορά στην καινοτόμο μέθοδο της φωτοκατάλυσης ένα σύστημα φωτοκατάλυσης βασισμένο σε νανουβριδικά υλικά μπορεί να πολύ αποτελεσματικό. Στο σύστημα μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

των νανουβριδικών υλικών με βάση ημιαγωγούς είναι το βασικό σημείο, επειδή η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών με βάση ημιαγωγούς καθορίζει την τελική φωτοκαταλυτική απόδοση [262].

Γενικότερα έχουν μελετηθεί διαφορετικοί τύποι φωτοαντιδραστήρων στη βιβλιογραφία, συμπεριλαμβανομένων των φωτοαντιδραστήρων υπεριώδους ακτινοβολίας, ορατού φωτός, πλήρους φάσματος κ.ά. Σήμερα αυτά τα συστήματα βρίσκονται ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο. Ωστόσο, οι μελέτες βελτιστοποίησης με στόχο την παραγωγή φωτοκαταλυτών υψηλής απόδοσης έχουν δείξει φωτοκαταλύτες με υψηλή ανταπόκριση και ικανότητα αξιοποίησης του φωτός, εξαιρετική χημική φυσική σταθερότητα, χαμηλού κόστους και φιλικότητα προς το περιβάλλον [262].

Σε μελλοντικές μελέτες πρέπει να αναζητηθούν φωτοκαταλύτες υψηλής απόδοσης, και πρέπει να εξεταστούν οι ακόλουθες τρεις πτυχές: (1) αποδοτικότητα ανα γρήγορο συνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών, (2) περιορισμένη ικανότητα ανταπόκρισης στο ορατό φως και (3) χαμηλή ειδική επιφάνεια [262].

Αφενός, θα μπορούσε να διερευνηθεί η στρατηγική προώθησης των υφιστάμενων υλικών, από την άλλη, είναι επείγοντως απαραίτητη η σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών με υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος, φιλικότητα προς το περιβάλλον και σταθερότητα. Επιπλέον, για να μεγιστοποιηθεί η επίδραση της επεξεργασίας των μολυσματικών ουσιών, μπορούν να συνδυαστούν διαφορετικές διεργασίες με εύλογη αντιστοίχιση, όπως η προσρόφιση και η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροκατάλυση και η φωτοκατάλυση.

## **Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα**

Η επικίνδυνη ρύπανση των λυμάτων από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα σε όλο τον κόσμο. Για να υπάρξει ανταπόκριση σε όλο και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα, έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων, όπως η χημική κατακρήμνιση, η πήξη, η κροκίδωση, η ανταλλαγή ιόντων και η διήθηση.

Από την παρούσα βιβλιογραφική έρευνα είναι προφανές ότι η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση και η διήθηση μεμβράνης είναι από τα πιο συχνά μελετημένα συστήματα.

Οι διαδικασίες ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα λύματα. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει το πλεονέκτημα μη ανάγκης αλλαγής του pH των λυμάτων προς επεξεργασία, παρουσιάζει εξαιρετική αξιοπιστία ως διαδικασία, σταθερότητα και χημική ασφάλεια. Το μειονεκτήματα της είναι το υψηλό κόστος της μεμβράνης, η ρύπανση και η αναγέννηση της ρητίνης.

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από χαμηλού κόστους προσροφητικά προϊόντα αναγνωρίζεται ως μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για τα βαρέα μέταλλα χαμηλής συγκέντρωσης, αλλά δημιουργείται πρόβλημα με τη διάθεση της λυματολάσπης. Επίσης στην περίπτωση της προσροφητικής μεθόδου, σε σύγκριση με τη χημική κατακρήμνιση εμπλέκονται λιγότερα χημικά και υπάρχει η δυνατότητα αναγέννησης των προσροφητικών. Η αποτελεσματικότητα των προσροφητικών μέσων εξαρτάται από τον τύπο των προσροφητικών.

Σε αντίθεση με τα συμβατικά μέσα προσρόφησης, η εφαρμογή ανόργανων προσροφητικών όπως άργιλος, λάσπη, τέφρα, στυπτηρία και άλλων οργανικών απορροφητικών ουσιών (βιομάζα αποβλήτων, γεωργικά υπολείμματα, φύλλα φυτών κ.λπ.) βρέθηκε να είναι πιο οικονομική, αλλά όχι το ίδιο αποτελεσματική. Από τη βιβλιογραφία τα μικρο- και μακρο-φύκια φαίνεται να είναι ελπιδοφόρα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα και πληρώντας τις προδιαγραφές του χαμηλού κόστους, αναγέννησης και της φιλικότητας προς το περιβάλλον. Ωστόσο η προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από πολλούς παράγοντες, όπως το χρόνο επαφής, τη δόση βιομάζας, την αρχική συγκέντρωση, το pH του διαλύματος και τη θερμοκρασία.

Οι μελλοντικές εργασίες πρέπει να δώσουν έμφαση στην παρασκευή βιοσυσσωματωμάτων φυκιών μέσω φυσικών και χημικών επεξεργασιών προκειμένου να βελτιωθεί η ικανότητα τους. Επιπλέον, πρέπει να εφαρμοστούν σε πιο ρεαλιστικές συνθήκες με τη χρήση πραγματικών λυμάτων συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων ρύπων.

Επίσης η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα με χημική κατακρήμνιση είναι απλή και οικονομική. Ωστόσο και αυτή, όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης παρουσιάζει το μειονέκτημα της παραγωγής ιλύος. Αυτή η μέθοδος είναι κυρίως χρήσιμη για την περίπτωση που η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι αρκετά υψηλή, ωστόσο δεν είναι αποτελεσματική για την περίπτωση χαμηλής συγκέντρωσης.

Η τεχνολογία διήθησης μεμβράνης μπορεί να αφαιρέσει τα ιόντα βαρέων μετάλλων με υψηλή αποδοτικότητα, αλλά παρουσιάζει υψηλό κόστος και απαιτεί χαμηλή ταχύτητα ροής. Επιπλέον η διαδικασία διήθησης παράγει λιγότερα στερεά απόβλητα και καταναλώνει λιγότερα χημικά και έχει υψηλότερη αποτελεσματικότητα.

Η επιλογή της μεθόδου για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση μετάλλων, την επένδυση κεφαλαίου, το επιχειρησιακό κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

## **Βιβλιογραφία**

- [1] Singh R, N Gautam, A Mishra, R Gupta, Heavy metals and living systems: An overview, *Indian journal of pharmacology* 43(3) (2011) 246.
- [2] Obi E, D N Akunyili, B Ekpo, O E Orisakwe, Heavy metal hazards of Nigerian herbal remedies, *Science of the Total Environment* 369(1-3) (2006) 35-41.
- [3] Chou C-H, C Harper, Toxicological profile for arsenic, (2007).
- [4] Polya D, L Charlet, Environmental science: rising arsenic risk?, *Nature Geoscience* 2(6) (2009) 383.
- [5] Carlin D J, M F Naujokas, K D Bradham, J Cowden, M Heacock, H F Henry, J S Lee, D J Thomas, C Thompson, E J Tokar, Arsenic and environmental health: state of the science and future research opportunities, *Environmental health perspectives* 124(7) (2015) 890-899.
- [6] Rabbani U, Z Fatmi, Arsenic Contamination of Drinking Water and Mitigation in Pakistan: A Case of Indus River Basin, *Arsenic Water Resources Contamination*, Springer2020, pp. 273-296.
- [7] Thakur B K, V Gupta, Arsenic-Contaminated Drinking Water and the Associated Health Effects in the Shahpur Block of Bihar: A Case Study From Five Villages, *Arsenic Water Resources Contamination*, Springer2020, pp. 257-271.
- [8] Kumar M, A Yadav, A Ramanathan, Arsenic Contamination in Environment, Ecotoxicological and Health Effects, and Bioremediation Strategies for Its Detoxification, *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, Springer2020, pp. 245-264.
- [9] Reed 1 R, M Sanderson, V Allen, R Zartman, Cadmium application and pH effects on growth and cadmium accumulation in switchgrass, *Communications in soil science and plant analysis* 33(7-8) (2002) 1187-1203.
- [10] Jalil A, F Selles, J Clarke, Effect of cadmium on growth and the uptake of cadmium and other elements by durum wheat, *Journal of Plant Nutrition* 17(11) (1994) 1839-1858.



- [11] Jiang M, J Jiang, S Li, M Li, Y Tan, S Song, Q Shu, J Huang, Glutamate alleviates cadmium toxicity in rice via suppressing cadmium uptake and translocation, *Journal of hazardous materials* 384 (2020) 121319.
- [12] Paschal D, V Burt, S Caudill, E Gunter, J Pirkle, E Sampson, D Miller, R Jackson, Exposure of the US population aged 6 years and older to cadmium: 1988–1994, *Archives of environmental contamination and toxicology* 38(3) (2000) 377-383.
- [13] Mascagni P, D Consonni, G Bregante, G Chiappino, F Toffoletto, Olfactory function in workers exposed to moderate airborne cadmium levels, *Neurotoxicology* 24(4-5) (2003) 717-724.
- [14] Jacobs J A, C P Avakian, *Chromium (VI) handbook*, Taylor & Francis 2005.
- [15] Patlolla A K, C Barnes, C Yedjou, V Velma, P B Tchounwou, Oxidative stress, DNA damage, and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague-Dawley rats, *Environmental Toxicology: An International Journal* 24(1) (2009) 66-73.
- [16] Wilbur S B, *Toxicological profile for chromium*, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency ... 2000.
- [17] Morais S, F G Costa, M d L Pereira, Heavy metals and human health, *Environmental health—emerging issues and practice* 10 (2012) 227-246.
- [18] Agarwal S, T Zaman, E Murat Tuzcu, S R Kapadia, Heavy metals and cardiovascular disease: results from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2006, *Angiology* 62(5) (2011) 422-429.
- [19] Mudipalli A, Lead hepatotoxicity & potential health effects, *Indian Journal of Medical Research* 126(6) (2007) 518.
- [20] Goyer R A, Lead toxicity: from overt to subclinical to subtle health effects, *Environmental Health Perspectives* 86 (1990) 177-181.
- [21] Clarkson T W, L Magos, G J Myers, The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations, *New England Journal of Medicine* 349(18) (2003) 1731-1737.
- [22] Guzzi G, C A La Porta, Molecular mechanisms triggered by mercury, *Toxicology* 244(1) (2008) 1-12.
- [23] Dopp E, L Hartmann, A-M Florea, A Rettenmeier, A Hirner, Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal (loid) compounds, *Critical Reviews in Toxicology* 34(3) (2004) 301-333.

- [24] Fu F, Q Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management* 92(3) (2011) 407-418.
- [25] Lai Y-C, Y-R Chang, M-L Chen, Y-K Lo, J-Y Lai, D-J Lee, Poly (vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters, *Bioresource technology* 214 (2016) 192-198.
- [26] Davarnejad R, P Panahi, Cu (II) removal from aqueous wastewaters by adsorption on the modified Henna with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using response surface methodology, *Separation and Purification Technology* 158 (2016) 286-292.
- [27] Rahmanian B, M Pakizeh, M Esfandyari, F Heshmatnezhad, A Maskooki, Fuzzy modeling and simulation for lead removal using micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Journal of hazardous materials* 192(2) (2011) 585-592.
- [28] Yoon J, G Amy, J Chung, J Sohn, Y Yoon, Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere* 77(2) (2009) 228-235.
- [29] Lertlapwasin R, N Bhawawet, A Imyim, S Fuangswasdi, Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants, *Separation and Purification Technology* 72(1) (2010) 70-76.
- [30] Wang L K, D A Vaccari, Y Li, N K Shamma, *Chemical precipitation, Physicochemical treatment processes*, Springer 2005, pp. 141-197.
- [31] Aziz H A, M N Adlan, K S Ariffin, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, *Bioresource technology* 99(6) (2008) 1578-1583.
- [32] Barakat M, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian journal of chemistry* 4(4) (2011) 361-377.
- [33] Bilandi A, A Mishra, Ion exchange resins: an approach towards taste making of bitter drugs and sustained release formulations with their patents, *International Research Journal of Pharmacy* 4 (2013) 65-74.
- [34] Burakov A E, E V Galunin, I V Burakova, A E Kucherova, S Agarwal, A G Tkachev, V K Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148 (2018) 702-712.

- [35] Peng W, H Li, Y Liu, S Song, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *Journal of Molecular Liquids* 230 (2017) 496-504.
- [36] Singh N, K Gupta, Adsorption of heavy metals: A review, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 5(2) (2016).
- [37] Virgen M d R M, O F G Vázquez, V H Montoya, R T Gómez, Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field, *Heavy Metals* (2018) 253.
- [38] Mishra S, Adsorption–desorption of heavy metal ions, *Current Science* (2014) 601-612.
- [39] Rahimi M, J Mahmoudi, Heavy Metals Removal from Aqueous Solution by Modified Natural Zeolites Using Central Composite Design, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 64(1) (2020) 106-115.
- [40] Moazeni M, S Parastar, M Mahdavi, A Ebrahimi, Evaluation efficiency of Iranian natural zeolites and synthetic resin to removal of lead ions from aqueous solutions, *Applied Water Science* 10(2) (2020) 60.
- [41] Mehrali-Afjani M, A Nezamzadeh-Ejhih, Efficient solid amino acid–clinoptilolite nanoparticles adsorbent for Mn (II) removal: A comprehensive study on designing the experiments, thermodynamic and kinetic aspects, *Solid State Sciences* (2020) 106124.
- [42] Al Sadat Shafiof M, A Nezamzadeh-Ejhih, A comprehensive study on the removal of Cd (II) from aqueous solution on a novel pentetic acid-clinoptilolite nanoparticles adsorbent: Experimental design, kinetic and thermodynamic aspects, *Solid State Sciences* 99 (2020) 106071.
- [43] Liu J, Z Huang, J Sun, Y Zou, B Gong, Enhancing the removal performance of Cd (II) from aqueous solutions by NaA zeolite through doped thiourea reduced GO which is trapped within zeolite crystals, *Journal of Alloys and Compounds* 815 (2020) 152514.
- [44] Khandaker S, Y Toyohara, G C Saha, M R Awual, T Kuba, Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Journal of Water Process Engineering* 33 (2020) 101055.

- [45] Gili M B Z, F A Pares, A L G Nery, N R Guillermo, E J Marquez, E Olegario, Changes in the structure, crystallinity, morphology and adsorption property of gamma-irradiated Philippine natural zeolites, *Materials Research Express* (2020).
- [46] Basaldella E I, P G Vázquez, F Iucolano, D Caputo, Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH, *Journal of Colloid and Interface Science* 313(2) (2007) 574-578.
- [47] Barakat M, Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite, *Res. J. Environ. Sci* 2(1) (2008) 13-22.
- [48] Sulaiman K O, M Sajid, K Alhooshani, Application of porous membrane bag enclosed alkaline treated Y-Zeolite for removal of heavy metal ions from water, *Microchemical Journal* 152 (2020) 104289.
- [49] Lee T, J-w Park, J-H Lee, Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water, *Chemosphere* 56(6) (2004) 571-581.
- [50] Feng D, J Van Deventer, C Aldrich, Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags, *Separation and Purification Technology* 40(1) (2004) 61-67.
- [51] Gupta V K, C Jain, I Ali, M Sharma, V Saini, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *Water Research* 37(16) (2003) 4038-4044.
- [52] Huang X, H Zhao, G Zhang, J Li, Y Yang, P Ji, Potential of removing Cd(II) and Pb(II) from contaminated water using a newly modified fly ash, *Chemosphere* 242 (2020) 125148.
- [53] Tandon S, N Sai, *Recycling of Agriculture Waste into Efficient Adsorbent, Environmental Concerns and Sustainable Development*, Springer2020, pp. 365-379.
- [54] Igwe J, D Ogunewe, A Abia, Competitive adsorption of Zn (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk, *African Journal of Biotechnology* 4(10) (2005) 1113.
- [55] Okenicová L, M Žemberyová, S Procházková, Biosorbents for solid-phase extraction of toxic elements in waters, *Environmental chemistry letters* 14(1) (2016) 67-77.
- [56] Giannakoudakis D A, A Hosseini-Bandegharai, P Tsafraikidou, K S Triantafyllidis, M Kornaros, I Anastopoulos, Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review, *Journal of environmental management* 227 (2018) 354-364.

- [57] Dercová K, J Makovníková, G Barančíková, J Žuffa, Bioremediation of soil and wastewater contaminated with toxic metals, *Chemické listy* 99(10) (2005).
- [58] Mudhoo A, V K Garg, S Wang, Removal of heavy metals by biosorption, *Environmental chemistry letters* 10(2) (2012) 109-117.
- [59] Javaid A, R Bajwa, U Shafique, J Anwar, Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*, *Biomass and Bioenergy* 35(5) (2011) 1675-1682.
- [60] Ajmal M, R A K Rao, R Ahmad, J Ahmad, Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater, *Journal of hazardous materials* 79(1-2) (2000) 117-131.
- [61] Babel S, T A Kurniawan, Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere* 54(7) (2004) 951-967.
- [62] Bansode R, J Losso, W Marshall, R Rao, R Portier, Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons, *Bioresource technology* 89(2) (2003) 115-119.
- [63] Aman T, A A Kazi, M U Sabri, Q Bano, Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 63(1) (2008) 116-121.
- [64] Bishnoi N R, M Bajaj, N Sharma, A Gupta, Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresource technology* 91(3) (2004) 305-307.
- [65] Crini G, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in polymer science* 30(1) (2005) 38-70.
- [66] Pradhan S, S S Shukla, K L Dorris, Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells, *Journal of hazardous materials* 125(1-3) (2005) 201-204.
- [67] Chen J, F Tendeyong, S Yiacoumi, Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate, *Environmental science & technology* 31(5) (1997) 1433-1439.
- [68] Kesenci K, R Say, A Denizli, Removal of heavy metal ions from water by using poly (ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads, *European Polymer Journal* 38(7) (2002) 1443-1448.
- [69] Essawy H A, H Ibrahim, Synthesis and characterization of poly (vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, *Reactive and Functional Polymers* 61(3) (2004) 421-432.

- [70] Barakat M, N Sahiner, Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment, *Journal of environmental management* 88(4) (2008) 955-961.
- [71] Ratajczak M, *The Use of Coagulation as a Pre-treatment to Ultra-filtration Membranes*, University of Waterloo, 2007.
- [72] Rautenbach R, R Albrecht, *Membrane separation processes*, (1989).
- [73] Abdullah N, N Yusof, W Lau, J Jaafar, A Ismail, Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76 (2019) 17-38.
- [74] Barakat M, E Schmidt, Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination* 256(1-3) (2010) 90-93.
- [75] Vijayalakshmi A, D L Arockiasamy, A Nagendran, D Mohan, Separation of proteins and toxic heavy metal ions from aqueous solution by CA/PC blend ultrafiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 62(1) (2008) 32-38.
- [76] Landaburu-Aguirre J, V García, E Pongrácz, R L Keiski, The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, *Desalination* 240(1-3) (2009) 262-269.
- [77] Liu G, S Yu, H Yang, J Hu, Y Zhang, B He, L Li, Z Liu, Molecular mechanisms of ultrafiltration membrane fouling in polymer-flooding wastewater treatment: role of ions in polymeric fouling, *Environmental science & technology* 50(3) (2016) 1393-1402.
- [78] Samper E, M Rodríguez, M De la Rubia, D Prats, Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS), *Separation and Purification Technology* 65(3) (2009) 337-342.
- [79] Molinari R, T Poerio, P Argurio, Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process, *Chemosphere* 70(3) (2008) 341-348.
- [80] Kavitha E, R Kedia, N Babaria, S Prabhakar, M P Rajesh, Optimization of process using carboxymethyl chitosan for the removal of mixed heavy metals from aqueous streams, *International Journal of Biological Macromolecules* (2020).
- [81] Nick N, Pros And Cons Of Different Types Of Ultrafiltration Technology Configurations, 2019. <https://www.wateronline.com/doc/pros-and-cons-of-different-types-of-ultrafiltration-technology-configurations-0001>. (Accessed 16/02 2020).

- [82] Ahmad A L, B S Ooi, A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane, *Chemical Engineering Journal* 156(2) (2010) 257-263.
- [83] Muthukrishnan M, B Guha, Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination* 219(1-3) (2008) 171-178.
- [84] Murthy Z, L B Chaudhari, Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *Journal of hazardous materials* 160(1) (2008) 70-77.
- [85] Figoli A, A Cassano, A Criscuoli, M S I Mozumder, M T Uddin, M A Islam, E Drioli, Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Research* 44(1) (2010) 97-104.
- [86] Abhanga R, K Wanib, V Patilc, B Pangarkara, S Parjanea, Nanofiltration for Recovery of Heavy Metal Ions from Waste Water-A Review, *Liver* 1 (2013) 0.60-65.60.
- [87] Feini L, G ZHANG, M Qin, H ZHANG, Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16(3) (2008) 441-445.
- [88] Koseoglu H, M Kitis, The recovery of silver from mining wastewaters using hybrid cyanidation and high-pressure membrane process, *Minerals Engineering* 22(5) (2009) 440-444.
- [89] Bi R, Q Zhang, R Zhang, Y Su, Z Jiang, Thin film nanocomposite membranes incorporated with graphene quantum dots for high flux and antifouling property, *Journal of Membrane Science* 553 (2018) 17-24.
- [90] Greenlee L F, D F Lawler, B D Freeman, B Marrot, P Moulin, Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, *Water Research* 43(9) (2009) 2317-2348.
- [91] Shahalam A M, A Al-Harthy, A Al-Zawhry, Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East, *Desalination* 150(3) (2002) 235-245.
- [92] Paul D R, Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 241(2) (2004) 371-386.
- [93] Mohsen-Nia M, P Montazeri, H Modarress, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217(1-3) (2007) 276-281.

- [94] Zhang L, Y Wu, X Qu, Z Li, J Ni, Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu<sup>2+</sup> polluted water body, *Journal of Environmental Sciences* 21(6) (2009) 764-769.
- [95] Ipek U, Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis, *Desalination* 174(2) (2005) 161-169.
- [96] Coday B D, P Xu, E G Beaudry, J Herron, K Lampi, N T Hancock, T Y Cath, The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams, *Desalination* 333(1) (2014) 23-35.
- [97] Linares R V, Z Li, M Abu-Ghdaib, C-H Wei, G Amy, J S Vrouwenvelder, Water harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: An evaluation of process performance, *Journal of Membrane Science* 447 (2013) 50-56.
- [98] Wu C-Y, H Mouri, S-S Chen, D-Z Zhang, M Koga, J Kobayashi, Removal of trace-amount mercury from wastewater by forward osmosis, *Journal of Water Process Engineering* 14 (2016) 108-116.
- [99] Cath T Y, A E Childress, M Elimelech, Forward osmosis: principles, applications, and recent developments, *Journal of Membrane Science* 281(1-2) (2006) 70-87.
- [100] Phuntsho S, H K Shon, S Hong, S Lee, S Vigneswaran, J Kandasamy, Fertiliser drawn forward osmosis desalination: the concept, performance and limitations for fertigation, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 11(2) (2012) 147-168.
- [101] Tang C Y, Q She, W C Lay, R Wang, A G Fane, Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration, *Journal of Membrane Science* 354(1-2) (2010) 123-133.
- [102] McGinnis R L, M Elimelech, *Global challenges in energy and water supply: the promise of engineered osmosis*, ACS Publications, 2008.
- [103] Ge Q, M Ling, T-S Chung, Draw solutions for forward osmosis processes: developments, challenges, and prospects for the future, *Journal of Membrane Science* 442 (2013) 225-237.
- [104] Hu B, M Jiang, S Zhao, X Ji, Q Shu, B Tian, T He, L Zhang, Biogas slurry as draw solution of forward osmosis process to extract clean water from micro-polluted water for hydroponic cultivation, *Journal of Membrane Science* 576 (2019) 88-95.



- [105] Zhao X, C Liu, Efficient removal of heavy metal ions based on the optimized dissolution-diffusion-flow forward osmosis process, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1128-1134.
- [106] Eyvaz M, S Arslan, D İmer, E Yüksel, İ Koyuncu, Forward Osmosis Membranes—A Review: Part I, Osmotically Driven Membrane Processes: Approach, Development and Current Status (2018) 11.
- [107] Wang X, Z Wang, H Chen, Z Wu, Removal of Cu(II) ions from contaminated waters using a conducting microfiltration membrane, *Journal of hazardous materials* 339 (2017) 182-190.
- [108] Wang R, S Guan, A Sato, X Wang, Z Wang, R Yang, B S Hsiao, B Chu, Nanofibrous microfiltration membranes capable of removing bacteria, viruses and heavy metal ions, *Journal of Membrane Science* 446 (2013) 376-382.
- [109] Treatment products corporation, Heavy metal removal-cross flow micro-filtration, 2020. <https://cdn.thomasnet.com/ccp/01092826/140615.pdf>. (Accessed 15/02 2020).
- [110] Liu Y, X Ke, H Zhu, R Chen, X Chen, X Zheng, Y Jin, B Van der Bruggen, Treatment of raffinate generated via copper ore hydrometallurgical processing using a bipolar membrane electrodialysis system, *Chemical Engineering Journal* 382 (2020) 122956.
- [111] Almeida J, R Craveiro, P Faria, A S Silva, E P Mateus, S Barreiros, A Paiva, A B Ribeiro, Electrodialytic removal of tungsten and arsenic from secondary mine resources — Deep eutectic solvents enhancement, *Science of the Total Environment* 710 (2020) 136364.
- [112] Gurreri L, A Cipollina, A Tamburini, G Micale, Electrodialysis for wastewater treatment—Part II: Industrial effluents, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier2020, pp. 195-241.
- [113] Lezcano J, F González, A Ballester, M Blázquez, J Munoz, C Garcia-Balboa, Biosorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) using different residual biomass, *Chemistry and Ecology* 26(1) (2010) 1-17.
- [114] Cazón J P, M Viera, E Donati, E Guibal, Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes, *Journal of environmental management* 129 (2013) 423-434.

- [115] Zhang X, X Zhao, C Wan, B Chen, F Bai, Efficient biosorption of cadmium by the self-flocculating microalga *Scenedesmus obliquus* AS-6-1, *Algal Research* 16 (2016) 427-433.
- [116] Lee H, E Shim, H-S Yun, Y-T Park, D Kim, M-K Ji, C-K Kim, W-S Shin, J Choi, Biosorption of Cu (II) by immobilized microalgae using silica: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, *Environmental Science and Pollution Research* 23(2) (2016) 1025-1034.
- [117] Majumder S, S Gupta, S Raghuvanshi, Removal of dissolved metals by bioremediation, *Heavy metals in water: presence, removal and safety* (2014) 44-56.
- [118] Rath B, Microalgal bioremediation: current practices and perspectives, *Journal of Biochemical Technology* 3(3) (2012) 299-304.
- [119] Domozych D, M Ciancia, J U Fangel, M D Mikkelsen, P Ulvskov, W G Willats, The cell walls of green algae: a journey through evolution and diversity, *Frontiers in plant science* 3 (2012) 82.
- [120] Gautam R K, S K Sharma, S Mahiya, M C Chattopadhyaya, Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation, *Heavy metals in water: Presence, removal and safety* (2014) 1-24.
- [121] Majid M, S Shafqat, H Inam, U Hashmi, A G Kazi, Production of algal biomass, *Biomass and Bioenergy*, Springer2014, pp. 207-224.
- [122] Ungureanu G, S Santos, R Boaventura, C Botelho, Biosorption of antimony brown algae *S. muticum* and *nodosum*, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 14(2) (2015).
- [123] Chowdhury P, A Elkamel, A K Ray, Photocatalytic processes for the removal of toxic metal ions, *Heavy metals in water: presence, removal and safety* (2015) 25-43.
- [124] Monteiro C M, P M Castro, F X Malcata, Cadmium removal by two strains of *Desmodesmus pleiomorphus* cells, *Water, air, and soil pollution* 208(1-4) (2010) 17-27.
- [125] Ahmad S, A Pandey, V V Pathak, V V Tyagi, R Kothari, *Phycoremediation: Algae as Eco-friendly Tools for the Removal of Heavy Metals from Wastewaters, Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, Springer2020, pp. 53-76.
- [126] Perpetuo E A, C B Souza, C A O Nascimento, *Engineering bacteria for bioremediation, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering-From Analysis and Modeling to Technology Applications*, IntechOpen2011.

- [127] Hasaballah A F, T Hegazy, M Ibrahim, D A El-Emam, Phycoremediation of Metal Pollution of Wastewater, (2020).
- [128] Uddin A, A Lall, Phycoremediation of Heavy Metals by *Botryococcus Brurauni* from Wastewater, *Biosciences Biotechnology Research Asia* 16(1) (2019) 129.
- [129] Murphy J D, B Drog, E Allen, J Jerney, A Xia, C Herrmann, A perspective on algal biogas, *IEA Bioenergy* 2015.
- [130] Zhu L, Z Wang, Q Shu, J Takala, E Hiltunen, P Feng, Z Yuan, Nutrient removal and biodiesel production by integration of freshwater algae cultivation with piggery wastewater treatment, *Water Research* 47(13) (2013) 4294-4302.
- [131] Kapdan I K, F Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme and microbial technology* 38(5) (2006) 569-582.
- [132] Greenwell H C, L Laurens, R Shields, R Lovitt, K Flynn, Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges, *Journal of the royal society interface* 7(46) (2009) 703-726.
- [133] Abedi S, F R Astaraei, B Ghobadian, O Tavakoli, H Jalili, H C Greenwell, I Cummins, S Chivasa, Decoupling a novel *Trichormus variabilis*-*Synechocystis* sp. interaction to boost phycoremediation, *Scientific Reports* 9(1) (2019) 2511.
- [134] Taleei M M, N K Ghomi, S A Jozi, Arsenic Removal of Contaminated Soils by Phytoremediation of Vetiver Grass, Chara Algae and Water Hyacinth, *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 102(1) (2019) 134-139.
- [135] Kaur H, A Rajor, A S Kaleka, Role of Phycoremediation to Remove Heavy Metals from Sewage Water, *Science and Technology* 12(1) (2019) 1-9.
- [136] Nagabalaji V, G Sivasankari, S Srinivasan, R Suthanthararajan, E Ravindranath, Nutrient removal from synthetic and secondary treated sewage and tannery wastewater through phycoremediation, *Environmental technology* 40(6) (2019) 784-792.
- [137] Apandi N M, R M S R Mohamed, A A S Al-Gheethi, A H M Kassim, Wastewater Phycoremediation by Microalgae for Sustainable Bioproduct Production, (2020).
- [138] Wurochekke A, R M S R Mohamed, A A S Al-Gheethi, E A Noman, A H M Kassim, Phycoremediation: A Green Technology for Nutrient Removal from Greywater, *Management of Greywater in Developing Countries*, Springer 2019, pp. 149-162.

- [139] Singh A K, H K Rana, R K Yadav, A K Pandey, Dual Role of Microalgae: Phycoremediation Coupled with Biomass Generation for Biofuel Production, in: A.K. Upadhyay, R. Singh, D.P. Singh (Eds.), Restoration of Wetland Ecosystem: A Trajectory Towards a Sustainable Environment, Springer Singapore, Singapore, 2020, pp. 161-178.
- [140] Mandotra S, A J Lolu, S Kumar, P Ramteke, A S Ahluwalia, Integrated Approach for Bioremediation and Biofuel Production Using Algae, Restoration of Wetland Ecosystem: A Trajectory Towards a Sustainable Environment, Springer2020, pp. 145-160.
- [141] Peng Z, X Liu, W Zhang, Z Zeng, Z Liu, C Zhang, Y Liu, B Shao, Q Liang, W Tang, Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review, Environment international 134 (2020) 105298.
- [142] Ribeiro J J K, P S da Silva Porto, R D Pereira, E P Muniz, Green Synthesis of Nanomaterials: most cited papers and research trends, Research, Society and Development 9(1) (2020) 54911593.
- [143] Lee L Z, M A A Zaini, S H Tang, Porous Nanomaterials for Heavy Metal Removal, in: L.M.T. Martínez, O.V. Kharissova, B.I. Kharisov (Eds.), Handbook of Ecomaterials, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 469-494.
- [144] Mohammed L, H G Gooma, D Ragab, J Zhu, Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review, Particuology 30 (2017) 1-14.
- [145] Liang X, B Xi, S Xiong, Y Zhu, F Xue, Y Qian, Porous soft magnetic material: The maghemite microsphere with hierarchical nanoarchitecture and its application in water purification, Materials Research Bulletin 44(12) (2009) 2233-2239.
- [146] Wang X, C Zhao, P Zhao, P Dou, Y Ding, P Xu, Gellan gel beads containing magnetic nanoparticles: an effective biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous system, Bioresource technology 100(7) (2009) 2301-2304.
- [147] Jun B-M, S Kim, J Heo, C M Park, N Her, M Jang, Y Huang, J Han, Y Yoon, Review of MXenes as new nanomaterials for energy storage/delivery and selected environmental applications, Nano Research 12(3) (2019) 471-487.
- [148] Khazaei M, A Mishra, N S Venkataramanan, A K Singh, S Yunoki, Recent advances in MXenes: From fundamentals to applications, Current Opinion in Solid State and Materials Science 23(3) (2019) 164-178.

- [149] Chaudhari N K, H Jin, B Kim, D San Baek, S H Joo, K Lee, MXene: an emerging two-dimensional material for future energy conversion and storage applications, *Journal of Materials Chemistry A* 5(47) (2017) 24564-24579.
- [150] Akbarzadeh A, M Samiei, S Davaran, Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, *Nanoscale research letters* 7(1) (2012) 144.
- [151] Wang X, Z Zhang, Y Zhao, K Xia, Y Guo, Z Qu, R Bai, A mild and facile synthesis of amino functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> for Hg (II) removal, *Nanomaterials* 8(9) (2018) 673.
- [152] Shi J, H Li, H Lu, X Zhao, Use of carboxyl functional magnetite nanoparticles as potential sorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution, *Journal of Chemical & Engineering Data* 60(7) (2015) 2035-2041.
- [153] Alvarez P J, C K Chan, M Elimelech, N J Halas, D Villagrán, Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security, *Nature nanotechnology* 13(8) (2018) 634.
- [154] Farrell J W, J Fortner, S Work, C Avendano, N I Gonzalez-Pech, R Zárate Araiza, Q Li, P J Alvarez, V Colvin, A Kan, Arsenic removal by nanoscale magnetite in Guanajuato, Mexico, *Environmental Engineering Science* 31(7) (2014) 393-402.
- [155] Li X, Q Ming, R Cai, T Yue, Y Yuan, Z Gao, Z Wang, Biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from apple juice by the magnetic nanoparticles functionalized lactic acid bacteria cells, *Food Control* 109 (2020) 106916.
- [156] Nagpal M, R Kakkar, Use of metal oxides for the adsorptive removal of toxic organic pollutants, *Separation and Purification Technology* 211 (2019) 522-539.
- [157] Mauter M S, I Zucker, F Perreault, J R Werber, J-H Kim, M Elimelech, The role of nanotechnology in tackling global water challenges, *Nature Sustainability* 1(4) (2018) 166.
- [158] Guo J, Q Peng, H Fu, G Zou, Q Zhang, Heavy-Metal Adsorption Behavior of Two-Dimensional Alkalization-Intercalated MXene by First-Principles Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(36) (2015) 20923-20930.
- [159] Sun Y, S S Chen, D C Tsang, N J Graham, Y S Ok, Y Feng, X-D Li, Zero-valent iron for the abatement of arsenate and selenate from flowback water of hydraulic fracturing, *Chemosphere* 167 (2017) 163-170.
- [160] Bing H, Y Wu, J Zhou, H Sun, X Wang, H Zhu, Spatial variation of heavy metal contamination in the riparian sediments after two-year flow regulation in the

Three Gorges Reservoir, China, *Science of the Total Environment* 649 (2019) 1004-1016.

[161] Wang H, Z Wang, R Yue, F Gao, R Ren, J Wei, X Wang, Z Kong, Functional group-rich hyperbranched magnetic material for simultaneous efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution, *Journal of hazardous materials* 384 (2020) 121288.

[162] Feng L, M Cao, X Ma, Y Zhu, C Hu, Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal, *Journal of hazardous materials* 217 (2012) 439-446.

[163] Otero-González L, S V Mikhalovsky, M Václavíková, M V Trenikhin, A B Cundy, I N Savina, Novel nanostructured iron oxide cryogels for arsenic (As(III)) removal, *Journal of hazardous materials* 381 (2020) 120996.

[164] Gueye M T, L Di Palma, G Allahverdiyeva, I Bavasso, E Petrucci, M Stoller, G Vilardi, The influence of heavy metals and organic matter on hexavalent chromium reduction by nano zero valent iron in soil, *Chemical Engineering Transactions* 47 (2016) 289-294.

[165] Pang H, Y Wu, S Huang, C Ding, S Li, X Wang, S Yu, Z Chen, G Song, X Wang, Macroscopic and microscopic investigation of uranium elimination by Ca–Mg–Al-layered double hydroxide supported nanoscale zero valent iron, *Inorganic Chemistry Frontiers* 5(10) (2018) 2657-2665.

[166] WooáLee J, S BináKim, Enhanced Cr (VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene, *Nanoscale* 3(9) (2011) 3583-3585.

[167] Lv X, J Xu, G Jiang, X Xu, Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes, *Chemosphere* 85(7) (2011) 1204-1209.

[168] Sharma A K, R Kumar, S Mittal, S Hussain, M Arora, R C Sharma, J N Babu, In situ reductive regeneration of zerovalent iron nanoparticles immobilized on cellulose for atom efficient Cr (VI) adsorption, *RSC Advances* 5(109) (2015) 89441-89446.

[169] Li M, Y Mu, H Shang, C Mao, S Cao, Z Ai, L Zhang, Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr(VI) removal, *Applied Catalysis B: Environmental* 263 (2020) 118364.

- [170] Ying Y, Y Liu, X Wang, Y Mao, W Cao, P Hu, X Peng, Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water, *ACS applied materials & interfaces* 7(3) (2015) 1795-1803.
- [171] Peng Q, J Guo, Q Zhang, J Xiang, B Liu, A Zhou, R Liu, Y Tian, Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide, *Journal of the American Chemical Society* 136(11) (2014) 4113-4116.
- [172] Huang Q-S, W Wu, W Wei, L Song, J Sun, B-J Ni, Highly-efficient Pb<sup>2+</sup> removal from water by novel K<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> nanowires: Performance, mechanisms and DFT calculation, *Chemical Engineering Journal* 381 (2020) 122632.
- [173] Ge J, Y Zhang, Y-J Heo, S-J Park, Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review, *Catalysts* 9(2) (2019) 122.
- [174] Chowdhury P, A Elkamel, A K Ray, Photocatalytic processes for the removal of toxic metal ions, *Heavy metals in water: presence, removal and safety* (2014) 25-43.
- [175] Samaei S M, S Gato-Trinidad, A Altaee, Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia, *Journal of Water Process Engineering* 34 (2020) 101116.
- [176] Luque S, D Gómez, J R Álvarez, Industrial applications of porous ceramic membranes (pressure-driven processes), *Membrane Science and Technology* 13 (2008) 177-216.
- [177] Stake R E, *Qualitative case studies*, (2005).
- [178] Samaei S M, S Gato-Trinidad, Evaluation of the Performance of ACTIFLO® Clarifier in the Treatment of Mining Wastewaters: Case Study of Costerfield Mining Operations, Victoria, Australia, *International Journal of Chemical and Molecular Engineering* 12(10) (2018) 542-550.
- [179] Al-Rashdi B, C Somerfield, N Hilal, Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques, *Separation & Purification Reviews* 40(3) (2011) 209-259.
- [180] Phillip W A, J S Yong, M Elimelech, Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments, *Environmental science & technology* 44(13) (2010) 5170-5176.
- [181] Dupont A, Lime treatment of liquid waste containing heavy metals, radionuclides and organics, *Hazardous materials control* 1990.

- [182] Chen Q, Z Luo, C Hills, G Xue, M Tyrer, Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water Research* 43(10) (2009) 2605-2614.
- [183] Tadesse I, S Isoaho, F Green, J Puhakka, Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system, *Bioresource technology* 97(4) (2006) 529-534.
- [184] Matlock M M, B S Howerton, D A Atwood, Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage, *Water Research* 36(19) (2002) 4757-4764.
- [185] Fu F, L Xie, B Tang, Q Wang, S Jiang, Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater, *Chemical Engineering Journal* 189 (2012) 283-287.
- [186] Fu F, Q Wang, B Tang, Fenton and Fenton-like reaction followed by hydroxide precipitation in the removal of Ni (II) from NiEDTA wastewater: a comparative study, *Chemical Engineering Journal* 155(3) (2009) 769-774.
- [187] Shih Y-J, C-P Lin, Y-H Huang, Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater, *Separation and Purification Technology* 104 (2013) 100-105.
- [188] Mirbagheri S A, S N Hosseini, Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse, *Desalination* 171(1) (2005) 85-93.
- [189] Matlock M M, B S Howerton, K R Henke, D A Atwood, A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation, *Journal of hazardous materials* 82(1) (2001) 55-63.
- [190] Azabou S, T Mechichi, S Sayadi, Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source, *Minerals Engineering* 20(2) (2007) 173-178.
- [191] Mauchauffée S, E Meux, Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater, *Chemosphere* 69(5) (2007) 763-768.
- [192] Fu F, H Zeng, Q Cai, R Qiu, J Yu, Y Xiong, Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant, *Chemosphere* 69(11) (2007) 1783-1789.
- [193] Jiang C-y, X-f Sheng, M Qian, Q-y Wang, Isolation and characterization of a heavy metal-resistant *Burkholderia* sp. from heavy metal-contaminated paddy field



soil and its potential in promoting plant growth and heavy metal accumulation in metal-polluted soil, *Chemosphere* 72(2) (2008) 157-164.

[194] Foucher S, F Battaglia-Brunet, I Ignatiadis, D Morin, Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery, *Chemical Engineering Science* 56(4) (2001) 1639-1645.

[195] Fu F, B Tang, Q Wang, J Liu, Degradation of Ni–EDTA complex by Fenton reaction and ultrasonic treatment for the removal of Ni<sup>2+</sup> ions, *Environmental chemistry letters* 8(4) (2010) 317-322.

[196] Rubio J, M Souza, R Smith, Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals Engineering* 15(3) (2002) 139-155.

[197] Scorzelli I, A Fragomeni, M Torem, Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation, *Minerals Engineering* 12(8) (1999) 905-917.

[198] Polat H, D Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *Journal of hazardous materials* 148(1-2) (2007) 267-273.

[199] Aldrich C, D Feng, Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation, *Minerals Engineering* 13(10-11) (2000) 1129-1138.

[200] Blöcher C, J Dorda, V Mavrov, H Chmiel, N Lazaridis, K Matis, Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Research* 37(16) (2003) 4018-4026.

[201] Yuan X, Y Meng, G Zeng, Y Fang, J Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317(1-3) (2008) 256-261.

[202] Salmani M H, M Davoodi, M H Ehrampoush, M T Ghaneian, M H Fallahzadah, Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 10(1) (2013) 16.

[203] Zewail T, N Yousef, Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed, *Alexandria Engineering Journal* 54(1) (2015) 83-90.

[204] Badawy N, A El-Bayaa, A Abdel-Aal, S Garamon, Chromatographic separations and recovery of lead ions from a synthetic binary mixtures of some heavy metal using cation exchange resin, *Journal of hazardous materials* 166(2-3) (2009) 1266-1271.

- [205] Thakare Y N, A K Jana, Performance of high density ion exchange resin (INDION225H) for removal of Cu (II) from waste water, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2) (2015) 1393-1398.
- [206] Lee I-H, Y-C Kuan, J-M Chern, Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 38(1) (2007) 71-84.
- [207] Oehmen A, R Viegas, S Velizarov, M A Reis, J G Crespo, Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor, *Desalination* 199(1-3) (2006) 405-407.
- [208] Shaidan N H, U Eldemerdash, S Awad, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1) (2012) 40-45.
- [209] Carro L, J L Barriada, R Herrero, M E S de Vicente, Interaction of heavy metals with Ca-pretreated *Sargassum muticum* algal biomass: characterization as a cation exchange process, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 181-187.
- [210] Renault F, B Sancey, P-M Badot, G Crini, Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach, *European Polymer Journal* 45(5) (2009) 1337-1348.
- [211] Pang F M, P Kumar, T T Teng, A M Omar, K L Wasewar, Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42(5) (2011) 809-815.
- [212] Assaad E, A Azzouz, D Nistor, A Ursu, T Sajin, D Miron, F Monette, P Niquette, R Hausler, Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system, *Applied Clay Science* 37(3-4) (2007) 258-274.
- [213] Staicu L C, E D van Hullebusch, M A Oturan, C J Ackerson, P N Lens, Removal of colloidal biogenic selenium from wastewater, *Chemosphere* 125 (2015) 130-138.
- [214] Fu F, Q Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, (2011).
- [215] Shen L-C, X-T Nguyen, N P Hankins, Removal of heavy metal ions from dilute aqueous solutions by polymer–surfactant aggregates: A novel effluent treatment process, *Separation and Purification Technology* 152 (2015) 101-107.

- [216] Heredia J B, J S Martín, Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent, *Journal of hazardous materials* 165(1-3) (2009) 1215-1218.
- [217] Zhu W-P, S-P Sun, J Gao, F-J Fu, T-S Chung, Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater, *Journal of Membrane Science* 456 (2014) 117-127.
- [218] Ozaki H, K Sharma, W Saktaywin, Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144(1-3) (2002) 287-294.
- [219] Dialynas E, E Diamadopoulos, Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination* 238(1-3) (2009) 302-311.
- [220] Landaburu-Aguirre J, E Pongrácz, P Perämäki, R L Keiski, Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation, *Journal of hazardous materials* 180(1-3) (2010) 524-534.
- [221] Huang J-H, G-M Zeng, C-F Zhou, X Li, L-J Shi, S-B He, Adsorption of surfactant micelles and Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> in micellar-enhanced ultrafiltration, *Journal of hazardous materials* 183(1-3) (2010) 287-293.
- [222] Tanhaei B, M P Chenar, N Saghatoleslami, M Hesampour, T Laakso, M Kallioinen, M Sillanpää, M Mänttari, Simultaneous removal of aniline and nickel from water by micellar-enhanced ultrafiltration with different molecular weight cut-off membranes, *Separation and Purification Technology* 124 (2014) 26-35.
- [223] Huang Y, J R Du, Y Zhang, D Lawless, X Feng, Removal of mercury (II) from wastewater by polyvinylamine-enhanced ultrafiltration, *Separation and Purification Technology* 154 (2015) 1-10.
- [224] Uzal N, A Jaworska, A Miśkiewicz, G Zakrzewska-Trznadel, C Cojocar, Optimization of Co<sup>2+</sup> ions removal from water solutions via polymer enhanced ultrafiltration with application of PVA and sulfonated PVA as complexing agents, *Journal of Colloid and Interface Science* 362(2) (2011) 615-624.
- [225] Camarillo R, Á Pérez, P Cañizares, A de Lucas, Removal of heavy metal ions by polymer enhanced ultrafiltration: batch process modeling and thermodynamics of complexation reactions, *Desalination* 286 (2012) 193-199.

- [226] Gao J, S-P Sun, W-P Zhu, T-S Chung, Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal, *Water Research* 63 (2014) 252-261.
- [227] Mehdipour S, V Vatanpour, H-R Kariminia, Influence of ion interaction on lead removal by a polyamide nanofiltration membrane, *Desalination* 362 (2015) 84-92.
- [228] Sardella F, M Gimenez, C Navas, C Morandi, C Deiana, K Sapag, Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(1) (2015) 253-260.
- [229] Kobya M, E Demirbas, E Senturk, M Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource technology* 96(13) (2005) 1518-1521.
- [230] López-Téllez G, C E Barrera-Díaz, P Balderas-Hernández, G Roa-Morales, B Bilyeu, Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith, *Chemical Engineering Journal* 173(2) (2011) 480-485.
- [231] Jain M, V K Garg, K Kadirvelu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass, *Journal of environmental management* 91(4) (2010) 949-957.
- [232] Suksabye P, P Thiravetyan, Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith, *Journal of environmental management* 102 (2012) 1-8.
- [233] Yunus Z M, A Al-Gheethi, N Othman, R Hamdan, N N Ruslan, Removal of heavy metals from mining effluents in tile and electroplating industries using honeydew peel activated carbon: A microstructure and techno-economic analysis, *Journal of Cleaner Production* 251 (2020) 119738.
- [234] Yu J, C Chi, B Zhu, K Qiao, X Cai, Y Cheng, S Yan, High adsorptivity and recycling performance activated carbon fibers for Cu (II) adsorption, *Science of the Total Environment* 700 (2020) 134412.
- [235] Qu J, Y Li, T Song, S Huang, Y Wei, X Liu, H Wang, Y Jin, Comparison of the adsorption characteristics and mechanism of Pb onto four adsorbents derived from edible fungi spent substrate, *Ecological Engineering* 142 (2020) 105639.
- [236] Lo S-F, S-Y Wang, M-J Tsai, L-D Lin, Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons, *Chemical Engineering Research and Design* 90(9) (2012) 1397-1406.

- [237] Bohli T, A Ouederni, N Fiol, I Villaescusa, Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *Comptes rendus chimie* 18(1) (2015) 88-99.
- [238] Gonzalez-Serrano E, T Cordero, J Rodriguez-Mirasol, L Cotoruelo, J Rodriguez, Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors, *Water Research* 38(13) (2004) 3043-3050.
- [239] Anirudhan T, S Sreekumari, Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *Journal of Environmental Sciences* 23(12) (2011) 1989-1998.
- [240] Gupta V K, M Gupta, S Sharma, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste, *Water Research* 35(5) (2001) 1125-1134.
- [241] Goel J, K Kadirvelu, C Rajagopal, V K Garg, Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, *Journal of hazardous materials* 125(1-3) (2005) 211-220.
- [242] Feng D, C Aldrich, Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*, *Hydrometallurgy* 73(1-2) (2004) 1-10.
- [243] Al-Khalidi F A, B Abusharkh, M Khaled, M A Atieh, M Nasser, T A Saleh, S Agarwal, I Tyagi, V K Gupta, Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents, *Journal of Molecular Liquids* 204 (2015) 255-263.
- [244] Sankararamkrishnan N, M Jaiswal, N Verma, Composite nanofloral clusters of carbon nanotubes and activated alumina: an efficient sorbent for heavy metal removal, *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 1-9.
- [245] Kosa S A, G Al-Zhrani, M A Salam, Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline, *Chemical Engineering Journal* 181 (2012) 159-168.
- [246] Demirbas A, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *Journal of hazardous materials* 157(2-3) (2008) 220-229.
- [247] Gupta V K, I Ali, Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater, *Separation and Purification Technology* 18(2) (2000) 131-140.

- [248] Kobya M, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource technology* 91(3) (2004) 317-321.
- [249] Al-Othman Z A, R Ali, M Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 238-247.
- [250] Singh K, S Hasan, M Talat, V Singh, S Gangwar, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran, *Chemical Engineering Journal* 151(1-3) (2009) 113-121.
- [251] Singh S, A Singh, Treatment of water containing chromium (VI) using rice husk carbon as a new low cost adsorbent, (2012).
- [252] Pehlivan E, T Altun, Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *Journal of hazardous materials* 155(1-2) (2008) 378-384.
- [253] El Nemr A, Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies, *Journal of hazardous materials* 161(1) (2009) 132-141.
- [254] Mutongo F, O Kuipa, P K Kuipa, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent, *Bioinorganic chemistry and applications* 2014 (2014).
- [255] Dave P N, N Pandey, H Thomas, Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions on tea waste and coconut husk, (2012).
- [256] Argun M E, S Dursun, C Ozdemir, M Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of hazardous materials* 141(1) (2007) 77-85.
- [257] Daraei H, A Mittal, M Noorisepehr, J Mittal, Separation of chromium from water samples using eggshell powder as a low-cost sorbent: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment* 53(1) (2015) 214-220.
- [258] Namasivayam C, M Sureshkumar, Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresource technology* 99(7) (2008) 2218-2225.

- [259] Ahmad W A, W H W Ahmad, N A Karim, A S Raj, Z A Zakaria, Cr (VI) reduction in naturally rich growth medium and sugarcane bagasse by *Acinetobacter haemolyticus*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 85 (2013) 571-576.
- [260] Garg U K, M Kaur, D Sud, V Garg, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach, *Desalination* 249(2) (2009) 475-479.
- [261] Cronje K, K Chetty, M Carsky, J Sahu, B Meikap, Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride, *Desalination* 275(1-3) (2011) 276-284.
- [262] Deng Y, C Feng, L Tang, G Zeng, Z Chen, M Zhang, Nanohybrid Photocatalysts for Heavy Metal Pollutant Control, *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control*, Elsevier2019, pp. 125-153.