



**ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου και ρύπανση των
υδάτων από τετραχλωροαιθυλένιο στον Νομό Καστοριάς.**

ΜΑΚΡΗ Δ. ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΜΠΑΡΑΜΠΟΥΤΗ ΕΛΛΗ ΜΑΡΙΑ

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΜΑΗ ΣΟΦΙΑ

Καστοριά, Ιούλιος 2021

Ευχαριστίες

Για την άρτια ολοκλήρωση, αρχικά της έρευνας και έπειτα της συγγραφής της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον καθέναν από τους παρακάτω, ξεκινώντας από την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Μπαραμπούτη Έλλη Μαρία για την καθοδήγησή της. Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Δίτσιο Τρύφωνα για την εμπιστοσύνη και τις χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την παραγωγική διαδικασία επεξεργασίας γουνοδερμάτων και το φωτογραφικό υλικό καθώς και τον κ.Παπαδόπουλο Βελισσάριο εργαζόμενο στην ΠΕ Καστοριάς για την πληθώρα δεδομένων σχετικά με το πρόβλημα της Καστοριάς. Θα ήταν παράληψή μου εάν δεν αναφερόμουν στην πολύτιμη βοήθεια του κυρίου Κοντοδήμου Ιωάννη Χημικό του ΕΚΕΤΑ/ ΙΔΕΠ.

Πάνω απ' όλα όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Ευαγγελία και Δημήτρη για την υπομονή, τη στήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφεραν σε όλη την πορεία διεκπεραίωσης των σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου καθώς και το πρόβλημα που παρουσιάστηκε στην ευρύτερη περιοχή της Καστοριάς λόγω της ανίχνευσης μεγάλων ποσοτήτων τετραχλωροαιθυλενίου στον υδροφόρο ορίζοντα. Είναι γνωστό, ότι το δέρμα αποτελεί οργανική ύλη, έτσι τα απόβλητά του περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Για το λόγο αυτό, η επεξεργασία τους καθίσταται αυστηρώς αναγκαία, πριν την διάθεσή τους στον αποδέκτη. Η μέθοδος που επιλέγεται, για την επεξεργασία αυτού του είδους αποβλήτων, είναι είτε με χημικές διεργασίες όπως για παράδειγμα η οξείδωση Fenton είτε και με φυσικές μεθόδους με την χρήση υδροχαρών φυτών.

Στο πρώτο θεωρητικό μέρος της εργασίας αναφέρονται τα στάδια επεξεργασίας μιας τυπικής μονάδας βυρσοδεψείου. Στο δεύτερο μέρος αναλύονται διάφορες τεχνικές οι οποίες είναι πιο διαδεδομένες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων Βυρσοδεψείων. Στο τρίτο μέρος γίνεται αναφορά στο τετραχλωροαιθυλένιο και οι τρόποι περιορισμού τους καθώς και η συμβολή των υδροχαρών φυτών στην απορρύπανση των υδάτων.

Τέλος, περιγράφεται η συγκεκριμένη βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος Δ.Τ.Σ ΑΕ του κυρίου Δίτσιου στην Καστοριά η οποία θεωρείται ως παγκόσμιο πρότυπο για την οικολογική γραμμή επεξεργασίας που ακολουθείται κατά την παραγωγική διαδικασία από την οποία λήφθηκε και φωτογραφικό υλικό.

Abstract

This paper investigates the treatment of tannery waste-water and present the problem that occurred in the region of Kastoria due to the detection of large quantities of tetrachloroethylene in the aquifer. It is known that the skin is organic matter, so its waste contains a high organic load. For this reason, their processing becomes strictly necessary before they are made available to the recipient. The method chosen for the treatment of this type of waste is either by chemical processes such as Fenton oxidation or by natural methods using aquatic plants.

The first theoretical part of the work refers to the processing stages of a typical tannery. In the second part, analysed various techniques which are more common for the treatment of these type of waste water from the tanneries. The third part refers to tetrachloroethylene and the ways in which it is contained and the contribution of aquatic plants to water pollution.

Finally, the specific leather processing industry D.T.S. S.A. of Mr. Ditsios in Kastoria is described as a global standard for the ecological treatment line which they followed during the production process and was taken photographs.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 3 |
| Abstract..... | 4 |
| Περιεχόμενα | 5 |
| Πίνακας Εικόνων | 7 |
| 1. Εισαγωγή..... | 8 |
| 2. Ρύπανση Υδάτων | 9 |
| 3. Βυρσοδεψείο | 12 |
| 3.1 Διαδικασία επεξεργασίας δερμάτων..... | 14 |
| 3.1.1 Ενουδάτωση και πλύσιμο (Soaking and Washing) | 15 |
| 3.1.2 Αποτρίχωση και ασβέστωση (Unhairing and Liming) | 15 |
| 3.1.3 Αποσάρκωση (Bating) | 16 |
| 3.1.4 Απασβέστωση και Απολίπανση (Deliming and Degreasing) | 16 |
| 3.1.5 Οξίνιση (Pickling) | 16 |
| 3.1.6 Δέψη | 16 |
| 3.1.7 Ισοπάχυνση (Pressing) | 17 |
| 3.1.8 Εξουδετέρωση | 17 |
| 3.1.9 Μετάδεψη (Re - tanning)..... | 17 |
| 3.1.10 Βαφή (Dyeing)..... | 18 |
| 3.1.11 Λίπανση..... | 18 |
| 3.1.12 Στέγνωμα (Drying)..... | 18 |
| 3.1.13 Φινίρισμα (Finishing) | 19 |
| 4. Απόβλητα Βυρσοδεψείου..... | 19 |
| 4.1 Αέρια απόβλητα βυρσοδεψείου | 21 |
| 4.2 Στερεά απόβλητα βυρσοδεψείου | 22 |
| 4.3 Υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου | 22 |
| 4.4 Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων..... | 24 |
| 4.5 Επίδραση των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου στο περιβάλλον και στον άνθρωπο..... | 24 |
| 5. Μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων | 27 |
| 5.1 Απορρύπανση λυμάτων που παράγονται στο στάδιο της Βαφής | 28 |
| 5.2 Απορρύπανση λυμάτων που παράγονται στο στάδιο της Αποτρίχωσης..... | 29 |
| 5.3 Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης | 31 |
| 5.4 Οξονοποίηση OH^* και όζον | 32 |
| 5.5 Η διαδικασία Fenton και photo-Fenton | 33 |
| 5.6 Το σύστημα $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ | 34 |

| | |
|--|----|
| 5.7 Η φωτοκατάλυση TiO_2 (TiO_2/UV)..... | 35 |
| 5.8 Η τεχνική σπηλαίωσης..... | 36 |
| 5.8.1 Ακουστική σπηλαίωση/ υπερήχους | 36 |
| 5.8.2 Υπερήχων ανιχνευτής. | 37 |
| 5.8.3 Υδροδυναμική σπηλαίωση (HC) | 37 |
| 5.9 Πήξη και κροκίδωση | 38 |
| 5.10 Ηλεκτροκροκίδωση (EC) | 38 |
| 5.11 Αερόβιες διεργασίες..... | 39 |
| 5.12 Αποκατάσταση μέσω αναερόβιων διεργασιών | 40 |
| 5.13 Επεξεργασία ύδατος που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση | 41 |
| 5.14 Οι υγρότοποι και οι λίμνες | 42 |
| 5.15 Αποκατάσταση με χρήση φυτών. | 43 |
| 5.15.1 <i>Salvinia molesta</i> | 45 |
| 5.15.2 <i>Pistia stratiotes</i> | 46 |
| 5.15.3 <i>Vetiveria zizanioides</i> | 46 |
| 5.15.4 <i>Eichhornia crassipes</i> | 47 |
| 5.15.5 <i>Lemna minor</i> και <i>Typha latifolia</i> | 48 |
| 5.15.6 <i>Typha Latifolia</i> και <i>Cyperus Papyrus</i> | 50 |
| 5.15.7 <i>Typha latifolia</i> και <i>Phragmites australis</i> | 51 |
| 5.15.8 <i>Arundo donax</i> και <i>Sarcocornia fruticosa</i> | 52 |
| 6. Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)..... | 52 |
| 7. Επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)..... | 54 |
| 7.1 Η επίδραση των χουμικών οξέων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση τετραχλωροαιθυλενίου (PCE) με τη μεσολάβηση του TiO_2 | 54 |
| 7.2 Αποικοδόμηση του PCE μέσω οξείδωσης του καταλυτικού υπερανθρακικού νατρίου SPC με βάση το χηλικό Fe(III) | 55 |
| 7.3 Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα | 56 |
| 7.4 Χρωματογραφία αποκλεισμού ιόντων | 57 |
| 8. Μελέτη περίπτωσης - Τετραχλωροαιθυλένιο στην Καστοριά | 57 |
| 8.1 Παρακολούθηση υφιστάμενης κατάστασης και αποτίμηση της διαχρονικής εξέλιξης | 58 |
| 8.2 Έρευνα για την γενεσιουργό αιτία | 58 |
| 8.3 Μέτρα για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος..... | 59 |
| 8.4 Άμεσα μέτρα σχετικά με την αντιμετώπιση του προβλήματος | 59 |
| 8.5 Μέτρα για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος..... | 59 |
| 9. ΔΤΣ ΑΕ - Φινιριστήριο, βαφείο γουναρικών..... | 61 |
| 10. <i>Typha latifolia</i> και βυρσοδεψείο | 70 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 11. Συμπεράσματα..... | 70 |
| 12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ..... | 72 |
| 13. ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ..... | 74 |

Πίνακας Εικόνων

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1 : Δορά ζώου μετά από επεξεργασία..... | 13 |
| Εικόνα 2 : Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας βυρσοδεψείου..... | 15 |
| Εικόνα 3 : Οξειδωτική διεργασία κατά Fenton..... | 34 |
| Εικόνα 4 : Απομάκρυνση και ανάκτηση χρωμίου από υγρά απόβλητα..... | 39 |
| Εικόνα 5: Τυπικό φυτό <i>Salvinia molesta</i> | 45 |
| Εικόνα 6: Τυπικό φυτό <i>Eichhornia crassipes</i> | 48 |
| Εικόνα 7: Τυπικό φυτό <i>Typha latifolia</i> | 50 |
| Εικόνα 8: Εγκατάσταση πλωτών φίλτρων με <i>Typha latifolia</i> σε αρδευτικό κανάλι στα Βαλτόνερα Αμυνταίου για τις ανάγκες του έργου LIFE Biomass C+ (Δημήτρης Κουρκούμπας, 2019) | 51 |
| Εικόνα 9 : Τετραχλωροαιθυλένιο | 53 |
| Εικόνα 10: Αποτύπωση του υδροφόρου ορίζοντα και περιοχές που χρησιμοποιούν ως πηγές τις προβληματικές υδροληψίες | 58 |
| Εικόνα 11 : Υδρογεωλογική αποτύπωση υδροφόρου ορίζοντα Νομού Καστοριάς | 60 |
| Εικόνα 12: Εγκαταστάσεις του υπερσύγχρονου βυρσοδεψείου Δ.Τ.Σ ΑΕ | 62 |
| Εικόνα 13: Industrial Vacuum Cleaner..... | 63 |
| Εικόνα 14 : Ξηραντήρια γουνοδερμάτων | 63 |
| Εικόνα 15 : Ντρόμ για μαλάκωμα δέρματος | 64 |
| Εικόνα 16: Πύργοι ψύξης..... | 65 |
| Εικόνα 17: Πλυντήρια και στεγνωτήρια γουνοδερμάτων | 66 |
| Εικόνα 18 : Εγκατεστημένα ηλιακά panels για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας..... | 67 |
| Εικόνα 19 : Διαχείριση αποβλήτων με Φυσικοχημικές τεχνικές εντός των εγκαταστάσεων. | 68 |
| Εικόνα 20 : Στιγμιότυπο κατά την τελική διαχείριση υγρών αποβλήτων. | 69 |

1. Εισαγωγή

Από την αρχαιότητα, πολύ πριν εξελιχθούν οι επιστήμες, οι αρχαίοι εφάρμοζαν χημικές μεθόδους στην καθημερινή τους ζωή εμπειρικά τόσο ως μεταλλουργοί όσο και ως βαφείς και βυρσοδέψες (Σωτηροπούλου, 1933).

Η επεξεργασία των δερμάτων, η οποία είναι γνωστή και ως βυρσοδεψία, απασχόλησε τους ανθρώπους από την αρχαιότητα για να προστατευτούν από τις δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούσαν. Κατά την Παλαιολιθική εποχή πραγματοποιούνταν μια στοιχειώδη επεξεργασία με διάφορα εργαλεία, οστέινα ή λίθινα, που χρησιμοποιούνταν για τον σκοπό αυτό. Πριν εξελιχθεί η επιστήμη της Χημείας οι αρχαίοι χρησιμοποιούσαν τις πρώτες μεθόδους της βυρσοδεψίας ώστε να απομακρυνθεί η οσμή της αρχικά ακατέργαστης δοράς και να αντικατασταθεί από ένα σταθερό, λείο και μαλακό δέρμα. Για τους βυζαντινούς ήταν ευρέως διαδεδομένη η χρήση δερμάτινων ενδυμάτων, υποδημάτων και αντικείμενων, έτσι ανακάλυψαν ποιότητες και μεθόδους που αργότερα εξελίχθηκαν στην προβιομηχανική βυρσοδεψία.

Με την πάροδο του χρόνου, εξελίχθηκε τρόπος επεξεργασίας του δέρματος. Η διαδικασία παραμένει σχεδόν ίδια μέχρι σήμερα. Κύριες διαφορές που συναντώνται είναι η αντικατάσταση των φυτικών ουσιών κυρίως στη βαφή των δερμάτων με δραστικότερες χημικές, το χάραγμα και τέντωμα ή όπως αναφέρεται στον κλάδο των βυρσοδέσπων σταμάτωμα των δερμάτων που πολλαπλασιάζει την επιφάνεια τους.

Κατά την επεξεργασία των δερμάτων χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα νερού και φυσικών αλλά και χημικών ουσιών ώστε να καταστήσουν το δέρμα εμπορεύσιμο. Η διαδικασί αυτή παράγει μεγάλο όγκο υγρών αποβλήτων που είναι απαραίτητο να υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία (Μαραγκάκη, 2018).

Επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ονομάζεται η τεχνική χειρισμού, που απομακρύνει ή τροποποιεί τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους ώστε να εξαλείφονται ή ελαττώνονται οι δυσμενείς επιδράσεις από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Η επεξεργασία των αστικών λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων έχει σαν στόχο την προστασία όλων των φυσικών αποδεκτών από τη συνεχώς απειλούμενη ρύπανση. Η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας προϋποθέτει ειδικές γνώσεις αναφορικά με την προέλευση, την ποσότητα και το είδος των αποβλήτων, χαρακτηριστικά που αποτελούν τη βάση του σχεδιασμού μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων.

Το τετραχλωροαιθυλένιο (PCE), ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους διαλύτες χλωρίου στο στεγνό καθάρισμα και την απολίπανση, είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους

ρύπους εδάφους και υπόγειων υδάτων λόγω της ανεξέλεγκτης χρήσης και διάθεσης στο παρελθόν. Η κυτταροτοξικότητα και η καρκινογένεση του PCE σε συνδυασμό με την επιμονή του στο περιβάλλον διαβίωσης το καθιστά ικανό να μεταδώσει σημαντικές απειλές για τη δημόσια υγεία και τους υδάτινους πόρους. Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) έχει ταξινομήσει το PCE ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης των υπόγειων υδάτων, στις οποίες συμμετέχουν μεμονωμένες μονάδες ή συνδυασμένες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες, όπως η διασπορά του αέρα, η θερμική επεξεργασία, η βελτιωμένη ενισχυμένη διαλυτοποίηση, η επιτόπια βιο-επεξεργασία και τα διαπερατά αντιδραστικά εμπόδια (PRB). Οι τεχνολογίες *in situ* χημικής οξείδωσης περιλαμβάνουν τη χρήση ισχυρών οξειδωτικών όπως το όζον, το υπερμαγγανικό, το αντιδραστήριο του Fenton και άλλα (Zhouwei Miao, 2015).

Η απόρριψη αποβλήτων σε φυσικά υδάτινα συστήματα επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις οικοσυστήματα αυτά, προκαλώντας σοβαρή απειλή για τα φυσικά οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, τα λύματα κρίνεται αναγκαίο να υπόκεινται σε κατάλληλη επεξεργασία πριν από την απόρριψη στο περιβάλλον. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι πάντα αποτελεσματικές για την πλήρη απομάκρυνση των ρυπαντικών ενώσεων.

Οι εγκαταστάσεις υδροχαρών φυτών έχουν την ικανότητα να απορροφούν ουσίες, όπως οργανικά και μη οργανικά, βαρέα μέταλλα και φαρμακευτικές ουσίες που υπάρχουν στα γεωργικά, οικιακά και βιομηχανικά λύματα. Η ευρεία εφαρμογή των υδροχαρών φυτών οφείλεται στη διαθεσιμότητά τους, στην ανθεκτικότητά τους σε ένα τοξικό περιβάλλον, στις δυνατότητες βιοσυσσώρευσής τους και στο δυναμικό βιομάζας (Hauwa M. Mustafa, 2021).

2. Ρύπανση Υδάτων

Ως ρύπανση ορίζεται η κατάσταση κατά την οποία ορισμένα στοιχεία που εκπέμπονται και συσσωρεύονται στο περιβάλλον είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και τους άλλους έμβιους οργανισμούς, ή ανεπιθύμητα, λόγω του ότι εμποδίζουν την αξιοποίηση του περιβάλλοντος για συγκεκριμένους επωφελείς σκοπούς.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος διακρίνεται σε ατμοσφαιρική, ρύπανση των υδάτινων πόρων, σε ηχητική και αισθητική.

[Type here]

Η επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στο φυσικό περιβάλλον κρίνεται ως επιβλαβής, μιας και οι ενέργειες αποκατάστασής της σχέσης του ανθρώπου με την φύση, αποτελούν αντικείμενο ποικίλων τεχνοοικονομικών μελετών και κοινωνικών δράσεων. Η αύξηση της βιομηχανικής και της αγροτικής δραστηριότητας, έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή πολλών ρύπων στο φυσικό περιβάλλον καθώς και η ανεξέλεγκτη διάθεση των υγρών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα διαθέτουν κάποια βιολογικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά αφορούν τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στα λύματα και συμβάλλουν στην αποικοδόμηση των οργανικών συστατικών των λυμάτων. Ο υγιεινολόγος μηχανικός πρέπει να τους αξιοποιήσει κατάλληλα βοηθώντας τη δράση τους και την παραγωγικότητά τους για καλύτερη εκμετάλλευση των εγκαταστάσεων και ακόμη πρέπει να καταστρέφει τους παθογόνους με άλλους μικροοργανισμούς ή χημικά μέσα, πριν το νερό φύγει από το κέντρο επεξεργασίας αποβλήτων.

Τα είδη των μικροοργανισμών που συναντώνται κυρίως στα λύματα είναι βακτήρια, άλγη, και πρωτόζωα.

Βακτήρια (bacteria) ή βακτηρίδια.

Είναι ραβδόμορφα μήκους 1-5 μm . Είναι αυτοτροφικοί και ετεροτροφικοί, αερόβιοι ή αναερόβιοι. Υπάρχουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος και μπορούν να επιζήσουν σε διάφορες συνθήκες.

Άλγη (algae).

Είναι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί που επειδή αναπτύσσονται με φωτοσύνθεση δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα και εκλύουν οξυγόνο χρήσιμο για την ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών.

Πρωτόζωα (protozoa).

Είναι μονοκύτταροι, υδρόβιοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν σαν τροφή κολλοειδή αιωρήματα, άλγη, βακτήρια καθαρίζοντας έτσι τα λύματα απ' αυτούς.

Δύο από τους βασικούς αποδέκτες των ρύπων αποτελούν το έδαφος και το νερό. Οι κυριότεροι υδάτινοι πόροι που είναι επιρρεπείς στη μόλυνση είναι τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Επιπροσθέτως, για την ουσιαστική μελέτη της ρύπανσης του νερού, απαραίτητη διαδικασία αποτελεί η ταυτοποίηση των πηγών ρύπανσης. Συγκεκριμένα, οι πηγές ρύπανσης διακρίνονται σε «σημειακές» και «μη σημειακές».

- Ως σημειακές χαρακτηρίζονται όλες οι πηγές που εκβάλλουν ρύπους σε συγκεκριμένα σημεία. Αυτά είναι σημεία όπως άκρα αγωγών, τάφρων ή αποχετευτικών δικτύων που καταλήγουν σε

υδάτινους αποδέκτες. Μερικές τέτοιες πηγές είναι οι βιομηχανικές μονάδες, μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και οι πετρελαιοπηγές.

- Οι μη σημειακές πηγές προκαλούν ρύπανση κυρίως από διάσπαρτες πηγές σε μεγάλες εκτάσεις που σχετίζονται με το φαινόμενο βροχής- απορροής. Μερικές μη σημειακές πηγές ρύπανσης του νερού είναι οι απορροές χημικών ουσιών στα επιφανειακά νερά και η διαρροή τους στο έδαφος μέσα από καλλιεργούμενες εκτάσεις, δάση, δρόμους και αστικές περιοχές (Δημοτικός Οργανισμός Υγείας και Κοινωνικών Θεμάτων).

Ένας ακόμη εξίσου αποδεκτός διαχωρισμός των ρύπων είναι σε σωρευμένους και μη σωρευμένους. Οι σωρευμένοι ρύποι δεν μπορούν να απορροφηθούν, ή απορροφούνται ελάχιστα από το περιβάλλον. Οι μη σωρευμένου ρύποι είναι εκείνοι που απορροφούνται σε κάποιο βαθμό. Οι σωρευμένοι ρύποι αποτελούν τις πιο προβληματικές περιπτώσεις υδατικής ρύπανσης και αυτό διότι καμιά φυσική διεργασία δεν μπορεί να τους απομακρύνει ούτε να τους μετασχηματίσει (Φερετζάκης, 2014).

Γεωγραφικοί, πολιτικοί και οικονομικοί παράγοντες έχουν καθοριστική σημασία στον προσδιορισμό του επιπέδου ρύπανσης του νερού. Στις αναπτυσσόμενες χώρες η χαμηλή ποιότητα του νερού, οφείλεται στην ασθενέστερη οικονομική κατάσταση των χωρών προκειμένου να εγκατασταθούν μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Σε αυτές τις χώρες, η ρύπανση του νερού προέρχεται και από τα δύο είδη πηγών ρύπανσης σε αντίθεση με τις ανεπτυγμένες χώρες που η κύρια πηγή ρύπανσης των υδάτων είναι 2 οι μη σημειακές πηγές. Σε χώρες με αυξημένη αγροτική δραστηριότητα, η γεωργική ρύπανση είναι αυτή που παράγει πάνω από το 60% των συνολικών ρύπων που φτάνουν σε ποτάμια και λίμνες. Ο έλεγχος της ρύπανσης αυτού του τύπου είναι δυσχερής, καθώς είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι τόσο διαφορετικές και διεσπαρμένες πηγές ρύπανσης. Ο έλεγχος της ρύπανσης των υδάτων από τις μη σημειακές πηγές έχει απασχολήσει εδώ και αρκετά χρόνια πολλούς ερευνητές. Μέσω της ανάπτυξης των Συστημάτων Γεωγραφικών Πληροφοριών (ΣΓΠ) έχει απλοποιηθεί η μελέτη αυτή. Ο όρος «ΣΓΠ» περιλαμβάνει ένα οργανωμένο σύστημα μηχανικών μερών και λογισμικού κατάλληλου για την συλλογή, αποθήκευση, ενημέρωση, επεξεργασία, ανάλυση και παρουσίαση όλων των τύπων των γεωγραφικών πληροφοριών. Λόγω της χωρικής και χρονικής φύσης των απαιτούμενων πληροφοριών, αλλά και λόγω του μεγάλου όγκου δεδομένων, τα ΣΓΠ έχουν συμβάλει καθοριστικά στην διαχείριση των υδατικών πόρων. Η μελέτη της ρύπανσης από μη σημειακές πηγές απαιτεί τη συνδυασμένη χρήση διαφορετικών πληροφοριών. Τα ΣΓΠ παρέχουν την εν λόγω δυνατότητα. Ειδικότερα, ο χρήστης των ΣΓΠ, πραγματοποιώντας επικαλύψεις διαφορετικών στρωμάτων πληροφορίας, αναλύει και καθορίζει ρυθμούς ρύπανσης ενώ ταυτόχρονα προσδιορίζει κρίσιμες περιοχές,

χρησιμοποιώντας τις περιγραφικές και χαρτογραφικές ιδιότητες που εισάγονται. Η χρήση των ΣΓΠ βοηθά σημαντικά στη λήψη αποφάσεων για τον έλεγχο των υδάτων από μη σημειακές πηγές, ο οποίος μπορεί να επιτευχθεί με το σχεδιασμό της πρόβλεψης της διακύμανσης της ποιότητας του νερού με σχετική ακρίβεια μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η ρύπανση που προκύπτει από τις μη σημειακές πηγές, οφείλεται σε πολυάριθμους ρυπογόνους παράγοντες. Μια σημαντική αιτία είναι οι διάφορες χρήσεις γης της προς μελέτη περιοχής. Η γεωργία, η κτηνοτροφία, τα συστήματα αποχέτευσης, η αστική απορροή προκαλούν ρύπανση στα υδατικά συστήματα. Κύριοι ρύποι από μη σημειακές πηγές είναι τα ιζήματα, τα θρεπτικά συστατικά, παθογόνοι μικροοργανισμοί, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, βαρέα μέταλλα και πάσης φύσης τοξικά απόβλητα. Τα παραπάνω είναι δυνατό να προκαλέσουν φαινόμενα ευτροφισμού, στην αύξηση της φυτοπλαγκτονικής βιομάζας και κατ' επέκταση στη διατάραξη της ισορροπίας του οικοσυστήματος λόγω συσσώρευσης οργανικού φορτίου και μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου του υδάτινου αποδέκτη. Η ποιότητα των υδάτων του ελλαδικού χώρου είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όχι μόνο για την υγεία των ανθρώπων αλλά και για την οικονομία της χώρας. Η οικονομία της Ελλάδας βασίζεται κυρίως στον πρωτογενή και στον τριτογενή τομέα ανάπτυξης, δηλαδή στον αγροτικό και κτηνοτροφικό τομέα και στον τουρισμό. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι η κακή ποιότητα του νερού που χρησιμοποιείται σε αυτές τις δραστηριότητες έχει ως αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση των παραγόμενων προϊόντων και υπηρεσιών. Συνεπώς, είναι επιτακτική η ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του νερού σε όλες τις περιοχές του ελλαδικού χώρου που αναπτύσσονται αυτών των ειδών δραστηριότητες και όχι μόνο. Όσον αφορά το πόσιμο νερό, στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) η οδηγία 98/83/ΕΚ αφορά την ποιότητα του νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Σύμφωνα λοιπόν με τη νομοθεσία αυτή, κρίνεται απαραίτητο να παρακολουθούνται και να ελέγχονται τακτικά συνολικά 48 μικροβιολογικές, χημικές και ενδεικτικές παράμετροι. Όμως, ο κατάλογος των ουσιών που πρέπει να ελέγχονται αυξάνεται συνεχώς καθώς οι μελέτες καθορίζουν τις επιπτώσεις στην υγεία. Τα σχέδια ασφάλειας των υδάτων θεωρούνται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) ως το πιο αποτελεσματικό μέσο για τη διατήρηση της ασφαλούς παροχής πόσιμου νερού στους καταναλωτές. Πρέπει να εντοπιστούν οι κίνδυνοι και στη συνέχεια να παρθούν τα κατάλληλα μέτρα για την ελαχιστοποίηση αυτών των κινδύνων (Ramón López-Roldán, 2016).

3. Βυρσοδεψείο

[Type here]

Με τη λέξη Βύρσα γίνεται ο διαχωρισμός της ακατέργαστης με την κατεργασμένη δορά των ζώων, η οποία ονομάζεται και απλώς δέρμα.

Βυρσοδεψία ονομάζεται η διαδικασία που επιτρέπει στο δέρμα να διατηρήσει τις φυσικές του ιδιότητες, να σταθεροποιήσει τη δομή του και παράλληλα το προφυλάσσει από τη σήψη καθώς απομακρύνονται και οι οσμές. Η βιομηχανία του δέρματος των ζώων παράγει ένα ευρέως διαδεδομένο φάσμα καταναλωτικών αγαθών όπως υποδήματα, ενδύματα και τσάντες. Το είδος της παραγωγής του δέρματος από τις δορές εξαρτάται από την προέλευση της πρώτης ύλης, το επιθυμητό προϊόν καθώς και το είδος της επεξεργασίας που έχει υποστεί (ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ, 1934).

Για τη μετατροπή της δοράς σε δέρμα κατάλληλο προς χρήση, ακολουθείται μια περίπλοκη διαδικασία αποτελούμενη από μια σειρά συγκεκριμένων διεργασιών, χημικών και μηχανικών. Περίπου 130 διαφορετικοί τύποι χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται για την πλήρη επεξεργασία του δέρματος (Everton Hansen, 2021).

Από τη διαδικασία αυτή παράγοντα απόβλητα τα οποία εμφανίζουν υψηλό οργανικό φορτίο και των οποίων η ορθολογική διαχείριση, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για την βιώσιμη λειτουργία της κάθε μονάδας.



Εικόνα 1 : Δορά ζώου μετά από επεξεργασία

Κατηγορίες Ακατέργαστου Δέρματος

Τα ακατέργαστα δέρματα ταξινομούνται ως εξής:

- Δορές μεγάλων ζώων (hides) όπως: αγελάδες, μοσχάρια, βοοειδή, άλογα,

[Type here]

- Δορές μικρών ζώων (skins) όπως: μικρά μοσχάρια (τελατίνια), αρνιά, πρόβατα, γίδες, κατσίκια, χοιρινά, κουνέλια, κ.ά.
- Ερπετά, π.χ. φίδια, σαύρες, κροκόδειλοι, κ.λπ.
- Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται και δέρματα ψαριών, πτηνών ακόμη και το στομάχι μεγάλων ζώων και δέρματα από πόδια κοτόπουλων για κουμπιά, διακοσμητικά σε τσάντες ή παπούτσια και λουράκια ρολογιών (waker straps) .
 - Δορές γουνοφόρων ζώων όπως: Λύκος, Νυφίτσα ,Αλεπού, Νυφίτσα Σιβηρική, Τίγρης, Βιζόν, Μυός, Nutria, Λαγός, Σκίουρος, Lutra, Λύνξ, Κάστορ ,Τσιντσιλά

Σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζεται πως υπάρχουν 10.000 βυρσοδεψεία με εκτιμώμενο κύκλο εργασιών 50 δισεκατομμυρίων δολαρίων, που υποδηλώνει την κοινωνικοοικονομική σημασία της απόκρυψης της παραγωγής και των σχετικών περιβαλλοντικών συνθηκών . (Andrea Luca Tasca, 2019)

3.1 Διαδικασία επεξεργασίας δερμάτων

Με βάση τον τελικό προορισμό του δέρματος, υπάρχουν δύο μέθοδοι για την επεξεργασία του, η φυτική δέψη (vegetable tanning) και η δέψη με χρώμιο (chrome tanning). Για την ακρίβεια, κατά τη διαδικασία της φυτικής δέψης χρειάζεται χρόνος τριών εβδομάδων, για να διεισδύσει η χρωστική ουσία στο δέρμα. Στη συνέχεια οι δορές βυθίζονται μέσα σε βαρέλια (drums), είτε με διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) είτε με θειικό οξύ (H_2SO_4) ώστε να υποστούν λεύκανση και να γίνει η απομάκρυνση των ταννινών που δεσμεύονται στην επιφάνεια. Προτού να γίνει η διαδικασία της ξήρανσης των δορών, λιγνοθειικό άλας, σάκχαρο καλαμποκιού και έλαια, μπορούν να προστεθούν τα οποία θα απομακρυνθούν σε μετέπειτα βήματα.

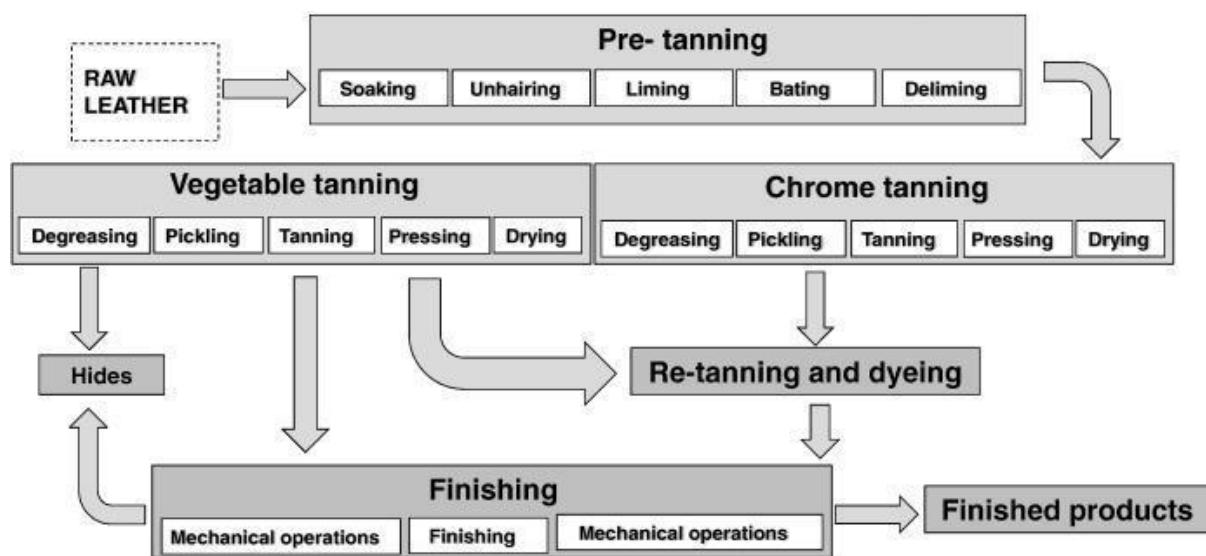
Η δέψη με χρώμιο αντίθετως, γίνεται μέσω της αντίδρασης μεταξύ του δέρματος με άλατα τρισθενούς χρωμίου. Το pH των δερμάτων που εισάγονται προς επεξεργασία ισούται με 3 και κατά την διαδικασία της επεξεργασίας του η τιμή αυτή αυξάνεται μεταξύ 3,8 και 4,2. Η χρήση θειικού χρωμίου θεωρείται η πιο ευρέως διαδεδομένη. Τα υπόλοιπα στάδια όπως το πλύσιμο, η αφαίρεση της πέτσας, η λείανση/αφαίρεση της τρίχας, η διαπλάτυνση και η ξήρανση και το φινίρισμα είναι ίδια με τα στάδια της φυτικής δέψης εάν εξαιρέσουμε μια επιπλέον διαδικασία μετάδεψης, ξήρανσης και λίπανσης. Η προσθήκη ελαίου στο δέρμα πριν στεγνώσει, συμβαίνει για να αντικατασταθεί το φυσικό έλαιο που αφαιρείται κατά το στάδιο της προετοιμασίας και της δέψης και ονομάζεται λίπανση.

[Type here]

Συγκρίνοντας τις δύο παραγωγικές διαδικασίες, η δέψη με χρώμιο είναι πιο απλή και ταχύτερη από αυτήν της φυτικής δέψης και απαιτείται μικρότερος χώρος. Παρόλα τα πλεονεκτήματά της, προκαλεί και αυτή όμως σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση (Μαραγκάκη, 2018).

Τέσσερις είναι οι κύριες ομάδες υπο-διεργασιών, που πραγματοποιούνται διαδοχικά από εξειδικευμένες συνεργαζόμενες μονάδες, που απαιτούνται για την κατασκευή τελικού δέρματος σύμφωνα με την Εικόνα 2:

1. Προετοιμασία
2. Δέψη και συντήρηση
3. Επανάδεψη και επανάδεψη με χρωματισμό
4. Φινίρισμα



Εικόνα 2 : Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας βυρσοδεψείου

3.1.1 Ενυδάτωση και πλύσιμο (Soaking and Washing)

Σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας, πραγματοποιείται η επαναφορά της υγρασίας της συντηρημένης δοράς και η απομάκρυνση των διαφόρων ξένων σωμάτων και των ακαθαρσιών (αλάτι, αίμα, κοπριά, λάσπη και μικροοργανισμούς). Έτσι, η δορά αποκτά μαλακότητα, ευκαμψία και καθαρότητα και καθίστανται πιο εύκολη για επεξεργασία. Ανάλογα με την τεχνική που ακολουθείται για την συντήρηση του ακατέργαστου δέρματος, η διεργασία της ενυδάτωσης μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και αρκετές ημέρες και λαμβάνει χώρα μέσα σε μεγάλα βαρέλια.

3.1.2 Αποτρίχωση και ασβέστωση (Unhairing and Liming)

[Type here]

Αποτελεί την πιο κύρια διαδικασία, διότι χάρη σε αυτή καθορίζεται η τελική ποιότητα του δέρματος. Σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα η καταστροφή του τριχώματος και της επιδερμίδας με τη προσθήκη θειούχου νατρίου, η διάνοιξη του συνεκτικού πλέγματος των ινών του χορίου και ο διαχωρισμός των ινών και των ινιδίων ώστε μετά να μπορεί να γίνει η διείσδυση των χημικών με τη χρήση ασβέστη, και η σαπωνοποίηση του φυτικού λίπους της δοράς. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται με την προσθήκη αλκαλικών λουτρών μέσα σε μεγάλα αργόστροφα βαρέλια και διαρκεί 18 έως 24 ώρες.

3.1.3 Αποσάρκωση (Bating)

Επόμενο βήμα είναι η διαδικασία της αποσάρκωσης, στην οποία απομακρύνεται μηχανικά ο υποδόριος συνεκτικός ιστός για να διεισδύσουν οι χημικές ουσίες. Έτσι, παράγεται ένα δέρμα καθαρό και απαλλαγμένο από οποιαδήποτε ξένη ουσία, μέτρια διογκωμένο, μαλακό και πλαδαρό που αποτελείται από καθαρό κολλαγόνο, το οποίο στη συνέχεια θα μετατραπεί σε δέρμα.

3.1.4 Απασβέστωση και Απολίπανση (Deliming and Degreasing)

Το δέρμα που προκύπτει από την αποσάρκωση, στη συνέχεια, αποψιλώνεται με κατάλληλα χημικά μέσα (ασθενή οξέα ή άλατά τους). Έπειτα, πραγματοποιείται η προσθήκη μερικών ενζύμων που αποδομούν εν μέρη το κολλαγόνο. Με αυτόν τον τρόπο, το δέρμα χαλαρώνει και ταυτόχρονα ολοκληρώνεται η διάνοιξη του πλέγματος των ινών και ο διαχωρισμός τους, ενώ παράλληλα απομακρύνονται οι περιττές ουσίες και ένα μέρος από φυσικά λίπη. Όταν υπάρχουν λιπαρά δέρματα γίνεται αρχικά απολίπανση, γιατί το λίπος προκαλεί προβλήματα στις επόμενες διεργασίες της επεξεργασίας που είναι η δέψη, η βαφή και το φινίρισμα.

3.1.5 Οξίνιση (Pickling)

Σε αυτή το στάδιο της επεξεργασίας γίνεται εξουδετέρωση της υπάρχουσας αλκαλικότητας εάν υπάρχει, αναστολή της δράσης των ενζύμων και η διαμόρφωση ομοιόμορφης οξύτητας για την καλύτερη διείσδυση των δεσικών προϊόντων. Τα δέρματα επεξεργάζονται σε διάλυμα νερού, αλατιού και οξέος. Συνήθως χρησιμοποιείται θειικό και μυρμηκικό οξύ.

3.1.6 Δέψη

Η δέψη είναι το πιο σημαντικό στάδιο επεξεργασίας του δέρματος, αφού μετατρέπει ένα ασηπτικό υλικό, που αντέχει στο ζεστό νερό, στις χημικές ουσίες και δεν διογκώνεται με την απορρόφηση νερού ούτε αποδιογκώνεται με την απώλειά του, σε δέρμα. Η δέψη που

[Type here]

προκύπτει μετά από αυτό το στάδιο, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως έτοιμο προϊόν, αλλά πρέπει να ακολουθήσουν κι άλλες διεργασίες ώστε η δέψα να έχει τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για τη χρήση της. Όμως, η δέψα, στην μορφή αυτή, μπορεί να έχει εμπορική αξία όταν διακινείται για εξαγωγές (wet blue).

Τα δέρματα ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας τους εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά στη βαφή και το φινίρισμα, μιας και οι φυσικοχημικές ιδιότητες που διαθέτουν είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών μηχανισμών δέψης. Η διαδικασία της δέψης μπορεί να χωριστεί στις εξής κατηγορίες:

- Δέψη με ανόργανες ουσίες (χρώμιο, αλουμίνιο, σίδηρο, τιτάνιο)
- Δέψη με οργανικές ουσίες (φυτικές και τεχνητές ταννίνες)
- Συνδυασμένες ή μικτές δέψεις (χρώμιο-φυτικά)
- Διάφορες άλλες δέψεις (δέψεις με λίπη, πολυμερή)
- Η πιο σημαντική και διαδεδομένη δέψη είναι εκείνης με χρώμιο που έχει αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την παραδοσιακή με φυτικές ουσίες.

3.1.7 Ισοπάχυνση (Pressing)

Θεωρείται μια μηχανική διαδικασία κατά τη οποία πραγματοποιείται λέπτυνση και ισοπάχυνση των δερμάτων στο τελικό επιθυμητό πάχος. Προτού να πραγματοποιηθεί η λέπτυνση των δερμάτων, οι δέψεις αποστραγγίζονται μηχανικά για να μειωθεί το ποσοστό υγρασίας μεταξύ των τιμών 52-54% για τη διευκόλυνση της διαδικασίας της λέπτυνσης.

3.1.8 Εξουδετέρωση

Μετά την επεξεργασία, όπως προαναφέρθηκε, το δέρμα έχει όξινο pH, γύρω στο 3,8-4,2 που είναι αποτέλεσμα των ελεύθερων οξέων της οξίνισης της υδρόλυσης των βασικών θειικών αλάτων της δέψης. Απαραίτητη κρίνεται η εξουδετέρωση αυτών των οξέων και η τιμή του pH να ανέλθει στο 5,5-6,0, διότι αλλιώς η βαφή και η λίπανση δεν θα επιφέρουν τα αναμενόμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται καθώς και θα δημιουργηθούν προβλήματα κατά τη παραγωγική διαδικασία. Η εξουδετέρωση λαμβάνει χώρα σε περιστρεφόμενα βαρέλια με χλιαρό νερό και προσθήκη μικρών ποσοτήτων όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) ή άλλων αλκαλικών ουσιών για την επίτευξη του ζητούμενου pH. Κατόπιν πραγματοποιείται πλύσιμο των δερμάτων για να συνεχίσει η διαδικασία στο επόμενο στάδιο.

3.1.9 Μετάδεψη (Re - tanning)

[Type here]

Σε αυτό το στάδιο, ρυθμίζονται τα βασικά τελικά χαρακτηριστικά του δέρματος, όπως η μαλακότητα, η εκτατότητα, η πυκνότητα, η αφή, η συνεκτικότητα κ.ά. Με την ύπαρξη πολλών φυσικών και συνθετικών προϊόντων που υπάρχουν σήμερα στη βιομηχανία δέρματος, είναι εύκολο να δημιουργηθούν οι ιδιότητες αυτές και να βελτιστοποιηθεί στο μέγιστο η ποιότητα των δεψασμένων δερμάτων με διάφορους τεχνητούς τρόπους ανάλογα βέβαια με το τελικό επιθυμητό προϊόν.

3.1.10 Βαφή (Dyeing)

Μία από τις πιο κρίσιμες και σημαντικές διαδικασίες της επεξεργασίας δερμάτων αποτελεί η βαφή η οποία θεωρείται η αρχή μιας σειράς χημικών και μηχανικών διαδικασιών που στόχο έχουν τον εξευγενισμό των δεψασμένων δερμάτων για την εμπορική τους αξιοποίηση. Σκοπός της βαφής είναι η καλαισθησία των δερμάτων και η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από την υφή του υποστρώματος και από την επιλογή των κατάλληλων χρωστικών υλών. Τα δέρματα βάφονται κυρίως με τη βοήθεια ενός πιστολιού αέρος και περνάνε από έναν κύλινδρο για να αποκτήσουν πιο γυαλιστερή επιφάνεια.

3.1.11 Λίπανση

Ο στόχος της λίπανσης είναι να περιβάλει τα στοιχεία της ίνας του δεψασμένου δέρματος με ένα στρώμα λίπους που χρησιμεύει ως λιπαντικό και με αυτόν τον τρόπο αποκτά το δέρμα την μαλακότητα και την αφή που χρειάζεται για την εκάστοτε χρήση. Τα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά του δέρματος επηρεάζονται έντονα από το στάδιο της λίπανσης και επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις στην αντίδραση του δέρματος κατά το στάδιο του φινιρίσματος. Το είδος των λιπαντικών που χρησιμοποιούνται είναι ζωικά, φυτικά αλλά και συνθετικά προϊόντα που επεξεργάζονται χημικά για να μπορέσουν να συνδεθούν χημικά με τις ίνες του δέρματος. Ευρέως διαδεδομένα στον κλάδο της βυρσοδεψίας, είναι τα ιχθυέλαια, η λανολίνη, το ελαιόλαδο, η σόγια και άλλοι συνθετικοί λιπαροί εστέρες.

3.1.12 Στέγνωμα (Drying)

Μετά την ολοκλήρωση της βαφής, ακολουθεί το ξέπλυμα των δερμάτων ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των χρωμάτων και στη συνέχεια στοιβάζονται. Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας του στεγνώματος εξαρτάται από είδος του τελικού δέρματος. Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι στεγνώματος είναι οι εξής: το κρέμασμα (suspension drying) κατά το οποίο τα δέρματα απλά κρεμιούνται στον ελεύθερο αέρα, το στέγνωμα στα "τζάμια" (paste drying) και το στέγνωμα υπό κενό .

3.1.13 Φινίρισμα (Finishing)

Αποτελεί το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας της επεξεργασίας του δέρματος για την παραγωγή ενός αξιοποιήσιμου υλικού για τις ανάγκες των διαφόρων δερματικών ειδών. Με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η κάλυψη των διάφορων ελαττωμάτων, η προστασία του δέρματος από εξωγενείς παράγοντες, η εξασφάλιση των μέγιστων αντοχών κατά τη χρήση, καθώς και η ολοκληρωτική απόδοση των χαρακτηριστικών του. (Μαραγκάκη, 2018)

Πίνακας1: Μέσα δέψης (IPPC) (Αρβανιτέλλης, 2015)

| Τύπος Δέψης | Παράγοντες δέψης | Βοηθητικά μέσα |
|----------------------------|--|--|
| Χρώμιο | Θευκό τρισθενές χρώμιο | Αλάτι, βασικοί παράγοντες (οξείδιο του μαγνησίου, ανθρακικό νάτριο ή όξινο ανθρακικό νάτριο), μυκητοκτόνα, παράγοντες κάλυψης (π.χ. μυρμηγκικό οξύ, διφθαλικό νάτριο, οξαλικό οξύ, θειώδες νάτριο), έλαια κατεργασίας, σύντονες, ρητίνες |
| Άλλα ανόργανα δεψικά υλικά | Αλουμίνιο, ζirkόνιο, τιτάνιο και άλατα | Παράγοντες αλκαλοποίησης, λιπαντικά, άλατα, συντόνες, ρητίνες |
| Φυτικά δεψικά υλικά | Πολυφαινολικές ενώσεις από φυτικά υλικά (π.χ. quebracho, μιμόζα, δρύς) | Παράγοντες προ- δέψης, παράγοντες λεύκανσης, έλαια κατεργασίας, μυρμηγκικό οξύ, ρητίνες κ.α. |

4. Απόβλητα Βυρσοδεψείου

Η βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος θεωρείται μια σημαντική οικονομική πηγή σε διάφορες χώρες όπως στην Ινδία, στη Βραζιλία, στην Κίνα , στο Πακιστάν αλλά και στην Ελλάδα σε

περιοχές της Καστοριάς και του Βοίου. Όμως, ο μεγάλος όγκος των υπολειμμάτων που παράγονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, επηρεάζει τόσο το περιβάλλον, όσο και την υγεία του ανθρώπου. Με βάση το τελικό προϊόν, οι διεργασίες της επεξεργασίας του δέρματος ποικίλλει.

Για τον λόγο αυτό η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Οξέα, αλκάλια άλατα χρωμίου, ταννίνες, διαλύτες, σουλφίδια, βαφές και άλλες ενώσεις είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία επεξεργασίας των ακατέργαστων ή ημικατεργασμένων δερμάτων για την μετατροπή τους στα επιθυμητά εμπορικά προϊόντα.

Κατά την επεξεργασία του δέρματος με χρώμιο, η οποία είναι η πιο διαδεδομένη διεργασία παγκοσμίως σε ποσοστό που φτάνει το 90%, παράγονται υψηλές ποσότητες αποβλήτων που επιφέρουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων σε άλατα και βαρέα μέταλλα τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά απόβλητα των βυρσοδεψείων. Η επεξεργασία 1000 kg ακατέργαστου και αλατισμένου δέρματος παράγει περίπου 22 m³ υπολειμματικών εκροών με υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων και 60 kg αλάτων χρωμίου, αποδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο την αναγκαιότητα εναλλακτικών μορφών διαχείρισης των αποβλήτων αυτών.

Συγκεκριμένα σε κάθε στάδιο επεξεργασίας των δερμάτων παράγονται οι εξής ενώσεις:

- Κατά το στάδιο προετοιμασίας για δέψη γίνεται απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων σουλφιδίων, ασβεστίων, αμμωνιακών αλάτων, χλωριδίων, θεικών αλάτων και πρωτεϊνών, με αποτέλεσμα τα λύματα του βυρσοδεψείου να χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο BOD και COD.
- Τα υγρά από το μούλιασμα των δερμάτων περιέχουν αιωρούμενα στερεά (SS), κοπριά, αίμα, καθώς και διαλυμένο ασβέστη, θειούχο νάτριο και υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και οργανικής ύλης.
- Το ρεύμα της αφαίρεσης της τρίχας και της ασβέστωσης περιέχει μια λιπαρή ουσία στο αιώρημα. Το στάδιο της απασβέστωσης φέρει σημαντικό φορτίο BOD.
- Τα υγρά από την αποσάρκωση περιέχουν υψηλή ποσότητα σε αμμωνιακά άλατα και πρωτεΐνες, ενώ αυτά από το πικλάρισμα είναι όξινα και περιέχουν υψηλή ποσότητα αλάτων.
- Τα υγρά από τη διεργασία της δέψης με χρώμιο περιέχουν ενώσεις χρωμίου και ουδέτερα άλατα.
- Τα λύματα από τη μετάδεψη, το βάψιμο και τη λίπανση επίσης συμβάλλουν στην ρύπανση.
- Τέλος, κατά το φινιρίσματος, οι διαλύτες οδηγούν στην εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC).

Πλέον κρίνεται ως ενδιαφέρουσα η μετάβαση προς μια κυκλική οικονομία με στόχο τον αυξανόμενο ρυθμό μείωσης, επαναχρησιμοποίησης, ανακύκλωσης και ανάκτησης στερεών αποβλήτων και λυμάτων βυρσοδεψίας. Οι γεωργικές πρακτικές με μειωμένη κατανάλωση φυτοϋγειονομικών προϊόντων και ανόργανων λιπασμάτων, εναλλακτικά της συμβατικής γεωργίας, θα συνέβαλαν σημαντικά στην αύξηση της βιωσιμότητας του φυτικού ελαίου ως εναλλακτικού λιποδιαλυτικού παράγοντα.

Μέσω της κυκλικής οικονομίας δηλαδή της ανακύκλωσης, μπορεί να μειωθεί κατά το ήμισυ η ανάγκη για νερό που χρησιμοποιείται και να μειωθεί η ροή χημικών ουσιών έως και 4% σε σχέση με τη συνήθη διαδικασία.

Ακόμη η μείωση των λυμάτων στη διαδικασία βυρσοδεψίας μπορεί να πραγματοποιηθεί κάνοντας χρήση των βέλτιστων τεχνολογικών συνθηκών κατά περίπτωση. Ως εκ τούτου, η κατανάλωση νερού είναι δυνατό να μειωθεί με τροποποιώντας κατάλληλα, την ταχύτητα των τυμπάνων και την αναλογία επίπλευσης ανάλογα με το φορτίο. Επιπλέον, τα λύματα μαυρίσματος μπορούν να θερμανθούν και να ανακυκλωθούν στο στάδιο της μετάδεψης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της σταθεροποίησης του χρωμίου και συνεπώς τη μειωμένη κατανάλωση του μέσω της αύξησης του pH και της θερμοκρασίας του πλωτήρα μαυρίσματος. Η μείωση της απαιτούμενης σκόνης χρωμίου μπορεί να επιτευχθεί με τον έλεγχο της αναλογίας επίπλευσης, του χρόνου στερέωσης, της θερμοκρασίας, του pH, της υψηλής κατανάλωσης του χρωμίου και του παράγοντα κάλυψης. Επιπλέον, το χρώμιο ανακτάται από τα λύματα μαυρίσματος και ανακυκλώνεται. Ο Kanagaraj και οι συνάδελφοί του ανέκτησαν χρώμιο από το χρησιμοποιημένο υγρό μαυρίσματος χρησιμοποιώντας το εξουδετερωμένο δεψικό εκχύλισμα μιμόζας. Το εκχύλισμα που έμεινε στο λουτρό μαυρίσματος χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας μετάδεψης. (Andrea Luca Tasca, 2019)

4.1 Αέρια απόβλητα βυρσοδεψείου

Η αέρια ρύπανση κατά την διαδικασία της επεξεργασίας του δέρματος επιβαρύνει το περιβάλλον και κυρίως τους εργασιακούς χώρους με οσμές, αέριες εκπομπές, ατμούς, καπνό, σκόνες και αιωρούμενα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, κατά την αποτρίχωση οι εκπομπές υδρόθειου (H_2S) είναι ελάχιστες, αλλά όταν το pH του λουτρού είναι κάτω από 8,5, τότε εκλύεται υδρόθειο. Ακόμη, εκπομπές αμμωνίας προκύπτουν ως προϊόν αντίδρασης των αμμωνιακών αλάτων που χρησιμοποιούνται κατά την απασβέστωση. Διάφορες πτητικές

οργανικές ενώσεις, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, δύναται να προέλθουν κατά την απολίπανση με διαλύτες. Ακόμα, ο έλεγχος των εκπομπών φορμαλδεΰδης (HCHO), που χρησιμοποιείται για την σκλήρυνση της καζεΐνης στο στάδιο του εξευγενισμού των δερμάτων, κρίνεται αναγκαίος εξαιτίας των επιπτώσεων στην υγεία (οσμή, ερεθισμός βλεννογόνου, πιθανή καρκινογένεση). Τέλος, εκπομπές σκόνης που προέρχονται είτε από το δέρμα και τις μηχανικές παραγωγικές διαδικασίες είτε από την μεταφορά των χημικών υλών είναι μεγαλύτερες των αποδεκτών ορίων για εκπομπές σωματιδίων στο εργασιακό περιβάλλον. (Μαραγκάκη, 2018)

4.2 Στερεά απόβλητα Βυρσοδεψείου

Κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας του δέρματος της παραγωγικής διαδικασίας παράγονται σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων, τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα μικτά στερεά και στα ιζήματα. Τα στερεά απόβλητα των βυρσοδεψείων μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα και αποτελούνται από:

- Υπολείμματα δερμάτων
- Μαλλιά από τα ζώα
- Ξέσματα αποσάρκωσης
- Αποκόμματα δεψασμένα
- Σκόνη τροχίσματος

Τα ιζήματα παράγονται από τις διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ενώ η ποσότητα και η σύστασή τους μπορεί να διαφέρουν σημαντικά, ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα και οι αναλογίες μεταξύ ανόργανων και οργανικών ουσιών, που περιέχονται στα ιζήματα, να μεταβάλλονται και να χαρακτηρίζονται τόσο από την ακολουθούμενη παραγωγική διαδικασία, όσο και από τις εφαρμοζόμενες διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. (Μαραγκάκη, 2018)

Η μεγάλη ποσότητα των στερεών αποβλήτων που παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας δέρματος καθιστούν το σύστημα διαχείρισης των στερεών αποβλήτων μη λειτουργικό. Το ίδιο το δέρμα είναι αργά βιοαποδομήσιμο και η επεξεργασία του με διαφορετικές χημικές ουσίες το καθιστά ανθεκτικό σε χημική, θερμική και μικροβιολογική αποικοδόμηση. Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει τις αγροτικές δραστηριότητες και υποβαθμίζει το σύστημα των υπογείων υδάτων. Αυτού του είδους τα απόβλητα είναι απειλή για την οικολογία και το υδάτινο σύστημα που βρίσκεται κοντά σε βυρσοδεψείο. (Κασίμης, 2017)

4.3 Υγρά απόβλητα Βυρσοδεψείου

Στην επεξεργασία του δέρματος γίνεται χρήση μεγάλης ποσότητας νερού και χημικών με αποτέλεσμα την παραγωγή περίπου 45-90 m³ υγρών αποβλήτων/τόνο ακατέργαστου δέρματος όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2. Τα υγρά απόβλητα είναι σύνθετης μορφής και αποτελούν ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα που έχουν να διαχειριστούν τα βυρσοδεψεία.

[Type here]

Πίνακας 2 : Τυπικές τιμές ρυπαντικού φορτίου ανά τόνο ακατέργαστης πρώτης ύλης

| <i>Παράμετρος</i> | <i>Βοδινά</i> | <i>Αρνιά</i> | <i>Κατσίκια</i> | <i>Χοιρινά</i> |
|---|---------------|--------------|-----------------|----------------|
| <i>Όγκος αποβλήτων (m³/tn)</i> | 45 | 90 | 85 | 50 |
| <i>BOD5 (kg/tn)</i> | 90 | 67 | 120 | 113 |
| <i>COD (kg/tn)</i> | 220 | 204 | 360 | 325 |
| <i>Στερεά ως SS (kg/tn)</i> | 140 | 200 | 365 | 180 |
| <i>Θειούχα (kg S² -/ tn)</i> | 3.8 | 7.4 | 7.6 | 6.3 |
| <i>Χρώμιο (kg Cr₂O₃/tn)</i> | 6.5 | 16 | 23.2 | 6.6 |
| <i>Χλωριούχα (kg Cl⁻/tn)</i> | 163 | 240 | 215 | 180 |
| <i>Ολικό N₂ (kg/tn)</i> | 14 | 24 | 24 | 24 |

Τα υγρά απόβλητα του βυρσοδεψείου είναι σκούρου καφέ χρώματος με υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνου, ολικών διαλυμένων στερεών (COD, BOD, TDS), χρωμίου (III) και φαινολικών με υψηλό pH και ισχυρή οσμή. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα που προέρχονται από τα στάδια της ενυδάτωσης και της απασβέστωσης αποτελούν το 31% των συνολικών εκροών, ενώ τα υγρά απόβλητα της διεργασίας της δέψης αποτελούν μόλις το 11% των συνολικών αποβλήτων. Στα υπόλοιπα υγρά απόβλητα συμπεριλαμβάνονται τα απόβλητα μετάδεψης σε ποσοστό 25%, τα απόνερα των εκπλύσεων (26%) και τα νερά των μηχανών (7%). Η τυπική συνολική απορροή βυρσοδεψείου χαρακτηρίζεται ως αλκαλική και χαρακτηρίζεται από υψηλή απαίτηση οξυγόνου και αυξημένη περιεκτικότητα σε άλατα (άλατα χρωμίου, θειούχα, χλωριόντα), αμμωνία και χρώμιο.

Η παραδοσιακή ενυδάτωση και η ασβέστωση του δέρματος οδηγεί σε πάνω από 50% ρύπανση από τα βυρσοδεψεία. Η υδράσβεστος αναμειγμένη με θειούχο νάτριο, είναι απαραίτητη για την χαλάρωση του μαλλιού και των τριχών. Αυτή η διαδικασία κατά την επεξεργασία του δέρματος, είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου COD και του BOD που παράγεται από ένα βυρσοδεψείο. Οι οργανικοί ρύποι (λιπιδικά συστατικά) παράγονται κυρίως από δορές ή τροφοδοτούνται κατά τον κύκλο εργασίας (π.χ. ταννίνες) και θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικοί. Οι ανόργανοι ρυπαντές αποτελούν το υπόλειμμα των χρησιμοποιημένων

χημικών που δεν έχουν απορροφηθεί πλήρως από τις δορές λόγω της χαμηλής απόδοσης των διεργασιών. (Κασίμης, 2017)

4.4 Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων

Από την παραγωγική διαδικασία των βυρσοδεψείων προκύπτει ότι η παραγωγή των υγρών αποβλήτων διαφέρει ανάλογα με την χρήση των χημικών που χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο επεξεργασίας και παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Έντονες ημερήσιες διακυμάνσεις παροχής, σύνθεσης και pH
- Εποχιακές διακυμάνσεις των χαρακτηριστικών, ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα των δορών
- Σημαντικές διαφορές στις παραγωγικές μονάδες ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία και την πρώτη ύλη

Η κατασκευή μίας κεντρικής Μονάδας Επεξεργασίας Αποβλήτων (Μ.Ε.Α.) που υποδέχεται απόβλητα από επιμέρους εγκατεστημένες παραγωγικές μονάδες, πρέπει να έχει ως στόχο:

- να διαθέτει την απαιτούμενη ευελιξία για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των διακυμάνσεων του υδραυλικού φορτίου και της σύνθεσης των αποβλήτων
- τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα να πληρούν τα όρια εκροής για την διάθεσή τους στον αποδέκτη
- τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τις διεργασίες επεξεργασίας καθαρισμού, να οδηγούνται προς τελική διάθεση με σύννομο τρόπο
- η επίτευξη των ανωτέρω στόχων να πραγματοποιείται με το μικρότερο δυνατό κόστος λειτουργίας και κατασκευής
- οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται να είναι αξιόπιστος και στιβαρός (ΓΙΑΠΑΝΤΖΗΣ, 2019)

4.5 Επίδραση των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Τα παραγόμενα απόβλητα των βυρσοδεψείων, περιέχουν υψηλό BOD, COD, TDS και διάφορα τοξικά βαρέα μέταλλα, ειδικά χρώμιο, για τον λόγο αυτό θεωρούνται τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς και κυρίως για τον άνθρωπο. Τα απόβλητα που παράγονται κατά την επεξεργασία του δέρματος είναι από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς ρύπους

ανάμεσα σε όλους τους ρύπους των βιομηχανικών λυμάτων. Υπάρχουν πολλές και διάφορες τοξικές και επικίνδυνες χημικές ουσίες στα απόβλητα των βυρσοδεψείων όπως χρώμιο, χλωροφαινόλες, φορμαλδεΐδες, έλαια, ρητίνες, βιοκτόνα, απορρυπαντικά και φθαλικές ενώσεις καθώς και τετραχλωροαιθυλένιο.

Το σκούρο καφέ χρώμα των αποβλήτων δεν επιτρέπει τη διείσδυση του ηλιακού φωτός και με αυτόν τον τρόπο καθιστά δύσκολη τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των σωμάτων νερού, και έτσι γίνεται επιζήμια για την υδρόβια ζωή. Τα λύματα επίσης, προκαλούν ευτροφισμό των μολυσμένων υδάτινων πόρων και επιφέρουν αρνητικές συνέπειες στην οικολογική λειτουργία τους. Ένα ακόμη πρόβλημα που παρουσιάζεται από αυτά τα απόβλητα είναι η αύξηση της αλατότητας των ποταμών και των υπόγειων υδάτων με αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητας του εδάφους καθώς και της ποιότητας του πόσιμου νερού όπως για παράδειγμα στο Ταμίλ Ναντού της Ινδίας. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψείων προκαλούν σοβαρές τοξικές επιδράσεις στα ψάρια και σε άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Η γονιδιοτοξικότητα και η μεταλλαξιογένεση του μολυσμένου νερού έχει αξιολογηθεί με πείραμα που έγινε σε είδη αχινού (*Paracentrotus lividus* και *Sphaerechinus granularis*) από τους De Nicola et al. (2007) οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εμβρυογένεση του αχινού επηρεάστηκε από φυτικές τανίνες. Τέλος, μετά από μελέτες διαπιστώθηκε πως η ύπαρξη λυμάτων που παράγονται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας δέρματος, επηρεάζει τις μεταβολικές διεργασίες μεταβάλλοντας τη δραστηριότητα των οξειδωτικών ενζύμων σε διάφορα όργανα των ψαριών *guppy*, *poecilia reticulata* και προκαλώντας κυτταρική βλάβη ως αποτέλεσμα της έκθεσης.

Γενικά, τα βυρσοδεψεία απορρίπτουν τα λύματά τους σε κοντινά ποτάμια, των οποίων το νερό αξιοποιείται από τους γεωργούς για την άρδευση γεωργικών καλλιεργειών. Με αυτόν τον τρόπο περνούν τοξικά μέταλλα όπως το χρώμιο στα φυτά μέσω του νερού που χρησιμοποιούν για το πότισμα της καλλιέργειας και έτσι φτάνουν στο άνθρωπο και τα ζώα και προκαλούν τοξικότητα. Παρόλα αυτά, η τοξικότητα που εμφανίζει το χρώμιο εξαρτάται κυρίως από τη χημική φασματοσκοπία και επομένως οι σχετικές επιπτώσεις στην υγεία επηρεάζονται από τις χημικές μορφές έκθεσης. Επισημάνθηκε πως το χρώμιο (VI) είναι ισχυρό καρκινογόνο τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για τα ζώα και τα φυτά. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Shanker et al. 2005, η χρήση του Cr από τα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου για την άρδευση γεωργικών καλλιεργειών επηρεάζει τις διάφορες φυσιολογικές και κυτταρολογικές διεργασίες στα φυτικά κύτταρα με αποτέλεσμα τη μείωση της ανάπτυξης των ριζών, των βλαστών και της βιομάζας, καθώς και της βλάστησης των σπόρων, της ανάπτυξης δενδρυλλίων, και τέλος προκαλείται η χλωρίωση, δηλαδή μια φωτοσυνθετική δυσλειτουργία του φυτού που τελικά το οδηγεί στο θάνατο.

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε στη φασολιά, το ποσοστό της αναστολή της βλάστησης των σπόρων ήταν 90 % και 75 %, όταν οι σπόροι υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 25 % μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου, αντίστοιχα. Ακόμη, αναφέρεται πως τα επεξεργασμένα και επαρκώς αραιωμένα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την άρδευση γεωργικών καλλιεργειών, διότι μπορεί να θεωρηθούν ως αξιόπιστη πηγή παροχής νερού για τις καλλιέργειες χαρίζοντας πολύτιμα φυτικά θρεπτικά συστατικά, ιδίως N, P, K και οργανική ύλη στο έδαφος. Επιπρόσθετα, η μη ορθολογική απόρριψη των υγρών αυτών αποβλήτων, επιφέρει ως συνέπεια τη ρύπανσης του εδάφους σε υψηλά ποσοστά, όπως επίσης και σε οξίνιση του εδάφους λόγω των υψηλών φορτίων αλάτων στα λύματα. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, προκαλείται ανεπάρκεια μικροθρεπτικών ουσιών στο έδαφος όπως το Zn, ο Cu και ο Fe κ.λπ. Ωστόσο, η ύπαρξη του Cr (VI) μεταβάλλει τη δομή των μικροβιακών κοινοτήτων του εδάφους και μειώνει την ανάπτυξή τους και τελικά καθυστερεί τη διαδικασία βιοανάλυσης και κατά την είσοδο του στην τροφική αλυσίδα, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος, διάτρηση του αυτιού, ρινικό ερεθισμό, έλκος και καρκίνωμα των πνευμόνων στον άνθρωπο και στα ζώα μαζί με συσσώρευση στον πλακούντα που οδηγεί στη μείωση της εμβρυϊκής ανάπτυξης.

Επίσης, σύμφωνα με τους Jain et al (2005), η έκθεση σε χλωριωμένες φαινόλες είναι δυνατή ιδίως στην πενταχλωροφαινόλη (PCP), η οποία είναι εξαιρετικά καρκινογόνος, τερατογόνος και μεταλλαξιογόνος και προκαλεί τοξικότητα στα ζωντανά όντα αναστέλλοντας την οξειδωτική φωσφορυλίωση, θέτοντας σε αδράνεια τα αναπνευστικά ένζυμα και καταστρέφοντας τη μιτοχονδριακή δομή. Η αυξημένη συγκέντρωση PCP στα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων, οδηγεί ακόμη στην απόφραξη του κυκλοφορικού συστήματος των πνευμόνων, στην καρδιακή ανεπάρκεια και στις ζημίες στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων περιέχουν αζωχρώματα, χρωστικές ουσίες που έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα στον άνθρωπο, όπως δερματίτιδα, ερεθισμό του δέρματος και των ματιών καθώς και αναπνευστικά προβλήματα. Επίσης, παρουσιάστηκε έντονο ενδιαφέρον σχετικά με την απελευθέρωση διαφόρων ενώσεων ενδοκρινικής διαταραχής (EDCs) στο περιβάλλον από τα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψείων. Τα EDCs σύμφωνα με τους Dixit et al. (2015) διαταράσσουν την ευαίσθητη ορμονική ισορροπία και θέτουν σε κίνδυνο την αναπαραγωγική ικανότητα των ζωντανών οργανισμών και θεωρείται πολύ πιθανό να οδηγήσουν σε καρκινογένεση.

Οι Kumar et al. (2008) έχουν ανιχνεύσει πολλά EDCs όπως η μηυλοφαινόλη (NP), 4-αμινοβφαινύλιο, εξαχλωροβενζόλιο και βενζιδίνη σε υγρά απόβλητα που συλλέχθηκαν από τη βόρεια περιοχή της Ινδίας και μελέτησαν την τοξικότητά τους στο αναπαραγωγικό σύστημα

των αρσενικών αρουραίων. Τέλος, έχουν εντοπιστεί φθαλικές ενώσεις (EDCs), όπως η δισφθαλικό (2-αιθυλεξύλιο), το φθαλικό διβουτύλιο (DBP), το δις (2-μεθοξυαιθυλικό) φθαλικό άλας στα απόβλητα αυτά. Για τους λόγους αυτούς, κρίνεται απαραίτητη η κατάλληλη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βυρσοδεψείων πριν από την τελική διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Η μείωση των λυμάτων στη διαδικασία βυρσοδεψίας μπορεί να πραγματοποιηθεί κάνοντας χρήση των βέλτιστων τεχνολογικών συνθηκών κατά περίπτωση. Ως εκ τούτου, η κατανάλωση νερού είναι δυνατό να μειωθεί τροποποιώντας κατάλληλα, την ταχύτητα των τυμπάνων και την αναλογία επίπλευσης ανάλογα με το φορτίο. Επιπλέον, τα λύματα μαυρίσματος μπορούν να θερμανθούν και να ανακυκλωθούν στο στάδιο της μετάδεψης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της σταθεροποίησης του χρωμίου και συνεπώς τη μειωμένη κατανάλωση του μέσω της αύξησης του pH και της θερμοκρασίας του πλωτήρα μαυρίσματος. Η μείωση της απαιτούμενης σκόνης χρωμίου μπορεί να επιτευχθεί με τον έλεγχο της αναλογίας επίπλευσης, του χρόνου στερέωσης, της θερμοκρασίας, του pH, της υψηλής κατανάλωσης του χρωμίου και του παράγοντα κάλυψης. Επιπλέον, το χρώμιο ανακτάται από τα λύματα μαυρίσματος και ανακυκλώνεται. Ο Kanagaraj και οι συνάδελφοί του ανέκτησαν χρώμιο από το χρησιμοποιημένο υγρό μαυρίσματος χρησιμοποιώντας το εξουδετερωμένο δεσικό εκχύλισμα μιμόζας. Το εκχύλισμα που έμεινε στο λουτρό μαυρίσματος χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας μετάδεψης (Kanagaraj et al., 2008).

5. Μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από βιομηχανικά λύματα των βυρσοδεψείων, όπως η προσρόφηση, η φυσική και χημική πήξη, η φωτοκαταστροφική αποικοδόμηση, η προχωρημένη οξειδωση, τα νανοσωματίδια και η βιοαποικοδόμηση. Από αυτές τις μεθόδους πιο διαδεδομένη θεωρείται η προσρόφηση εξαιτίας της ευκολίας, της αποτελεσματικότητας του κόστους και της υψηλής απόδοσης. Τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιαστεί έντονο ενδιαφέρον για τη μέθοδο απορρύπανσης των υγρών αυτών αποβλήτων με την βοήθεια νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα. Έχει διαπιστωθεί ότι διάφορα προϊόντα με βάση τον άνθρακα, όπως αυτόν τον τρόπο που προαναφέρθηκε, των νανოსωλήνων άνθρακα, του οξειδίου του γραφενίου και του μειωμένου οξειδίου του γραφενίου, χρησιμοποιούνται ως ουσίες για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν βαφές. Έτσι, χάρη στα ενδιαφέροντα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, η μεγάλη επιφάνεια, τα υδρόφιλα χαρακτηριστικά και ιδιαίτερα η οικονομική αποδοτικότητα

και η γρήγορη σύνθεση, το γραφένιο και τα σύνθετα υλικά με βάση τον άνθρακα παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον σε σχέση με άλλα προσροφητικά (Linbo Qian, 2016).

5.1 Απορρόπηση λυμάτων που παράγονται στο στάδιο της Βαφής

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η βιομηχανία μαυρίσματος αποτελείται από πολλά στάδια (προ-μαύρισμα, μαύρισμα, μετά το μαύρισμα και το φινίρισμα και βαφή) που μετατρέπουν τα ακατέργαστα δέρματα σε χρήσιμο δέρμα. Το στάδιο που παράγει τα περισσότερα απόβλητα είναι η διαδικασία βαφής, επειδή χρησιμοποιεί πολλές έγχρωμες και επικίνδυνες βαφές όπως το Basic Black 7 (BB7) και το Acid Black 210 (AB 210). Αυτές οι επικίνδυνες βαφές απορρίπτονται στο νερό, προκαλώντας σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση. Οι Israil Hossain et al (2021) σε πειραματικό έργο τους προετοίμασαν ένα χημικό σύνθετο με απλό και προσιτό τρόπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Το θεικό οξείδιο του γραφενίου-αμμωνίου (GO-AFS), δηλαδή το αποτελεσματικό προσροφητικό σύνθετο που προετίμωσαν, έχει την ικανότητα να απομακρύνει πλήρως τις ανιονικές και κατιονικές βαφές από τα λύματα βυρσοδεψίας. Το προαναφερθέν σύνθετο συντέθηκε μέσα από δύο βήματα. σύνθεση οξειδίου του γραφενίου μέσω της μεθόδου modified Hummer και, δεύτερον, αντίδραση με θεικό σίδηρο αμμωνίου. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό αυτού του μορφοποιημένου συνθέτου έγινε χρήση των μηχανημάτων SEM, XRD και TGA (Md. Israil Hossain, 2021).

Μετά από πείραμα που πραγματοποίησαν διαπιστώθηκε ότι για την βαφή BB7 η βέλτιστη τιμή pH για την προσρόφηση κυμαίνεται μεταξύ 6 έως 10 και για τη AB210 βρέθηκε 100% προσρόφηση σε όξινη κατάσταση σε pH 2 έως 4.

Η ίδια πειραματική ομάδα το 2018, σε πείραμα της που έλαβε χώρα σε ένα λουτρό βαφής της Marson Tannery Ltd., Βιομηχανική Περιοχή Savar Tannery (TIE), εφάρμοσε στα απόβλητα βυρσοδεψίας επεξεργασία με σύνθετο go-AFS με την προσθήκη 100 mL των υγρών βαφής αποβλήτων σε ένα ποτήρι και πρόσθεσε 12 mg δείγματος GO-AFS στους 25°C. Από το πείραμα αυτό διαπίστωσαν ότι η τιμή του pH των μη επεξεργασμένων λυμάτων βαφής ήταν $4,10 \pm 0,25$ ενώ μετά την επεξεργασία ήταν $6,3 \pm 0,25$. Οι τιμές BOD και COD της χρωστικής ουσίας που περιείχε λύματα ήταν $1150 \pm 3,21$ και $2500 \pm 5,80$ mg/L αντίστοιχα, γεγονός που υποδείκνυε την υψηλότερη τιμή από εκείνη των επιτρεπτών ορίων.

Οι Mella et al., μελέτησε την απόδοση της αφαίρεσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα με τις συνδεδεμένες διαδικασίες πήξης-κροκίδωσης/προσρόφησης/οινοποίησης για την και κατέληξε πως το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 61,13%. Επίσης οι Harrelkas et al., κατέληξαν

ότι μόνο το 50% δεσμεύεται από τους διαφορετικούς συνδυασμούς φυσικής χημικής διαδικασίας με το συνδυασμό πήξης/κροκίδωσης (CF) με προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα (AC).

Σε κάποιες βιομηχανίες, τα λύματα των βυρσοδεψείων που παράγονται κατά το στάδιο της βαφής υποβάλλονται σε επεξεργασία με θειικό σίδηρο (II) για να κατακρημνίζεται μεγάλη ποσότητα πρωτεϊνών και οργανικών προσμειξέων (Md. Israil Hossain, 2021).

Επιπλέον οι Shimin Zhai et al για τους ρύπους βαφής, πρότειναν μια νέα μέθοδο τροποποίησης λειτουργικής ομάδας για τον βιοχαρακτηρισμό ιλύος βυρσοδεψίας (BC). Σε αυτό το τροποποιημένο σύστημα, οι ομάδες cyano και acylamino εισήχθησαν στο BC για να βελτιώσουν την ικανότητα προσρόφησης τους και την καθολικότητα προσρόφησης για τους ρύπους βαφής. Το νέο αυτό τροποποιημένο biochar (MBC) εμφάνισε εξαιρετικές ικανότητες προσρόφησης τόσο για ανιονικές όσο και για κατιονικές βαφές και τα χρησιμοποιημένα προσροφητικά έχουν την ικανότητα να συλλεχθούν γρήγορα από υδατικό διάλυμα με μαγνήτη μετά την επιτόπια φόρτωση των σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Η στρατηγική αυτή, βελτίωσε την πρακτική δυνατότητα εφαρμογής προσρόφησης του bio-char (βιο-εξανθράκωμα) της ιλύος για τους ρύπους βαφής (Shimin Zhai, 2021).

5.2 Απορρύπανση λυμάτων που παράγονται στο στάδιο της Αποτρίχωσης

Κατά τη διαδικασία της αποτρίχωσης παράγονται ουσίες οι οποίες επίσης επιφέρουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Εκτός από τις υπόλοιπες χημικές ουσίες (Na_2S και $\text{Ca}(\text{OH})_2$), υψηλή αλατότητα και υψηλό pH, σε αυτό το στάδιο παράγονται καφέ και δύσσομα υγρά με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), σε συνολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και σε υποπροϊόντα της χημικής αντιμετώπισης των τριχών και της κερατίνης της επιδερμίδας. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναφερθεί για την επεξεργασία των ρύπων αυτών. Εκτελούνται διάφορες βιομηχανικές επεξεργασίες όπως οξείδωση σουλφιδίου, αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές θεραπείες, πήξη, κροκίδωση και καθίζηση. Η διαδικασία της οξείδωσης του καταλυτικού αέρα (MnSO_4) των σουλφιδίων και της οξίνισης-καθίζησης των πρωτεϊνών COD είναι οι κύριες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων των βυρσοδεψείων. Μια επιπλέον εναλλακτική μέθοδος είναι η μέθοδος εξουδετέρωσης του $\text{CO}_2 - \text{Zn}^{2+}$ - η οποία θεωρείται οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον. Η νέα χημική διεργασία που προτείνεται είναι μια αποτελεσματική, απλή, δαπανηρή και πολύ γρήγορη εναλλακτική επεξεργασία. Αυτή η επεξεργασία ολοκληρώνεται με κατακρήμνιση σουλφιδίων από το Zn^{2+} , ένα από τα λιγότερο

[Type here]

τοξικά βαρέα μέταλλα, στο $\text{pH} \approx 10-12$, αποφεύγοντας έτσι οποιαδήποτε εκπομπή υδρόθειου (H_2S), περαιτέρω εξουδετέρωση με CO_2 , χαμηλότερο pH .

Σε έρευνά τους οι Sabrina Tamersit et al. (2020) πρότειναν μια νέα μέθοδο επεξεργασίας των αλκαλικών λυμάτων των διεργασιών βυρσοδεψίας, με άμεση παγίδευση CO_2 , που εν μέρει έχει μετατραπεί σε στερεό CaCO_3 ως ίζημα και θα εξουδετερώσει τα υπολοιπούμενα αλκαλοειδή, τα σουλφίδια και τις πρωτεΐνες. Μετά από πειραματική διεργασία αυτής της μεθόδου, τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Μείωση των εκπομπών άνθρακα μέσω ενός άμεσου και εύκολου τρόπου δέσμευσης του CO_2 .
- Αποτελεσματική επεξεργασία των βαριά μολυσμένων λυμάτων. Μια πραγματικά καθαρή τεχνολογία που εξοικονομεί νερό και προστατεύει το περιβάλλον.
- Τα επεξεργασμένα λύματα είναι ανακυκλώσιμα.
- Το CO_2 είναι δυνατόν να κατακρημνίζει το CaCO_3 επιλεκτικά και στη συνέχεια διαφορετικές πρωτεΐνες.
- Το επεξεργασμένο νερό περιέχει διάφορα πολύτιμα και ανακτήσιμα προσδιοριζόμενα αμινοξέα κολλαγόνου.
- Ακόμη, στην περίπτωση του συνδυασμού αλάτων CO_2 – ψευδαργύρου (για ιζηματοποίηση θείου πριν από την μετατροπή σε H_2S), περισσότερο από το 80 % του θειικού άλατος έχει αφαιρεθεί καθώς το ZnS κατακρημνίζεται και θα μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί επί τόπου (Sabrina Tamersit, 2020).

Υπάρχουν διάφορες επιλογές επεξεργασίας λυμάτων που αποτελούνται από φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία λυμάτων περιλαμβάνουν αερόβια επεξεργασία, αναερόβια επεξεργασία, χημική καθίζηση, οξείδωση, ηλεκτροχημικές μεθόδους και μηχανική επεξεργασία.

Από τις παραπάνω μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας είναι η διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύος - Activated Sludge Process (ASP) και η κουβέρτα αναερόβιας ιλύος - Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB). Όμως, τόσο η μία μέθοδος θεραπείας όσο και η άλλη επιφέρουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η ASP θεωρείται ενεργοβόρος και δαπανηρή μέθοδος όσον αφορά τη λειτουργία και τη συντήρηση αλλά ο ρυθμός αποσύνθεσης των ρύπων είναι πολύ ταχύτερος στην ASP από ό,τι στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης UASB. Αντίθετα, ο UASB αντιδραστήρας μπορεί να απαιτεί περισσότερο χρόνο για αποδόμηση των λυμάτων, οδηγεί όμως σε μικρότερη παραγωγή ιλύος. Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας θεωρούνται

πολύ ευαίσθητες στη διακύμανση των ποσοστών οργανικής φόρτωσης, δηλαδή της υψηλής συγκέντρωσης COD ή TDS χαρακτηριστικά τα οποία μπορεί να προκαλέσουν διαταραχές στην ισορροπία της μικροβιακής κοινότητας και μπορούν να εμποδίσουν τη λειτουργία της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας. Ακόμη, αντιδραστήρια όπως το οξείδιο του ασβεστίου και το υδροξείδιο του ασβεστίου δύναται να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του χρωμίου, των θεικού άλατος και του COD που υπάρχουν στα λύματα των βυρσοδεψείων. Όμως, η μέθοδος χημικής καθίζησης είναι μια μέθοδος η οποία θεωρείται ικανή να απομακρύνει το χρώμιο και τα θειικά άλατα. Η ηλεκτροχημική μέθοδος είναι μία επιπλέον τεχνική που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βυρσοδεψείων με στόχο την καλύτερη ποιότητα των λυμάτων, αλλά η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα δεν είναι τόσο εύκολη διότι κρίνεται ως δαπανηρή.

Εκτός από την εφαρμογή των βιολογικών και των χημικών μεθόδων επεξεργασίας των λυμάτων, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι φυσικές μέθοδοι όπως η τεχνολογία μεμβράνης. Η τεχνική προηγμένης διαδικασίας οξείδωσης και σπηλαιώσης υπερέχει σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους και κρίνεται πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος για την αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων αυτών (Sneha Korpe, 2021).

5.3 Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης

Οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (AOP's) είναι χημικές μέθοδοι που βασίζονται στο μηχανισμό παραγωγής ριζών υδροξυλίου (OH^*), οι οποίες είναι ιδιαίτερα δραστικές και είναι σε θέση να υποβαθμίσουν τους σύνθετους οργανικούς ρύπους που υπάρχουν σε διαφορετικούς τύπους βιομηχανικών λυμάτων. Η αντίδραση του OH^* με διάφορους οργανικούς ρύπους έχει ως αποτελέσματα την παραγωγή ανόργανων ιόντων και διοξειδίου του άνθρακα. Η παραγωγή αυτών των δραστικών ριζών πραγματοποιείται με διαδικασίες, οι οποίες βασίζονται στο όζον, σε αντιδράσεις με βάση το Fenton και το photo-Fenton, ετερογενή φωτοκατάλυση και διάφορες υβριδικές τεχνολογίες.

Οι προηγμένες διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ως προεπεξεργασία όσο και ως μέθοδοι μετά την επεξεργασία σε συνδυασμό με τις άλλες συμβατικές μεθόδους, με στόχο να αποδώσουν την επιθυμητή ποιότητα των λυμάτων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης είναι:

- τα ταχύτερα ποσοστά αντίδρασης,
- τα μικρά αποτυπώματα άνθρακα,

[Type here]

- η ικανότητα επεξεργασίας σχεδόν όλης της οργανικής ύλης καθώς και πολλών βαρέων μετάλλων,
- μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απολυμαντικό,
- δεν επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον
- και τέλος η παραγωγή ιλύος είναι αμελητέα σε σύγκριση με άλλες χημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.

5.4 Οζονοποίηση OH^* και όζον

Η οζονοποίηση έχει την ικανότητα μετατροπής σύνθετων οργανικών ενώσεων σε πολύ απλούστερες ενώσεις. Για να υποβαθμιστούν οι ρύποι είτε το όζον αντιδρά άμεσα με τις σύνθετες ενώσεις είτε παράγει ρίζες υδροξυλίου που επιτρέπει περαιτέρω την αντίδραση. Η αντίδραση του όζοντος με τα λύματα ή τα ύδατα λαμβάνει χώρα με δύο διαφορετικούς τρόπους, δηλαδή την άμεση και έμμεση οδό και οδηγούν σε ποικιλία προϊόντων οξείδωσης. Τα λύματα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις έχουν την τάση να αντιδρούν με το όζον με ταχύτερο ρυθμό αντίδρασης, διότι αυτές οι ενώσεις/ουσίες φέρουν υποκαταστάτες ηλεκτρονίων όπως η υδροξυ (OH^-) ομάδα στην φαινόλη. Τα προϊόντα αυτά που σχηματίζονται λόγω της άμεσης αντίδρασης του όζοντος με τις σύνθετες οργανικές ενώσεις είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα στη φύση. Προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα απομάκρυνσης και να μειωθεί το συνολικό κόστος κεφαλαίου, το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υβριδική τεχνολογία, δηλαδή σε συνδυασμό με άλλες διαδικασίες οξείδωσης, όπως το όζον + υπεροξείδιο του υδρογόνου ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), το όζον + καταλύτης (O_3/CAT), το O_3/UV και το $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ο συνδυασμός O_3/UV μπορεί να βελτιώσει τη συνολική αφαίρεση της μεθόδου επεξεργασίας.

Σε γενικές γραμμές, η οζονοποίηση έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων σε συνδυασμό με διάφορες συμβατικές (φυσικοχημικές και βιολογικές) μεθόδους. Μετά από πείραμα διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή της οζονοποίησης μετά την πλήρη υποβάθμιση των άμεσα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων θεωρείται η καλύτερη εναλλακτική λύση σε σύγκριση με άλλες. Η παραγωγή ριζών OH^* είναι ο σημαντικός μηχανισμός που συμβάλλει στην υποβάθμιση των ρύπων που υπάρχουν σε διάφορους τύπους λυμάτων. Σε μελέτη των S V Srinivasan et al. (2009), εξετάστηκαν οι παράμετροι που καθορίζουν την αποικοδόμηση των λυμάτων βαφής και βυρσοδεψίας, δηλαδή το pH, ο ρυθμός ροής του όζοντος και η αρχική συγκέντρωση των λυμάτων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η οζονοποίηση είναι μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους AOP στην επεξεργασία των

περισσότερων από τα εξαιρετικά μολυσμένα λύματα των βυρσοδεψείων σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προ-επεξεργασίας, αλλά απαιτείται προσοχή κατά την χρήση του διότι το όζον είναι ένα εξαιρετικά τοξικό αέριο (Sneha Korpe, 2021).

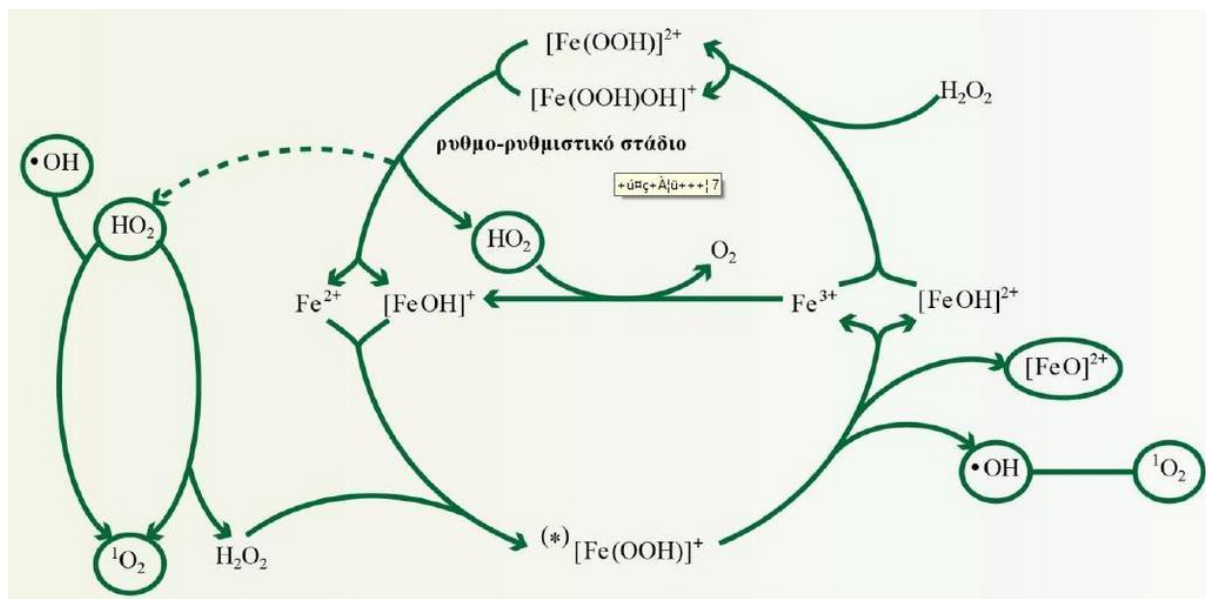
5.5 Η διαδικασία Fenton και photo-Fenton

Η επεξεργασία με τις μεθόδους Fenton και photo-Fenton χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του εξαιρετικά μολυσμένου υγρού αποβλήτου. Ο σίδηρος είναι ένα μη τοξικό στοιχείο που υπάρχει με τη μορφή ιόντων Fe^{2+} ή Fe^{3+} και το H_2O_2 είναι εύκολο να αποδομηθεί. Η διαδικασία Fenton λαμβάνει χώρα όταν οι οργανικές ουσίες που υπάρχουν στα λύματα αντιδρούν με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία σιδηρούχων θεικών. Όταν το pH μειώνεται, η καταλυτική αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου πραγματοποιείται γρηγορότερα με αποτέλεσμα να προκαλεί παραγωγή ριζών OH. Ο κύριος στόχος της μεθόδου αυτής είναι η παραγωγή εξαιρετικά δραστικής ρίζας υδροξυλίου, ώστε να δράσουν μη επιλεκτικά με τα οργανικά υποστρώματα. Σε σύγκριση με μια συμβατική μέθοδο επεξεργασίας, η διαδικασία Fenton παράγει λιγότερη ποσότητα ιλύος λόγω της εμφάνισης ταυτόχρονης οξείδωσης και πήξης στην αντίδραση. Η εμφάνιση οξείδωσης και πήξης εξαρτάται από την αναλογία $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$. Η μοριακή αναλογία $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 2$ δείχνει την κυριαρχία της χημικής κροκίδωσης. Η διαδικασία Fenton μπορεί να διακριθεί σε σιδηρικά και σιδηρούχα συστήματα ανάλογα με το στάδιο οξείδωσης του σιδήρου που προστέθηκε αρχικά ή τη σημαντική κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου που υπάρχει, σε μοριακή αναλογία $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$. Ενώ, σε μοριακή αναλογία $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 1$, η αντίδραση τείνει στη χημική οξείδωση. Ο τρόπος δράσης της διαδικασίας Fenton είναι σύνθετος και μπορεί να αλλάξει με μικρή μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης ή της ποσότητας οποιουδήποτε εξωτερικού καταλύτη που εφαρμόζεται. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων που παράγουν ρίζες υδροξυλίου ο συνδυασμός της υπερϊώδους φωτοανάλυσης με H_2O_2 και Fe^{2+} παρουσίασε σημαντική μείωση του COD σε σχετικά σύντομο χρόνο. Η άμεση φωτόλυση του H_2O_2 παράγει δύο ρίζες, αλλά η αντίδραση είναι πολύ αργή.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια σιδήρου για ετερογενή διαδικασία Fenton και Fe^{2+} για τη συμβατική διαδικασία Fenton. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα της ιλύος που σχηματίζεται κατά την ετερογενή διαδικασία Fenton ήταν σχεδόν ίση με τη συμβατική διαδικασία Fenton. Παρόμοιο είδος πειραματικών εργασιών πραγματοποιήθηκε στα συνθετικά λύματα με τη χρήση ετερογενούς διεργασίας Fenton. Σε μια μελέτη που διεξήχθη από τους Modenes et al.,

εξετάστηκε η συνδυασμένη διαδικασία Photo-Fenton και ηλεκτροπηξίας και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με τον συνδυασμό επιτεύχθηκε υψηλότερη απόδοση αφαίρεσης και ότι αυτός ο συνδυασμός είναι οικονομικότερος σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο θεραπείας. Ο συνδυασμός της διαδικασίας Fenton με μέθοδο βιολογικής επεξεργασίας μείωσε τον απαιτούμενο χρόνο από 21 ημέρες σε 72 ώρες καθώς και την απαιτούμενη ποσότητα χημικής ποσότητας που απαιτείται για την αποικοδόμησης της ίδιας ποσότητας λυμάτων. Η διαδικασία Fenton είναι αποτελεσματική σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά η εφαρμογή της πρέπει να πραγματοποιείται με κατάλληλο τρόπο διότι η ποσότητα που προστίθεται στο διάλυμα πρέπει να καταναλώνεται πλήρως και να μην παρατηρείται μετά την ολοκλήρωσή της κανένα υπόλειμμα (Sneha Korpe, 2021)

Οι παράμετροι διεργασίας που επηρεάζουν την αντίδραση Fenton και photo-Fenton είναι το pH του διαλύματος, η ποσότητα των σιδηρούχων ιόντων που παράγονται, η συγκέντρωση H_2O_2 , η αρχική συγκέντρωση των ουσιών και ο χρόνος ακτινοβολίας (Sneha Korpe, 2021) (Μαραγκάκη, 2018).



Εικόνα 3 : Οξειδωτική διεργασία κατά Fenton

5.6 Το σύστημα UV/ H_2O_2

Το σύστημα επεξεργασίας UV/ H_2O_2 παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα, όπως το ότι δεν παράγεται καθόλου ποσότητα ιλύος, η μεγάλη ποσότητα COD που αφαιρείται σε πολύ σύντομο χρόνο αντίδρασης και ο πολύ εύκολος χειρισμός της μεθόδου επεξεργασίας. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής για την αποικοδόμηση των σύνθετων ενώσεων που υπάρχουν στα λύματα των βυρσοδεψείων εξαρτάται από τους διάφορους συνεργιστικούς

μηχανισμούς οξείδωσης. Η οξείδωση των ρυπογόνων ουσιών μπορεί να συμβεί με δύο διαφορετικούς τρόπους, είτε με φωτόλυση είτε με άμεση αντίδραση με OH^* .

Ο συνδυασμού της διαδικασίας $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ είναι μια καλύτερη εναλλακτική λύση από τη διαδικασία Fenton διότι έτσι μπορεί να αποφευχθεί ο σχηματισμός ιλύος, όμως, η διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος προ-επεξεργασίας των λυμάτων προκειμένου να αυξηθεί η βιο-αποικοδομησιμότητα των ρύπων.

Στα δύο συστήματα, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ και Fenton, η υπεριώδης ακτινοβολία και το Fe^{2+} χρησιμοποιούνται ως πρόσθετες πηγές παραγωγής ριζών OH^* που έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης. Το σύστημα $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ είναι ένα από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης που εφαρμόζονται για την επεξεργασία επικίνδυνων ρύπων που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψείων και θεωρείται η πιο γρήγορη επεξεργασία όμως, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει πιθανότητα υποβάθμισης της απόδοσης του λαμπτήρα και η παρουσία θολότητας και χρώματος μπορεί να επηρεάσει τη μείωση της απόδοσης αυτής της μεθόδου επεξεργασίας. Η επιλογή του λαμπτήρα είναι η βασική παράμετρος σχεδιασμού για το σύστημα $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Ο λαμπτήρας μέσης πίεσης – υπεριώδους ακτινοβολίας (MP-UV) και ο λαμπτήρας υπεριώδους πίεσης χαμηλής πίεσης (LP-UV) είναι οι δύο τύποι λαμπτήρων που χρησιμοποιούνται για το σύστημα $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Sneha Korpe, 2021).

5.7 Η φωτοκατάλυση TiO_2 (TiO_2/UV)

Ως φωτοκατάλυση μπορεί να οριστεί η σύνθεση φωτο-χημείας και κατάλυσης που οδηγεί σε χημική μετατροπή. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας που επιτρέπει περαιτέρω τη μεταφορά των ηλεκτρονίων. Η παραγωγή φόρτισης, δηλαδή ζευγών οπών ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα όταν η ενέργεια ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιείται από την ενέργεια φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος ζωνών TiO_2 ($h\nu \geq 3.20 \text{ eV}$ σε $\lambda \leq 380 \text{ nm}$). Οι φορείς φόρτισης συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα μόρια που προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 . Η αποικοδόμηση των ρύπων που προσροφώνται στην επιφάνεια TiO_2 πραγματοποιείται λόγω της αντίδρασής τους με το OH^* που παράγεται σε ζώνες αγωγιμότητας. Η ποσότητα του παραγόμενου H_2O_2 εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας. Η αντίδραση των οπών που υπάρχουν στη ζώνη θέσης του μορίου TiO_2 με H_2O σχηματίζει είτε ρίζες H_2O_2 είτε ρίζες υδροξυλίου. Μόλις σχηματιστεί το H_2O_2 , έχει την ικανότητα να διαχωρίζεται και να παράγει OH^* παρουσία ακτίνων UV. Επιπλέον, η αντίδραση μεταξύ της

οπής και ενός ιόντος υδροξειδίου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αντιδραστικού OH^* . Η εφαρμογή του TiO_2 σε συνδυασμό με ακτινοβολία UV και H_2O_2 έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση υψηλότερων ποσοστών COD. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση TiO_2 είναι το pH, η ένταση του φωτός, το είδος του υποστρώματος, η αρχική συγκέντρωση επιρροής, καθώς και η φόρτωση TiO_2 (Sneha Korpe, 2021).

5.8 Η τεχνική σπηλαίωσης

Η τεχνική της σπηλαίωσης είναι μία μέθοδος που κατατάσσεται και αυτή στην κατηγορία των προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης που βασίζονται σε φυσικό φαινόμενο σχηματισμού, ανάπτυξης και επακόλουθης κατάρρευσης των κοιλοτήτων που συμβαίνουν σε εξαιρετικά μικρό χρονικό διάστημα και απελευθερώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας σε μια πολύ μικρή περιοχή που παράγει συνθήκες τοπικών θερμών κηλίδων (θερμοκρασία = 1000-15.000 K και πιέσεις = 500-5000 bar). Ως αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας επεξεργασίας των λυμάτων είναι η παραγωγή εξαιρετικά δραστικών ελεύθερων ριζών, η απελευθέρωση μεγάλης ποσότητας ενέργειας και η δημιουργία έντονων αναταράξεων στο υγρό. Η μέθοδος διακρίνεται στους εξής τέσσερις τρόπους:

- ακουστική σπηλαίωση,
- υδροδυναμική σπηλαίωση (HC),
- οπτική σπηλαίωση και
- σπηλαίωση σωματιδίων.

Μεταξύ των τεσσάρων τύπων σπηλαίωσης, η ακουστική και υδροδυναμική σπηλαίωση έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικές τεχνικές κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Αν και η διεκπεραίωση της μεθόδου HC είναι πιο εφικτή σε σύγκριση με τη μέθοδο ακουστικής σπηλαίωσης.

5.8.1 Ακουστική σπηλαίωση/ υπερήχους

Στην περίπτωση της ακουστικής σπηλαίωσης, η διαδικασία εξαρτάται από τις χημικές αλλαγές που προκαλούνται από τον ήχο, ιδιαίτερα τον υπέρηχο, με ένα εύρος που κυμαίνεται από 16 kHz έως 2 MHz δημιουργώντας έτσι διακύμανση πίεσης στο υγρό. Όταν ένα κύμα υπερήχων διαδίδεται μέσω ενός υγρού μέσου δημιουργεί διαδοχικούς κύκλους συμπίεσης. Οι κύκλοι αυτοί είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή κοιλοτήτων, την ανάπτυξη και την επακόλουθη κατακρήμνιση διασκορπίζοντας υψηλή ποσότητα ενέργειας και παράγοντας ελεύθερες ρίζες. Αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τα φαινόμενα κατάρρευσης κοιλότητας για την

επεξεργασία νερού και λυμάτων στις μελέτες τους. Οι Korpe et al. (2021), έχουν μελετήσει την επίδραση του pH, της συγκέντρωσης H_2O_2 και του χρόνου αντίδρασης στην αποικοδόμηση δειγμάτων λυμάτων βυρσοδεψίας με χρήση H_2O_2/US και H_2O_2/HC . Στις US δοκιμές οι κοιλότητες δημιουργήθηκαν λόγω των κυμάτων υψηλής συχνότητας που παράγονται από τον καθετήρα, ενώ, στο HC, η χρήση πλάκας στόμιο έγινε για την παραγωγή των κοιλοτήτων μέσα στο δείγμα λυμάτων. Η προσθήκη H_2O_2 έγινε για να ωφεληθεί ο σχηματισμός OH^* με αποτέλεσμα την τελική αποικοδόμηση. Σε έρευνα που έγινε κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η οξείδωση των ρύπων που υπάρχουν στα δείγματα που χρησιμοποιούν σε συνδυασμό με το Fenton και το H_2O_2 είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης COD (Sneha Korpe, 2021).

5.8.2 Υπερήχων ανιχνευτής.

Τα υπερηχητικά κέρατα είναι συνήθως οι κάθετοι μορφοτροπείς που βυθίζονται σε ένα μέσο. Αυτά τα κέρατα παράγουν υπερηχητικά κύματα σε ένα μέσο που δημιουργεί κύκλους υψηλής και χαμηλής πίεσης. Όταν ο υπέρηχος ταξιδεύει στο μέσο, σε κύκλο χαμηλής πίεσης δημιουργούνται οι κοιλότητες, ενώ, όταν αυτές οι κοιλότητες εισέρχονται σε ζώνες υψηλής πίεσης, ο κύκλος υψηλής πίεσης τείνει να καταρρεύσει απελευθερώνοντας υψηλή ποσότητα ενέργειας.

5.8.3 Υδροδυναμική σπηλαίωση (HC)

Στην περίπτωση του HC, οι κοιλότητες παράγονται σε ρέον υγρό προκαλώντας γεωμετρικές διακυμάνσεις. Ο αντιδραστήρας HC λειτουργεί με βάση την αρχή Bernoulli, όπου το υγρό επιτρέπεται να περάσει από ένα στόμιο. Οι κοιλότητες σχηματίζονται όταν η τοπική πίεση του μέσου πέφτει κάτω από την πίεση ατμού λόγω ξαφνικής συστολής και διαστολής στη ροή του υγρού. Αυτές οι κοιλότητες τείνουν να εκρήγνυνται με έντονη ενέργεια ενώ εισέρχονται σε μεγαλύτερη περιοχή ροής ή σε ζώνες υψηλής πίεσης, δηλαδή ξαφνική επέκταση ανάκτησης της πίεσης. Ο συνδυασμός HC με τις διαδικασίες οξείδωσης μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα σε διάφορους κλάδους, με σκοπό να ξεπεραστούν διάφορα μειονεκτήματα των AOP και να ενταθεί η διαδικασία υποβάθμισης των ρύπων που υπάρχουν στα λύματα. Ο κύριος κινητήριο μηχανισμός για την υποβάθμιση των ρύπων είναι η παραγωγή ριζών OH^* από το σχηματισμό και την επακόλουθη κατάρρευση των κοιλοτήτων. Έτσι, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση αφαίρεσης μέσω των μεθόδων AOP μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια πρόσθετη πηγή σε συνδυασμό με HC για την παραγωγή πρόσθετης ποσότητας OH^* . Η μέθοδος HC έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προεπεξεργασίας για

την επεξεργασία των λυμάτων πριν υποβληθούν σε αναερόβια μέθοδο χώνευσης και είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη αφαίρεση COD και παραγωγή βιοαερίου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το HC είχε ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αποσύνθεση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα μόρια τα οποία θα μπορούσαν επεξεργαστούν περαιτέρω με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης.

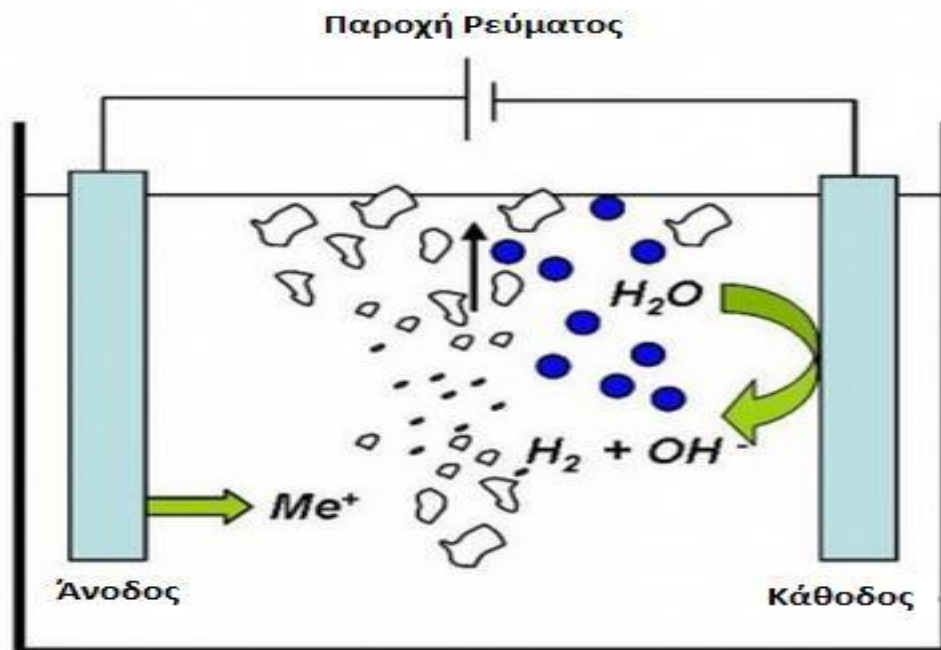
5.9 Πήξη και κροκίδωση

Η πήξη/κροκίδωση (CF) κατά τη διαδικασία της βυρσοδεψίας έχει μελετηθεί με την χρήση ανόργανων πτητικών, όπως θειικό αργίλιο (AlSO_4), σιδηρικό χλωριούχο (FeCl_3), θειικό σίδηρο (FeSO_4) για τη μείωση του οργανικού φορτίου (COD) και των αιωρούμενων στερεών (SS), καθώς και για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών, π.χ. χρωμίου πριν από τη βιολογική επεξεργασία. Κάθε πτητική ουσία λειτουργεί διαφορετικά σε ένα συγκεκριμένο pH. Η έκταση του εύρους του pH επηρεάζεται από τον τύπο και τη δοσολογία της ουσίας που χρησιμοποιείται καθώς και από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων. Σε έρευνά τους οι Song et al. (2004) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι απομακρύνθηκε ένα εύρος 30-37% του συνολικού COD, 74-99% του χρωμίου και 38-46% των TSS χρησιμοποιώντας 800 mgL^{-1} στύψης σε pH 7,5 για προεγκεκριμένα λύματα βυρσοδεψίας που περιέχουν 260 mgL^{-1} SS, $16,8 \text{ mgL}^{-1}$ του χρωμίου, 3300 mgL^{-1} COD σε pH 9,2. Αποδείχθηκε ότι το FeCl_3 επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα από τη στύψη. Για καλύτερα αποτελέσματα κατά την διαδικασία της πήξης καθώς και για την ελαχιστοποίηση των προσμείξεων στα λύματα, έχουν αναπτυχθεί νέοι τύποι, όπως το πολυχλωριούχο αργίλιο (PAC), το πυριτικό πολυαλουμινίου (PASiC) και το πολυχλωριούχο σιδηρικό αργίλιο (PAFC). Οι Lofrano et al. (2006) μετά από μια σειρά πειραματικών δοκιμών σε δείγματα ακατέργαστων λυμάτων που ελήφθησαν από τα λύματα της λεκάνης εξισορρόπησης της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων σε μια μεγάλη περιοχή βυρσοδεψίας στη Νότια Ιταλία, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως σε βέλτιστες συνθήκες με pH 8,5 και 900 mgL^{-1} του PAFC με ρυθμισμένο το pH με χρήση Ca(OH)_2 είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή απομάκρυνση του COD (>75%) και TSS (>95%) (Giusy Lofrano, 2013).

5.10 Ηλεκτροκροκίδωση (EC)

Εν έτη 2021, οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας έχουν εξελιχθεί σημαντικά, ώστε όχι μόνο είναι συγκρίσιμες με άλλες τεχνολογίες από την άποψη του κόστους, αλλά είναι και αποδοτικότερες. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες εξετάστηκαν σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, συγκεκριμένα για την επεξεργασία νερού /υγρών λυμάτων. Μία από αυτές τις διαδικασίες είναι

η ηλεκτροκροκίδωση (EC), η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων της, δηλαδή θεωρείται απλή, αξιόπιστη και οικονομικά αποδοτική μέθοδος. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη διάλυση του μετάλλου από την άνοδο με ταυτόχρονο σχηματισμό ιόντων υδροξυλίου και την παραγωγή αερίου υδρογόνου στην κάθοδο, η οποία μπορεί να ανακτηθεί για χρήση ως πηγή ενέργειας. Υπάρχουν πλεονεκτήματα της EC όπως η τεχνολογία παραγωγής χαμηλής ιλύος και οι νιφάδες EC είναι σχετικά μεγάλου μεγέθους, περιέχουν λιγότερο δεσμευμένο νερό και είναι πιο σταθερές, επιδέχοντας διήθηση. Η επιλογή των κατάλληλων υλικών EC είναι μεταξύ πολύ κοινών υλικών, όπως το αλουμίνιο και ο σίδηρος. Θεωρούνται φθηνά, άμεσα διαθέσιμα και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά. Η EC χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των λυμάτων ελαιολιβεύου, της επένδυσης μετάλλων, των οικείων, του βυρσοδεψείου, της επεξεργασίας τριαντάφυλλων, της κλωστοϋφαντουργίας, κ.λπ. (Abdalhadi Deghles, 2016).



Εικόνα 4 : Απομάκρυνση και ανάκτηση χρωμίου από υγρά απόβλητα

5.11 Αερόβιες διεργασίες

Οι βιολογικές διεργασίες συνήθως προτιμώνται για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων για τη μείωση της οργανικής περιεκτικότητας εξαιτίας του χαμηλού κόστους της διαδικασίας σε σχέση με την χημική οξείδωση. Όμως, σύμφωνα με τους Stasinakis et al. (2002), η υψηλή συγκέντρωση των τανινών και άλλων ανεπαρκώς βιοαποικοδομήσιμων

ενώσεων και μετάλλων μπορεί να εμποδίσει τη βιολογική επεξεργασία. Επιπλέον οι Farabegoli et al. (2004) επεσήμαναν ότι η συγκέντρωση χρωμίου είχε μικρότερη επίδραση στα βακτήρια απονιτροποίησης από ό, τι στα βακτήρια νιτροποίησης και ότι ένας τυπικός αντιδραστήρας παρτίδας αλληλουχίας (SBR) είναι πιο ικανός να εκτελεί βιολογικές διεργασίες όπως η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση παρουσία ανασταλτικών ουσιών. Μελετήθηκαν από τους Murat et al., (2006) οι επιδόσεις του SBR για την απονιτροποίηση αζώτου στα λύματα βυρσοδεψίας με ευρύ φάσμα θερμοκρασίας (7 έως 30 °C) και η πλήρης νιτροποίηση και απονιτροποίηση διατηρήθηκε με προσαρμογή της ηλικίας της ιλύος για κάθε εύρος θερμοκρασίας. Η τεχνολογία SBR χαρακτηρίστηκε ως αξιόπιστη επεξεργασία για τα λύματα βυρσοδεψίας εξαιτίας της ευελιξίας της λειτουργίας της. Οι Song and Burns (2005) περιέγραψαν την αποικοδόμηση όλων των συστατικών του προϊόντος συμπύκνωσης του 2-ναφθαλενολφονικού οξέος και της φορμαλδεΰδης (CNSF), με την βοήθεια του μύκητα *Cunninghamella polymorpha* και πρότειναν ένα συνδυασμό *C. polymorpha* και *Arthrobacter* sp. 2 AC ή *Comamonas* sp. 4BC για την επεξεργασία λυμάτων βυρσοδεψίας. Οι συμβατικές καλλιέργειες δεν μπορούσαν να αντιμετωπίσουν σε ικανοποιητικό βαθμό τα αλατούχα λύματα που εμφάνιζαν τιμές άνω του 3-5% (w/v) και τις μεταβολές στη συγκέντρωση άλατος με αποτέλεσμα να προκαλούνται σημαντικές αστοχίες στην απόδοση του συστήματος. Ακόμη οι επιπτώσεις της θερμοκρασίας στην διαδικασία της απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα και αζώτου είχαν μελετηθεί από τους Görgün et al. το 2007 για μια βιομηχανική μονάδα ενεργής ιλύος πλήρους κλίμακας που επεξεργάζεται τα λύματα μαυρίσματος δέρματος. Παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές είχαν μικρή επίδραση στην απόδοση αφαίρεσης COD (4-5%) ενώ η ολική απομάκρυνση αζώτου επηρεάστηκε ιδιαίτερα.

5.12 Αποκατάσταση μέσω αναερόβιων διεργασιών

Ένας ακόμη πολύ διαδεδομένος τρόπος απομάκρυνσης τοξικών ενώσεων που υπάρχουν στα βιομηχανικά λύματα είναι με αναερόβιες διεργασίες. Οι τοξικές ενώσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια των διαφόρων παραγωγικών σταδίων της βυρσοδεψίας μπορούν να ταξινομηθούν σε ανόργανες και οργανικές. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι είναι ο βασικός παράγοντας στη διαδικασία αναερόβιας αποικοδόμησης, μπορούν να υποβαθμίσουν αποτελεσματικά την πλειοψηφία των τοξικών ενώσεων για την ανάπτυξη των κυττάρων μέσω διαφόρων μεταβολικών οδών. Η αναερόβια επεξεργασία τοξικών ενώσεων στα λύματα έχει γίνει μια βιώσιμη τεχνολογία λόγω της ταχείας ανάπτυξης βιοαντιδραστήρα υψηλού ποσοστού, όπως κουβέρτα αναερόβιας ιλύος, διογκωμένη κοκκώδης ιλύς και αναερόβιοι

αντιδραστήρες. Ο συνδυασμός των διαδικασιών μπορεί να προσφέρει πιο αποτελεσματικές και οικονομικά εφικτές διαδικασίες για τη μείωση των τοξικών ενώσεων.

Πρόσφατα αυξήθηκε το ενδιαφέρον σχετικά με την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων βυρσοδεψίας λόγω των διαφόρων μειονεκτημάτων της εφαρμογής του:

- η εφαρμογή επαρκούς τεχνολογίας για την εκρόφιση και επεξεργασία H_2S απαιτείται λόγω της παραγωγής σουλφιδίου ως αποτέλεσμα της μείωσης του θειικού άλατος που συμβαίνει ελλείψει εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων όπως το οξυγόνο και τα νιτρικά άλατα.
- το συστατικό υψηλής πρωτεΐνης επηρεάζει την επιλογή βιομάζας και η αργή κινητική της υδρόλυσης αναστέλλει το σχηματισμό κοκκώδους ιλύος.

Σύμφωνα με τους Lefebvre et al., (2006) η αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων βυρσοδεψίας πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση αναερόβιων φίλτρων (AF) που αποτελούνται τόσο από αναερόβια φίλτρα ροής (UAF) όσο και από αναερόβια φίλτρα κατά τη διάρκεια της ροής (DAF) και αντιδραστήρες κουβέρτας ιλύος upflow (UASB) και ελάχιστα πειράματα αναφέρονται σε διογκωμένο κοκκώδες κρεβάτι ιλύος (EGSB) (X.Shik., 2021) και σε αναερόβιο αντιδραστήρα. Οι κύβοι αφρού πολυουρεθάνης και οι δακτύλιοι πολυπροπυλενίου χρησιμοποιούνται κυρίως ως υλικά πλήρωσης αναερόβιων φίλτρων (R. A. Daryapurkar, 2001).

5.13 Επεξεργασία ύδατος που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση

Η διαδικασία που αφορά την παραγωγή πόσιμου νερού χρησιμοποιεί τεχνολογία μεμβράνης και αντιμετωπίζει το 50% της ροής του νερού με προεπεξεργασία μέσω μικρο-πήξης και υπερδιήθησης (UF). Το νερό αναμειγνύεται εκ νέου πριν αναμιχθεί με νερό από τη συμβατική επεξεργασία και σταλεί στα στάδια μετά τη χλωρίωση. Αυτή η μέθοδος, δηλαδή η γραμμή επεξεργασίας μεμβράνης γίνεται μετά τη διήθηση του κρεβατιού άμμου όπου η ροή χωρίζεται και το 50% αντιμετωπίζεται μέσω αυτής της διαδικασίας. Το 50% θα υποβληθεί σε οξονοποίηση και κοκκώδη διήθηση ενεργού άνθρακα (GAC) όπως και πριν. Σύμφωνα με τους Ramón López-Roldán et al. (2016), το 1,1,2-τριχλωροαιθάνιο συμβάλλει στον γενικό πρόσθετο κίνδυνο. Μετά το 2009 διαπιστώθηκε ραγδαία μείωση του κινδύνου. Η βελτίωση αυτή συνδέεται με την εφαρμογή του θεραπευτικού βήματος RO, όπου εκτιμάται να παρουσιαστεί μείωση των συγκεντρώσεων των πρόδρομων ουσιών DBP (βρωμιούχο, ιώδιο και διαλυμένη οργανική ύλη), μαζί με μείωση της συγκέντρωσης DBP που σχηματίζεται στο

βήμα χλωρίωσης πριν από το στάδιο της πήξης. Βασική μέθοδος για το πόσιμο νερό αποτελεί ο προσδιορισμός της μεθοδολογίας δείκτη κινδύνου. Η μεθοδολογία αυτή εμφανίζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του προσδιορισμού σχετίζεται με το ότι βασίζονται σε τρεις αποδεκτές προσεγγίσεις για την αξιολόγηση των κινδύνων για την υγεία, διαφοροποιώντας τον συστημικό και τον καρκινογόνο κίνδυνο. Αυτοί οι δείκτες εξετάζουν όλες τις μετρούμενες παραμέτρους, ακόμη και αν οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες από το επιτρεπτό όριο. Τα αποτελέσματα μπορούν να μελετώνται ξανά εφόσον ανιχνεύονται νέες ουσίες και νέες τιμές τοξικότητας. Αλλά καθώς αυτοί οι παγκόσμιοι δείκτες περιλαμβάνουν μεμονωμένες τιμές συγκεκριμένων ρυπαντών, οι τελικές τιμές κινδύνου αυξάνονται καθώς μετρούνται οι νέοι δείκτες, ακόμη και αν τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι κάτω από το όριο του ποσοτικού προσδιορισμού. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, κρίνεται απαραίτητο να τεθούν νέοι παράμετροι, ώστε οι ουσίες που παρουσιάζουν τιμές υψηλού κινδύνου όταν οι συγκεντρώσεις είναι κάτω από τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού να μην υπερεκτιμούν τους παγκόσμιους κινδύνους για την υγεία (Ramón López-Roldán, 2016).

5.14 Οι υγρότοποι και οι λίμνες

Οι Tadesse et al. (2004) ανέφεραν την επίδραση του pH, της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου σε ένα προηγμένο ολοκληρωμένο σύστημα λιμνών λυμάτων (AIWPSs) πιλοτικής κλίμακας που επεξεργάζεται τα λύματα βυρσοδεψίας. Σύμφωνα με τις μελέτες τους, ένας συνδυασμός προηγμένης λίμνης (AFP), δευτερεύουσας λίμνης (SFP) και λίμνης ωρίμανσης (MP) όλες τοποθετημένες σε σειρά, πριν από την απλή προεπεξεργασία μπορούν να αντιμετωπίσουν επαρκώς τα ακατέργαστα υγρά λύματα βυρσοδεψείων. Οι κατασκευασμένοι υγρότοποι (CWs) μπορούν να θεωρηθούν μια ενδιαφέρουσα τεχνική επεξεργασίας των λυμάτων βυρσοδεψίας. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την επιλογή φυτικών ειδών ανεκτικών σε αυτά τα ιδιόμορφα λύματα, συνδυάζοντάς τα με κατάλληλα υποστηρικτικά μέσα ή υπόστρωμα για την προσέγγιση της βακτηριακής δυναμικής. Η επιλογή των φυτών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα CWs, διότι πρέπει να μπορούν να επιβιώσουν από τις πιθανές τοξικές επιπτώσεις των λυμάτων και τη μεταβλητότητά τους. Οι δυνατότητες των CWs για τη φυτοενέργεια του χρωμίου (10 και 20 mgCr_{dm}⁻³) από τα πρωτογενή επεξεργασμένα λύματα βυρσοδεψίας δέρματος από τα *Penisetum purpureum*, *Brachiaria decumbens* και *Phragmites australis* διερευνήθηκαν από τους Mant et al. το 2004. Οι Calheiros et al. (2008) εξέτασε τη χρήση των *Canna indica*, *Typha latifolia*, *P. Australis*, *Stenotaphrum*

secundatum και *Iris pseudacorus* σε CWs που παραλαμβάνουν λύματα από μονάδα παραγωγής βυρσοδεψίας, με δύο διαφορετικούς ρυθμούς υδραυλικής φόρτωσης, 3 και 6 cm d⁻¹. Τα *P. australis* και *T. Latifolia* ήταν τα μοναδικά φυτά που κατάφεραν να εγκατασταθούν με επιτυχία. Επίσης, δοκίμασαν το *Arundo donax* και το *Sarcocornia fruticosa* σε δύο σειρές οριζόντιων υγροτόπων CWs ροής που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία των λυμάτων του συστήματος βιολογικής επεξεργασίας σε μια περιοχή βυρσοδεψίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, υψηλή απόδοση στην αφαίρεση του COD (51 και 80%) και BOD5 (53 και 90%) για είσοδο COD: 68-425 mgL⁻¹ και για είσοδο BOD5: 16-220 mgL⁻¹ θα μπορούσε να παρατηρηθεί (Giusy Lofrano, 2013).

5.15 Αποκατάσταση με χρήση φυτών.

Εξαιτίας της συνεχούς βιομηχανικής επέκτασης και ανάπτυξης, η ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα έχει γίνει ευρέως διαδεδομένη και αναζητούνται περιβαλλοντικές και υγειονομικές θεραπείες στις βιώσιμες κατοικίες. Τα βαρέα μέταλλα έχουν εισχωρήσει σε κάθε φυσικό πόρο και έχουν οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα υγείας για τα ζώα και τον άνθρωπο. Για τον λόγο αυτό, θεωρείται επιτακτική ανάγκη να αναζητηθούν αποτελεσματικές, κερδοφόρες και οικολογικά βιώσιμες μέθοδοι για τη διαχείριση βαρέων μετάλλων που απελευθερώνονται σε περιβάλλοντα (νερό, αέρας και έδαφος). Η χημική επεξεργασία των βαρέων μετάλλων είναι αποτελεσματική, αλλά παράγονται προϊόντα που οδηγούν σε δευτερογενή απόβλητα και αυτές οι μέθοδοι είναι δαπανηρές για την εκτέλεση. Έτσι, οι πρόσφατες εξελίξεις στη βιοαποκατάσταση βαρέων μετάλλων έχουν προωθήσει την επεξεργασία βαρέων μετάλλων με βάση τις εγκαταστάσεις και τις μικροβιακές κοινότητες, διότι παρουσιάζουν εύκολους και φιλικούς προς το περιβάλλον τρόπους αποκατάστασης των ρυπασμένων περιοχών. Οι μηχανισμοί βιοαποκατάστασης περιλαμβάνουν την προσρόφηση, τη μείωση ή την εξάλειψη των προσμείξεων από το περιβάλλον με την βοήθεια μικροοργανισμών και φυτών. Η βιοαποκατάσταση περιλαμβάνει την εφαρμογή γενετικά τροποποιημένων μικροβίων με αυξημένη αποτελεσματικότητα για τον έλεγχο των τοξικών επιπτώσεων των βαρέων μετάλλων σε μια πληγείσα περιοχή.

Τα υδροχαρή φυτά λοιπόν, τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για μια πληθώρα πειραμάτων χάρη στην ικανότητά τους να συμβάλλουν στην εξυγίανση των ρυπασμένων υδάτων αλλά και λόγω οικονομικής άποψης μιας και παράγεται ικανοποιητική ποσότητα βιομάζας η οποία είναι αξιοποιήσιμη. Διάφοροι τύποι συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας, όπως η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση, η αντίστροφη όσμωση και η ηλεκτροχημική

επεξεργασία κ.λπ., χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Όμως εξαιτίας της υψηλής ενεργειακής απαίτησης, των εκπομπών άνθρακα, της υπερβολικής απόρριψης ιλύος και του υψηλού κόστους συντήρησης αποτελούν σοβαρή απειλή για αυτές τις μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων, για τον λόγο αυτό απαιτούνται φιλικές προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους τεχνικές αποκατάστασης. Η τεχνική αποκατάστασης είναι ένας κλάδος της βιοαποκατάστασης που χρησιμοποιεί τις δυνατότητες των φυτικών ριζών για την απορρόφηση θρεπτικών ουσιών από τα λύματα. Τα φυτικά είδη που επιλέγονται για φυτοαποκατάσταση έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύουν συγκεκριμένο ή ευρύ φάσμα ρύπων σε διάφορα μέρη του φυτού. Η τεχνική φυτοεξυγίανσης εδάφους και ύδατος είναι πιο αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική από τις συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας.

Μέχρι στιγμής, περισσότερα από 30 υδρόβια φυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτόν τον σκοπό. Η χρήση υδροχαρών φυτών στη φυτοαποκατάσταση των λυμάτων είναι επωφελής επειδή έχουν τεράστια ικανότητα απορρόφησης και υποβάθμισης των ρύπων (νιτρικά άλατα, φωσφορικά άλατα, βαρέα μέταλλα κ.λπ.) από τα λύματα και έτσι, βελτιώνεται η ποιότητα των λυμάτων πριν από την απόρριψη σε φυσικούς πόρους. Οι τεχνικές φυτοαποκατάστασης δύναται να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση θρεπτικών ουσιών όπως νιτρικά άλατα και φωσφορικά άλατα από λύματα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή λιπασμάτων. Μεταξύ των υδρόβιων φυτών, τα στρώματα *Salvinia molesta* και *Pistia* έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξεργασία γεωργικών, οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων. Τα Υδροχαρή φυτά είναι απαραίτητα στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, επειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φυτοδιαμεσολάβηση μέσω της διήθησης, της φυτομεταφοράς, της φυτοαποικοδόμησης ή των τεχνικών φυτομετατροπής. Η απομάκρυνση των ρύπων από το νερό εξαρτάται από τη διάρκεια της έκθεσης, τους περιβαλλοντικούς παράγοντες (pH, θερμοκρασία) και τα χαρακτηριστικά των φυτών (είδη, ριζικό σύστημα κ.λπ.) που καλλιεργούνται. Τα υδροχαρή φυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί για διαδικασίες αποκατάστασης υδάτων είναι τα εξής: *Pistia stratiotes*, *Salvinia molesta*, *Lemna* spp., *Azolla pinnata*, *Landoltia punctata*, *Spirodela polyrhiza*, *Marsilea mutica*, *Eichhornia crassipes*, και *Riccia fluitans*, *Hygrophilla corymbosa*, *Najas marina*, *Ruppia maritima*, *Hydrilla verticillata*, *Egeria densa*, *Vallisneria americana* και *Myriophyllum aquaticum*, *Distichlis spicata*, *Cyperus* spp., *Imperata cylindrical*, *Iris virginica*, *Nuphar lutea*, *Justicia americana*, *Diodia virginiana*, *Nymphaea* spp., *Typha* spp., *Phragmites australis* και *Hydrochloa caroliniensis*.

Τα υδροχαρή φυτά έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν θρεπτικά συστατικά και έτσι συμβάλλουν στη διαχείριση του ευτροφισμού σε λίμνες και κατασκευασμένους

υγροβιότοπους. Το άζωτο είναι κυρίως υπεύθυνο για τον ευτροφισμό και στα περισσότερα οικοσυστήματα γλυκών υδάτων θεωρείται ο περιοριστικός παράγοντας της ανάπτυξης γι αυτό και είναι πρωταρχικός στόχος ελέγχου για την αποκατάσταση των περιβαλλόντων γλυκού νερού. Σε πολλά υδάτινα οικοσυστήματα, η υψηλή ποσότητα φωσφόρου συχνά οδηγεί σε κυανοβακτηριακή άνθιση προκαλώντας οικολογική ανισορροπία και έναν αριθμό περιβαλλοντικών προκλήσεων. Έτσι, η επιλογή κατάλληλων υδρόβιων φυτικών ειδών μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την απομάκρυνση των περιττών θρεπτικών ουσιών, όπως τα βυθισμένα μακροφύκη έχουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης φωσφόρου (P) και θεωρούνται σημαντικά στην αποκατάσταση του οικοσυστήματος γλυκών υδάτων.

Ωστόσο, τα υδρόβια φυτά διαφέρουν ως προς την ικανότητά τους να αφομοιώνουν τα θρεπτικά συστατικά των λυμάτων και στην προτίμησή τους για πρόσληψη θρεπτικών ουσιών .

5.15.1 *Salvinia molesta*

Το φυτό *Salvinia molesta* έχει την ικανότητα να απορροφά υψηλή θρεπτική ποσότητα περίπου 8 mg N/g ξηρού φυτικού ιστού την ημέρα. Το *S. molesta* απορροφά τοξικά βαρέα μέταλλα από λύματα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το αρσενικό. Αξιολογήθηκε το *S. molesta* για την αποτελεσματικότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των υφαντικών λυμάτων και κρίθηκε ότι συμβάλλει στην εξυγίανση των λυμάτων.



Εικόνα 5: Τοπικό φυτό *Salvinia molesta*

5.15.2 *Pistia stratiotes*

Τα *Pistia stratiotes* ή το μαρούλι νερού είναι ένα χωροκατακτητικό είδος που θεωρείται ως ένα από τα πιο παραγωγικά ελεύθερα πλωτά μακροφύκη παγκοσμίως. Βιώνει ταχεία ανάπτυξη του μολυσμένου νερού που χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά. Ανήκει στην οικογένεια *Agaceae* και ένα πολυετές αειθαλές φυτό που δημιουργεί μεγάλες πλωτές αποικίες, οι οποίες μπορεί να είναι καταστροφικές αν αφεθούν άναρχες. Το όνομα του γένους είναι από την ελληνική λέξη Πιστός, που σημαίνει νερό, και αναφέρεται στο υδάτινο χαρακτηριστικό των φυτών.

Σε έρευνα που έγινε αναλύθηκαν διάφορα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως το βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το COD, η ολική σκληρότητα, η ολική αλκαλικότητα, τα χλωρίδια, ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, τα νιτρικά άλατα και η φωσφορική συγκέντρωση των δειγμάτων λυμάτων και επιβεβαίωσαν τη δυνατότητα των φυτών *P. stratiotes* στην απομάκρυνση της περίσσειας θρεπτικών ουσιών των λυμάτων.

Οι Li et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φυτά που ανήκουν στις οικογένειες *Gramineae*, *Pontederiaceae*, *Ceratophyllaceae*, *Typhaceae* και *Haloragaceae* αντιδρούν θετικά στην απορρόφηση βαρέων μετάλλων. Οι Wang et al. ανέφεραν πως οι διαδικασίες που στηρίζονται στη χρήση των υδροχαρών φυτών πετυχαίνουν ταυτόχρονη απομάκρυνση N και P, παραγωγής O_2 , απομόνωσης του CO_2 , μείωσης των μεταλλικών ιόντων αλλά και ταυτόχρονη παραγωγή ενώσεων προστιθέμενης αξίας από τη συλλεγόμενη βιομάζα (Hauwa M. Mustafa, 2021).

5.15.3 *Vetiveria zizanioides*

V. zizanioides είναι μια μακρά ριζωμένη μακροφύκη, θα μπορούσε να συνθέσει πρόσθετη ποσότητα χλωροφύλλης και καροτενοειδή για την ολοκλήρωση της ενεργειακής απαίτησης και μεταβολικές δραστηριότητες κατά τη διάρκεια της φυτοϋγειονομικής αποκατάστασης. Τα πλωτά στελέχη των *V. zizanioides* θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση λυμάτων τα οποία περιέχουν βαφές όπως είναι τα απόβλητα υφαντουργείων. Η συνδυαστική φύτευ *V. zizanioides* και *I. aquatica* σε αυλάκια ενισχύει την επεξεργασία των λυμάτων και συνεπώς αυξάνει τη απομάκρυνση των τοξικών ουσιών από τα λύματα. Κύριες διεργασίες που παρατηρούνται με τη προσθήκη *V. zizanioides* στα λύματα είναι ο αποχρωματισμός και η απομάκρυνση του Remazol Red, η αφαίρεση βαφών από υφαντικά λύματα, επαγωγή οξειδοαναγωγικών ενζύμων, σημαντική μείωση των περιβαλλοντικών παραμέτρων όπως COD, BOD, TDS και TSS. Η συμμετοχή του ενζύμου υποβάθμισης της βαφής ήταν η βασική αιτία πίσω από την καλύτερη αποικοδόμηση και αφαίρεση της βαφής και η επαγωγή στις ενζυμικές

δραστηριότητες της υπεροξειδάσης λιγνίνης, της οξειδάσης της βερτριλικής αλκοόλης, της λακάσης και της αζωουκτίας είναι οι λόγοι που τα *V. zizanioides* θεωρείται πως έχουν το καλύτερο δυναμικό απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από τα υφαντικά λύματα (Vishal Chandanshive, 2020).

5.15.4 *Eichhornia crassipes*

Τα φαρμακευτικά σκευάσματα δεν μεταβολίζονται πλήρως στο ανθρώπινο σώμα όπως και όταν προσλαμβάνονται για την προαγωγή της υγείας και εκκρίνονται μέσω κοπράνων ή ούρων και έτσι οδηγούνται στην εισαγωγή τους στο υδατικό περιβάλλον, έτσι αυτά τα προϊόντα έχουν την ικανότητα να απορροφώνται από φυτά από υδάτινους πόρους και επομένως υπάρχει ανάγκη να παρακολουθείται επίσης η εμφάνιση φαρμακευτικών προϊόντων σε υδρόβια φυτικά είδη. Η βιοσυσσώρευση των φαρμακευτικών προϊόντων από τα φυτά θεωρήθηκε ως μία από τις πράσινες προσεγγίσεις για την αποκατάσταση των ρύπων που βρίσκονται στα περιβαλλοντικά υδατικά συστήματα. Από την άποψη αυτή, οι ικανότητες φυτοϋγειονομικής αποκατάστασης διαφόρων φυτικών ειδών προς τα φαρμακευτικά προϊόντα στο περιβάλλον έχουν επιβεβαιωθεί. Το *Eichhornia crassipes* είναι ένα εξαιρετικά χωροκατακτητικό είδος σε φράγματα και ποτάμια της Νότιας Αφρικής, αλλά χρήσιμο διότι με την παρουσία του συμβάλλει στην αποκατάσταση μολυσμένου νερού συσσωρεύοντας ρύπους. Ως βιομετατοπισμός ορίστηκε ως η ικανότητα του φυτού *Eichhornia crassipes* να μεταφέρει τα φαρμακευτικά προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται ενάντια στον HIV (ARVDs) από τις ρίζες στα εναέρια μέρη του φυτού (στέλεχος και φύλλα) οι παράγοντες βιοσυσσώρευσης ανιχνεύτηκαν πολύ πάνω από ένα όριο που υποδεικνύεται έτσι ότι το φυτό αυτό έχει την ικανότητα να συσσωρεύει αποτελεσματικά τα σκευάσματα από μολυσμένες πηγές νερού. Η απομάκρυνση αυτών των ARVD στα φυτά χρησιμεύει ως απόδειξη ότι τα υδρόβια φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν οργανικούς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών σε μολυσμένα υδατικά σώματα (Nomchenge Yamkelani Mlunguza, 2020).



Εικόνα 6: Τοπικό φυτό *Eichhornia crassipes*

5.15.5 *Lemna minor* και *Typha latifolia*

Ο μόλυβδος (Pb), ο χαλκός (Cu) και το χρώμιο (Cr) είναι από τα πιο επιβλαβή βαρέα μέταλλα (HMs), που εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα μέσω άρδευσης καλλιεργειών με βιομηχανικά λύματα. Η ατμόσφαιρα (αέρας), η υδρόσφαιρα (νερό) και η λιθόσφαιρα (έδαφος) είναι οι αποδέκτες των HMs από τη βιομηχανική επανάσταση και μετά. Τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα *L. minor* και *T. latifolia* χρησιμοποιούνται ως μέθοδος απορρόφησης των Pb, Cu και Cr. Τα λύματα που είναι εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα όταν απορρίπτονται στο νερό επιφέρουν σοβαρές επιπτώσεις τόσο στην πανίδα όσο και στη χλωρίδα. Η έλλειψη νερού είναι ένα πρόβλημα που συναντάται σε όλον τον πλανήτη και εξαιτίας του υψηλού κόστους άντλησης γλυκού νερού, χρησιμοποιούνται επεξεργασμένα λύματα για την άρδευση των καλλιεργειών. Τα φυτά είναι η πλουσιότερη πηγή τροφής και διατροφής για τα ζώα και τους ανθρώπους, ενώ ταυτόχρονα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο όχι μόνο στην υποβάθμιση και την αποκατάσταση των οργανικών ρύπων από το περιβάλλον του εδάφους. Μία από τις βιομηχανικές μονάδες που στα λύματα τους περιέχονται μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων είναι οι κλωστοϋφαντουργικές μονάδες. Μαζί με τα HMs, το υπερβολικό φορτίο θρεπτικών

ουσιών που προέρχονται από τις διαδικασίες κλωστοϋφαντουργίας, όπως η βαφή, η λεύκανση, και φινίρισμα προκαλούν ευτροφισμό και άνθιση φυκιών στα υδατικά συστήματα.

Οι πλωτοί υγρότοποι επεξεργασίας (FTWs) είναι μια σύγχρονη τεχνική επεξεργασίας που χρησιμοποιεί ριζωμένα αναπτυσσόμενα υδροχαρή φυτά και τα καλλιεργεί σε ένα πλωτό μέσο στην επιφάνεια του νερού αντί να τα ενσωματώνει στο έδαφος. Σε αυτόν τον τύπο υγροτόπων, τα φυτά προσλαμβάνουν τα απαιτούμενα για την επιβίωσή τους θρεπτικά απευθείας από το νερό και τελικά αυξάνεται έτσι η περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά και συνεπώς η βιομάζα τους και ταυτόχρονα η πρόσληψη μετάλλων.

Το *L. minor* είναι ένα φυσικό ελεύθερο παρασυρόμενο φυτό στους βάλτους και έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα και πρωτεΐνες. Αυτό προφανώς εξαρτάται από την κατάσταση των θρεπτικών ουσιών (P, N) όμως, η περιεκτικότητα σε P έχει άμεσες συνδέσεις με την περιεκτικότητα σε P στα λύματα. Το *Typha latifolia* είναι το ποώδες φυτό που συνδέεται με την οικογένεια *Typhaceae* και καλλιεργείται μέσα και κατά μήκος των βαλτών. Επιλέγουν βάθη και υγρά εδάφη, υφάλμυρα νερά. Τα *Typha ssp.* θα μπορούσε να είναι πάνω από 3 μέτρα ύψος και είναι ποώδη φυτά. Υπονοώντας την υψηλή ανάπτυξή τους, τη μεγαλύτερη βιομάζα, την υψηλή πάχυνση σε μολυσμένες από μέταλλα περιοχές και την υψηλή ικανότητα πρόσληψης στοιχείων, οι *T. latifolia*, *T. angustifolia* και *T. domingensis* έχουν συμμετάσχει εκτενώς και με επιτυχία σε πολυάριθμες πρακτικές φυτοανάλυσης όπως η φυτοεκτομή, η επεξεργασία του νερού σε υγροβιότοπους.

Τα *Lemna minor* είναι παγκοσμίως αναγνωρισμένα λόγω της δυνατότητάς τους να επιβιώνουν σε ύδατα με HMs. Η ικανότητα των ειδών *Typha* να μειώνουν το ποσοστό των HMs στα μολυσμένα ύδατα σε φυσικούς και κατασκευασμένους υγροβιότοπους έχει μελετηθεί ευρέως. Ωστόσο, τα *L. minor* και *T. latifolia* αναπτύσσονται σε φυσικό περιβάλλον και μπορούν εύκολα να αποκαταστήσουν τα λύματα. Λόγω της υψηλής ικανότητας πρόσληψης και της ανοχής τους στα HMs ερευνητές έχουν ήδη αναφέρει ότι οι *L. minor* και *T. latifolia* είναι υπερσυσσωρευτές.

Όμως, η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων έβλαψε σοβαρά την ανάπτυξη και τη βιομάζα όλων των τμημάτων και των δύο φυτών σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύσσονται σε φυσιολογικές συνθήκες. Παρουσιάστηκε μείωση της ανάπτυξης των φυτών η οποία οφείλεται αναστολές στις φυσιολογικές διεργασίες φυτών όπως η πρόσληψη θρεπτικών ουσιών. Το ίδιο παρατηρήθηκε στο *L. minor* κάτω συνθήκες στρες λόγω ύπαρξης Cr καθώς και των Pb και Cu και συνεπώς μειώθηκε και η ποσότητα της παραγόμενης βιομάζας.

Τα αντιοξειδωτικά ένζυμα είναι ένα σύστημα που αναπτύσσουν τα φυτά για να μειωθεί η διαταραχή λόγω του οξειδωτικού στρες ώστε μπορούν να βελτιώσουν το αμυντικό τους

[Type here]

σύστημα και να ρυθμίσουν τις λειτουργίες τους χρησιμοποιώντας αυτό το σύστημα. Τα αντιοξειδωτικά ένζυμα αυξήθηκαν με την υψηλότερη συγκέντρωση λυμάτων.

Έχει αναφερθεί ότι όταν τα φυτά συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες HMs παράγει οξειδωτικό στρες, μειώνουν την ενζυματική δραστηριότητα και μεταβάλλεται η κανονική ανάπτυξη τους (Hafiz Khuzama Ishaq, 2021).



Εικόνα 7: Τοπικό φυτό *Typha latifolia*

5.15.6 *Typha Latifolia* και *Cyperus Papyrus*

Σύμφωνα με μελέτη που διεξήχθη από τον Mohammed T.M.H. Hamad (2020) μεταξύ του *Typha latifolia* και *Cyperus Papyrus* με υπόστρωμα ζεόλιθου, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, ο *Cyperus Papyrus* μείωσε τις συγκεντρώσεις όλων των βακτηριακών παθογόνων παραγόντων στα λύματα κατά 99,9% ,αφαιρώντας εντελώς τη σαλμονέλα spp. Η απόδοση απομάκρυνσης του COD, του BOD, του TSS και της αμμωνίας ήταν 85,5%, 86,2%, 83,9% και 92,3%, αντίστοιχα κατά τη διάρκεια τριών ημερών. Όσον αφορά το *Typha latifolia* με υπόστρωμα ζεόλιθου, η απόδοση απομάκρυνσης του COD, BOD, TSS και αμμωνία ήταν 68,5%, 71%, 70% και 82,3% κατά τη διάρκεια 3 ημερών, αντίστοιχα. Τα επεξεργασμένα λύματα μετά από φυτοεξυγείανση μέσω των δύο αυτών φυτών μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για αρδευτικές εκμεταλλεύσεις χωρίς να προκληθούν κίνδυνοι για την υγεία των γεωργών,

[Type here]

δεδομένου ότι οι μετρούμενες εκτάσεις στα λύματα ήταν εντός των συνιστομένων ορίων του ΠΟΥ (Hamad, 2020).



Εικόνα 8: Εγκατάσταση πλωτών φίλτρων με *Typha latifolia* σε αρδευτικό κανάλι στα Βαλτόνερα Αμυνταίου για τις ανάγκες του έργου LIFE Biomass C+ (Δημήτρης Κουρκούμπας, 2019)

5.15.7 *Typha latifolia* και *Phragmites australis*

Στην Ευρώπη ο πιο κοινός χρησιμοποιούμενος σχεδιασμός CWs είναι το οριζόντιο σύστημα ροής του υπεδάφους που έχει δημιουργηθεί με πιο διαδεδομένο είδος φυτού το καλάμι (*Phragmites australis*). Τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων βυρσοδεψείων παρουσιάζουν προβλήματα εξαιτίας του γεγονότος ότι συχνά εργάζονται πάνω από την παραγωγική ικανότητα λόγω του κακού σχεδιασμού ή λόγω της αύξησης της παραγωγής. Οι Baptista et al. (2003) σε έρευνά τους δεν διαπίστωσαν καμία διαφορά στην απομάκρυνση του αμμωνίου σε CW που φυτεύτηκε με *Phragmites australis* κατά την επεξεργασία φιλτραρισμένων μύρας με μέση συγκέντρωση BOD₅ 104mg L. Σε μελέτη που διεξήχθη με *P. australis* στη δευτερογενή επεξεργασία των λυμάτων από μια μονάδα παραγωγής τροφίμων, έδειξε ότι η αποβολή βελτιώθηκε με την ωριμότητα του κρεβατιού και μετά από αρκετά χρόνια επιτεύχθηκε συνεχής αποτελεσματικότητα άνω του 90% όσον αφορά την απομάκρυνση των BOD₅, COD και

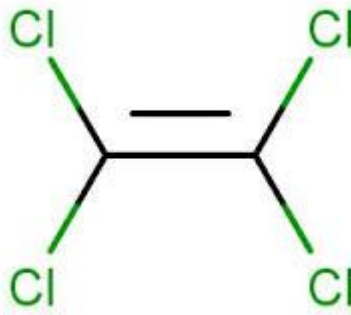
ορθοφωσφορικών. Σε έρευνα που διεξήχθη από τους Cristina S.C. Calheiros et. al (2007) επισημάνθηκαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Τα υδροχαρή φυτά *Typha latifolia* και *Phragmites australis* ήταν είδη τα οποία εμφάνισαν καλύτερη προσαρμοστικότητα στα απόβλητα βυρσοδεψείου ως προς την επιβίωση και την διάδοση.
2. Τα CW με οριζόντια υποθαλάσσια ροή κρίνεται ως μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για τον περιορισμό της περιεκτικότητας σε οργανική ύλη από τα λύματα βυρσοδεψείου.
3. Η αφαίρεση θρεπτικών ουσιών είναι μειωμένη σε σχέση με την αποδοτικότητα αφαίρεσης που επιτυγχάνεται για COD και BOD5.
4. Σε περίπτωση που τα φυτικά κρεβάτια δεν έχουν ωριμάσει μπορεί να συμβάλει στην παρόμοια απόδοση που επιτυγχάνεται για τις φυτικές και μη εκχωρηθείσες μονάδες (Cristina S.C. Calheiros A. O., 2007).

5.15.8 *Arundo donax* και *Sarcocornia fruticosa*

Το *Arundo donax* (L), είναι ένα μεγάλο και στιβαρό γρασίδι που συναντάται συνήθως στο περιβάλλον και το *S. fruticosa* είναι ένα είδος χαρακτηριστικό των αλυκών και είναι εγγενώς προσαρμοσμένο για να αναπτυχθεί σε υψηλές αλατότητες. Τα δύο αυτά φυτικά είδη χρησιμοποιήθηκαν από τους Cristina S.C. Calheiros et. al για συμβατικό σύστημα δευτερογενούς επεξεργασίας (ενεργοποιημένη ιλύς). Η οριζόντια υποθαλάσσια ροή CW χαρακτηρίστηκε ως πολύ αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση του BOD και του COD, του αζώτου και του φωσφόρου από τα δευτερογενή αλατουχα λύματα και είναι σε θέση να παράγουν ποιοτικά λύματα ως προς τα πρότυπα απόρριψης. Τα *Arundo* και *Sarcocornia* καθιερώθηκαν και αναπτύχθηκαν εύκολα στα CWs, ωστόσο το *Arundo* θεωρείται το πιο κατάλληλο είδος λόγω των χαρακτηριστικών του, δηλαδή του βαθύτερου ριζικού του συστήματος, της πιο έντονης ανάπτυξής του και της υψηλότερης ικανότητάς του να δεσμεύει θρεπτικά συστατικά. Τέλος εμφανίζει ενδιαφέρον και χάρη στην παραγωγή βιομάζας (Cristina S.C. Calheiros P. V., 2012).

6. Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)



Εικόνα 9 : Τετραχλωροαιθυλένιο

Το τετραχλωροαιθυλένιο (PCE, υπερχλωροαιθυλένιο) είναι ένας τεχνητός άχρωμος διαλύτης που χρησιμοποιείται συνήθως για υφάσματα στεγνού καθαρισμού και μέταλλα απολίπανσης. Είναι ένας από τις πιο συχνά ανιχνεύσιμες ουσίες στα υπόγεια ύδατα. Το PCE και το διχλωροακετυλένιο (DCA) είναι υποτροπιάζουσες νευροτοξικές ουσίες τόσο για τον άνθρωπο όσο και τα ζώα. Σύμφωνα με τους Janulewicz et al. (2013) αυτές οι λιποδιαλυτές ουσίες παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια με τους λιπόφιλους ιστούς του κεντρικού νευρικού συστήματος, για τον λόγο αυτό δεν εμφανίζουν δυσκολίες στην διέλευση τόσο των εμποδίων του πλακούντα όσο και του εγκεφάλου. Έχει επίσης παρατηρηθεί γνωστική και οπτική δυσλειτουργία, όπως και αλλαγές στη διάθεση. Η γνωστική δυσλειτουργία που προκαλείται από μικτές εκθέσεις σε οργανικούς διαλύτες περιλαμβάνει μειωμένη απόδοση σε μετρήσεις μνήμης, προσοχή / εκτελεστική λειτουργία και κινητικές δεξιότητες. Κατόπιν μελετών διαπίστωσαν οι ερευνητές μειωμένες επιδόσεις όσον αφορά τα μέτρα προσοχής/εκτελεστικής λειτουργία, ενώ άλλοι δεν έχουν βρει καμία διαφορά στις νευροψυχολογικές επιδράσεις. Η δημοσιευμένη βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση μεταξύ των παιδιών με προγεννητική και παιδική έκθεση είναι συγκριτικά μικρή. Τρεις μελέτες δεν βρήκαν καμία μείωση στη γνωστική λειτουργία και σε διαταραχές της προσοχής και της μάθησης, ενώ δύο παρουσίασαν περισσότερα προβλήματα συμπεριφοράς μεταξύ των παιδιών με προγεννητική ή πρώιμη παιδική έκθεση σε οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου του PCE (Patricia A. Janulewicz, 2013).

Επιπλέον σε έρευνα των Terttu Vartiainen et al. (1993) παρατηρήθηκε πως οι εκτεθειμένοι σε ποσότητες PCE κατά την διάρκεια της δουλειάς τους, έχουν αναφέρει υπνηλία, ζάλη, ψυχική σύγχυση και νευρολογικά, αναπνευστικά καθώς και ηπατικά προβλήματα. Στην έρευνά τους μελέτησαν την αυξημένη θνησιμότητα για πολλαπλό μυέλωμα, λέμφωμα, λευχαιμία και καρκίνους των χολικών περασμάτων και του ήπατος εξαιτίας της έκθεσής τους στο PCE. Για

τους κατοίκους της ευρύτερης περιοχής που εμφανίζεται το πρόβλημα της υπέρβασης ορίου ανίχνευσης PCE στα υπόγεια ύδατα υπάρχουν και άλλος τρόπος έκθεσης όπως είναι αυτός μέσω εισπνοής ή δερματικής απορρόφησης όταν το μολυσμένο νερό έχει χρησιμοποιηθεί για ντους ή μπάνιο. Τέλος τόνισαν πως από τον ανθρώπινο οργανισμό αποβάλλεται η ποσότητα τετραχλωροαιθυλενίου μέσω των ούρων ταχύτερα σε σχέση με το τριχλωροαιθυλένιο που δεν αποβάλλεται πλήρως, το οποίο όμως χρησιμοποιείται και σαν απολυμαντικό κατά το στάδιο επεξεργασίας του νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση (Terttu Vartiainen, 1993).

7. Επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)

Σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 166/2006 του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 18ης Ιανουαρίου 2006 για τη σύσταση ευρωπαϊκού μητρώου έκλυσης και μεταφοράς ρύπων και για την τροποποίηση των οδηγιών 91/689/ΕΟΚ και 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου, τα επιτρεπόμενα όρια του τετραχλωροαιθυλενίου στην ατμόσφαιρα και στο νερό είναι 2000 kg/έτος και 10 kg/έτος αντίστοιχα. Τα όρια αυτά είναι πολύ εύκολο να ξεπεραστούν στην περίπτωση που σε μία περιοχή εμφανίζεται βιομηχανική δραστηριότητα όπως είναι αυτή της βυρσοδεψίας για τον λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η αναζήτηση μεθόδων για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν την ουσία αυτή. Η αποικοδόμηση της ουσίας αυτής μπορεί να διεκπεραιωθεί με διάφορους τρόπους όπως παρουσιάζονται παρακάτω.

7.1 Η επίδραση των χουμικών οξέων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση τετραχλωροαιθυλενίου (PCE) με τη μεσολάβηση του TiO_2

Η διαδικασία αυτή διεκπεραιώνεται μέσω δύο παράλληλων διαδρομών: μια σημαντική οξειδωτική που οδηγεί σε ανοργανοποίηση και μια αναγωγική που οδηγεί στο σχηματισμό διχλωροακετικού οξέος (DCAA), που επίσης υποβάλλεται σε φωτοανάπτυξη. Διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός αποσύνθεσης του PCE μειώθηκε παρουσία προσροφητικών υγρών οξέων στην επιφάνεια των ημιαγωγών, ενώ ταυτόχρονα υπέστη αύξηση η συγκέντρωση του ενδιάμεσου διχλωροακετικού οξέος. Αυτό είναι συνέπεια της δράσης των υγρών οξέων προς τα οξειδωτικά είδη επιφάνειας φωτοπροκαλούμενων, γεγονός που καθιστά τα ηλεκτρόνια ζωνών αγωγιμότητας ευκολότερα διαθέσιμα για τις αντιδράσεις διεπαφών. Μεταξύ των ημιαγωγών, το διοξείδιο του τιτανίου είναι η πιο διαδεδομένη ουσία στη φωτοκατάλυση διότι εμφανίζει επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως είναι η εξαιρετική σταθερότητά του.

Το τετραχλωροαιθυλένιο, είναι ένας αδρανής διαλύτης, πρακτικά πανταχού παρών σε ποσότητες ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα βιομηχανικών χωρών και αναφέρθηκε ότι έδωσε ορισμένα υποπροϊόντα κατά τη διάρκεια της ομοιογενούς υποβάθμισης από υπεριώδες φως και κατά τη φωτοανάπτυξη με τη προσθήκη του TiO_2 στο νερό. Οι Glaze et al. (1993) πρότειναν η τελευταία διαδικασία, δηλαδή της φωτοανάπτυξης με τη προσθήκη του TiO_2 , να προχωρήσει μέσω δύο παράλληλων διαδρομών. Η συνήθως αποδεκτή οξειδωτική οδός θα πρέπει να οδηγεί σε αλοιφή μεταλλωρύχων PCE και τριχλωριωμένα υποπροϊόντα [δηλ. τριχλωριωτικό οξειδωτικό οξύ (TCAA)], είτε μέσω δεσμευμένων είτε ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, που σχηματίζονται από φωτογενόμενες οπές παγιδευμένες στην επιφάνεια ημιαγωγών μέσω της οξείδωσης του προσροφημένου H_2O , των ιόντων υδροξειδίου ή των ομάδων τιτανόλης. Στη συνέχεια, μια ταυτόχρονη αναγωγική οδός, που περιλαμβάνει ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας, θα πρέπει να παράγει διχλωροξικό οξύ (DCAA). Η φωτοαντίγραφο διαβάθμιση PCE με τη μεσολάβηση του TiO_2 φαινόταν έτσι μια ιδιαίτερα κατάλληλη διαδικασία για τη διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο η παρουσία χουμικού οξέος (HA) μπορεί να τροποποιήσει τις οδούς αντίδρασης και την τύχη τοξικών υποπροϊόντων.

Σύμφωνα με πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Elena Selli et al. (1998) σχετικά με την ευαισθητοποίηση του HA είναι ότι η DCAA, ένα ενδιάμεσο προϊόν οξείδωσης της PCE, θα πρέπει να παράγεται σε πορεία αντίδρασης που περιλαμβάνει ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας. Το μοριακό ποσοστό PCE που παράγει DCAA αυξήθηκε εξαιτίας της παρουσίας μεγαλύτερων ποσοτήτων HA και έτσι συμβάλλουν σημαντικά στη μεγαλύτερη συσσώρευση του εξαιρετικά τοξικού ενδιάμεσου DCAA. Ακόμη, ένα ενδιάμεσο προϊόν οξείδωσης που σχηματίζεται στη φωτοαντίγραφο pce με τη μεσολάβηση του TiO_2 , παράγεται σε μια διαδρομή αντίδρασης που περιλαμβάνει ηλεκτρόνια ζώνης αναρρόφησης. Αυτό μπορεί να έχει μεγάλη σημασία τόσο στις ετερογενείς αντιδράσεις φωτοανάπτυξης της PCE, που συμβαίνουν σε φυσικά ύδατα στην επιφάνεια ορυκτών οξειδίων με ημιαγωγικές ιδιότητες όσο και όταν η φωτοαποικοδόμηση με τη μεσολάβηση του TiO_2 χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού των φυσικών υδάτων που περιέχουν PCE και χουμικές ουσίες (ELENA SELLI, 1998).

7.2 Αποικοδόμηση του PCE μέσω οξείδωσης του καταλυτικού υπερανθρακικού νατρίου SPC με βάση το χηλικό Fe(III)

Σε έρευνα των Zhouwei Miao et al (2015), διερευνήθηκε η απόδοση του καταλυτικού υπερανθρακικού νατρίου (SPC) με βάση το Fe(III) για την ενίσχυση της οξείδωσης του

τετραχλωροεθενίου (PCE) σε εφαρμογές αποκατάστασης υπόγειων υδάτων. Οι παράγοντες χηλικού οξέος μονοϋδρικού οξέος (CIT), οξαλικού οξέος (OA) και γλουταμινικού οξέος (Glu) συνέβαλαν σημαντικά την αποικοδόμηση του PCE ενώ το αιθυλενοδιαμιντετραακετατικό οξύ (EDTA) είχε αρνητικό αντίκτυπο. Ακόμη, η χρήση ενώσεων ανιχνευτών ελεύθερων ριζών και ριζικών πτωμάτων συμβάλλουν στην αποτελεσματική υποβάθμιση του PCE κυρίως από ριζική οξειδωση HO τόσο στα χηλικά όσο και στα μη χηλικά συστήματα, ενώ το O₂ συμμετείχε μόνο στο μη χηλικό σύστημα.

Συγκεκριμένα, η καταλυμένη οξείδωση του SPC με βάση τη χηλώδη Fe(III) θεωρείται μια ελπιδοφόρα μέθοδος για την αποκατάσταση των μολυσμένων με PCE υπόγειων υδάτων (Zhouwei Miao, 2015).

7.3 Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Στα τέλη του 1986 στο Ζάγκρεμπ της Κροατίας εντοπίστηκε η παρουσία χλωριωμένων υδρογονανθράκων στα υπόγεια ύδατα της βιομηχανικής περιοχής. Οι συγκεντρώσεις τριχλωροεθενίου και τετραχλωροεθενίου πλησίασαν ή υπερέβησαν τις μέγιστες αποδεκτές συγκεντρώσεις όπως ορίζονται από τους κανονισμούς δημόσιας υγείας για το πόσιμο νερό. Το σημείο άντλησης που βρισκόταν εντός της περιοχής είχε κλείσει προσωρινά μέχρι να κατασκευαστεί μονάδα επεξεργασίας νερού με βάση την προσρόφηση ενεργού άνθρακα. Το τριχλωροεθένιο και το τετραχλωροεθένιο αποτεφρώθηκαν με τη μέθοδο χρωματογραφήματος (GC) αερίου εκχύλισης υγρών. Η χρωματογραφία αερίου (GC) έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μη πτητικών και πτητικών καρβοξυλικών οξέων σε υδατικό διάλυμα (N. CHAMKASEM, 1991).

Η μέθοδος που είναι πιο διαδεδομένη και χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του νερού, κυρίως στην περίπτωση των υδάτων που περιέχουν οργανικές ενώσεις, είναι η προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα που επιφέρει θετικά αποτελέσματα. Ο καθαρισμός του νερού σε μια μονάδα επεξεργασίας νερού με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα γίνεται με την χρήση άνθρακα σε μορφή κόκκων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε από τους I. Vedrina-Dragojevit' et al (1997), παρουσιάζουν ότι κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου ήταν χαμηλότερες οι συγκεντρώσεις του PCE σε σχέση με το υπόλοιπο έτους. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί όχι μόνο από τις μειωμένες επιπτώσεις της βιομηχανίας στην περιβαλλοντική ρύπανση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, αλλά και από τη μειωμένη επαφή δυνητικών ρύπων από το περιβάλλον με τα υπόγεια ύδατα λόγω της πολύ χαμηλής στάθμης των υδάτων (I. Vedrina-Dragojevit', 1997).

7.4 Χρωματογραφία αποκλεισμού ιόντων

Η χρωματογραφία αποκλεισμού ιόντων θεωρείται καταλληλότερη μέθοδος για την ανάλυση λιπαρών οξέων σε υδατικό δείγμα. Η μέθοδος της χρωματογραφίας έχει ενσωματωθεί στη μελέτη των αναγωγικών διαδικασιών αποχλωρίωσης του PCE παρουσία καρβοξυλικών οξέων, συμπεριλαμβανομένου του γαλακτικού, του άσωτου, του προπιονικού και του βουτυρικού οξέος. Κρίνεται αναγκαίος ο προσδιορισμός και των τεσσάρων οξέων κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων τους συγκρίνονται με τις μεταβολές των χλωριωμένων προϊόντων από τη μείωση της PCE. Κύριο πλεονέκτημα της χρωματογραφίας είναι ότι για την εφαρμογή της δεν απαιτείται καθαρισμός του δείγματος. Βασικές προϋποθέσεις για επιτυχημένο διαχωρισμό είναι η θερμοκρασία στήλης και οι συγκεντρώσεις κινητής φάσης (N. CHAMKASEM, 1991).

8. Μελέτη περίπτωσης - Τετραχλωροαιθυλένιο στην Καστοριά

Το τριχλωροαιθυλένιο και τετραχλωροαιθυλένιο είναι καρκινογόνες ουσίες ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, ουσίες που συναντώνται συνήθως στην ευρύτερη περιοχή Καστοριάς-Σιάτιστας εξαιτίας της ύπαρξης βυρσοδεψείων καθώς και πλυντηρίων για είδη γουναρικής. Το τετραχλωροαιθυλένιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης στα εργοστάσια επεξεργασίας δέρματος

Τον Ιούνιο του 2018, η ΔΕΥΑ Καστοριάς είχε ανακοινώσει, ότι μια πηγή που τροφοδοτούσε την κοινότητα Δισπηλιού με πόσιμο νερό εμφάνισε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις τετραχλωροαιθυλενίου, φαινόμενο που είχε αρχίσει σε διάφορες πηγές να γίνεται αντιληπτό από το 2014. Η συγκεκριμένη πηγή σφραγίστηκε και έκτοτε ο οικισμός τροφοδοτείται από τις πηγές που υδρεύουν την πόλη .

Το 2019 τα αποτελέσματα αναλύσεων στα δείγματα του νερού που ελήφθησαν στις 6 Μαΐου στο Άργος Ορεστικό στην περιοχή Λάγουρα, έδειξαν για ακόμη μία φορά τεράστιες συγκεντρώσεις στις τιμές τετραχλωροαιθυλενίου που έφθασαν στα ύψος των 7.802 mg/ L όταν το ανώτατο φυσιολογικό όριο είναι στα 10 mg /L. Για τον λόγο αυτό το βυρσοδεψείο που βρισκόταν στην περιοχή διέκοψε τη λειτουργία του και μετά από έρευνες διαπιστώθηκε πως υπήρχε διαρροή που μετέφερε τα υγρά απόβλητα της επιχείρησης.

Το Δεκέμβριο του 2019 εμφανίστηκε το ίδιο πρόβλημα και στην περιοχή του Βοίου με τις συγκεντρώσεις να ανέρχονται στις τιμές των 80 mg/L στη Σιάτιστα και 30 mg/L στο Καλονέρι.

[Type here]

Για την ορθολογική αντιμετώπιση του προβλήματος οι τοπικές αρχές της ΠΕ Καστοριάς αποφάσισαν την σύσταση μιας ομάδας εργασίας, η οποία απαρτιζόταν από τους κατάλληλους για το πρόβλημα, επιστήμονες. Σκοπός αυτής της ομάδας ήταν η παρακολούθηση της υφιστάμενης κατάστασης σχετικά με την ύδρευση του Δισπηλιού, η αποτίμηση της διαχρονικής εξέλιξης, ο εντοπισμός της πηγής του προβλήματος, καθώς και η πρόταση μέτρων για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος.

8.1 Παρακολούθηση υφιστάμενης κατάστασης και αποτίμηση της διαχρονικής εξέλιξης

Σε αυτό το στάδιο αφού συγκεντρώθηκαν όλα τα δεδομένα σχετικά με τις ποσότητες τριχλωρο-τετραχλωροαιθένιου που ανιχνεύονται στο δίκτυο της ύδρευσης, απαγορεύτηκε η υδροδότηση του οικισμού από τις πηγές του. Ανίχνευση των ουσιών εντός των επιτρεπτών ορίων εντοπίστηκαν και σε πηγές του χωριού Μηλίτσα αλλά αντιμετωπίστηκε με τη χρήση φίλτρων ενεργού άνθρακα.



Εικόνα 10: Αποτύπωση του υδροφόρου ορίζοντα και περιοχές που χρησιμοποιούν ως πηγές τις προβληματικές υδροληψίες

8.2 Έρευνα για την γενεσιουργό αιτία

Όπως προαναφέρθηκε το τριχλωρο/-τετραχλωροαιθένιο είναι ουσίες οι οποίες προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από δραστηριότητες που σχετίζονται με την

παραγωγή- επεξεργασία δερμάτων γουνοποιίας καθώς και από πλυντήρια γουναρικών. Για τον λόγο αυτό, και εξαιτίας της έντονης ενασχόλησης των κατοίκων της ΠΕ Καστοριάς με την γούνα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το πρόβλημα ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου είναι αποτέλεσμα πολλών και πολυετών παραγόντων ανεξέλεγκτης διάθεσης του εν λόγω ρυπαντή.

8.3 Μέτρα για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος.

Αρχικά με βάση την ΚΥΑ Η.Π.13588/725/06 (ΦΕΚ 383/Β) αρμόδιοι για την διαχείριση των προβλημάτων που προκύπτουν από επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα ορίζονται οι περιβαλλοντικές υπηρεσίες των Αποκεντρωμένων διοικήσεων της κάθε περιοχής που παρουσιάζεται το πρόβλημα, καθώς επίσης και η Ειδική Υπηρεσία Επιθεωρητών Περιβάλλοντος (ΕΥΕΠ), Κλιμάκιο Ελέγχου Ποιότητας Περιβάλλοντος (Κ.Ε.Π.Π.Ε) και οι Περιβαλλοντικοί Ελεγκτές.

8.4 Άμεσα μέτρα σχετικά με την αντιμετώπιση του προβλήματος

Στην περιοχή της Καστοριάς οι αρμόδιες αρχές κινητοποιήθηκαν άμεσα μόλις διαγνώστηκε το πρόβλημα της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα και ακολούθησε τα εξής μέτρα:

- Λήψη μέτρων από τους υπευθύνους διαχειριστές της ύδρευσης για την ασφαλή παροχή πόσιμου νερού με την τοποθέτηση κατάλληλων φίλτρων
- Συστηματικός έλεγχος της ποιότητας του πόσιμου νερού με την διεκπεραίωση αναλύσεων σε πηγές που είχε εντοπιστεί το πρόβλημα
- Υλοποίηση σχεδίων ασφαλείας υιοθετώντας την αρχή των «πολλαπλών φραγμάτων» κι εστιάζοντας στην ανάγκη εφαρμογής μέτρων ελέγχου κάθε κρίκου της αλυσίδας υδροδότησης με σκοπό την ελαχιστοποίηση πιθανότητας εμφάνισης τέτοιων περιστατικών.
- Κατασκευή αγωγού μεταφοράς των επεξεργασμένων αποβλήτων βυρσοδεψείων και σύνδεση με τον βιολογικό καθαρισμό της περιοχής.

8.5 Μέτρα για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος

Τα άμεσα όμως μέτρα που λήφθηκαν παραπάνω δεν καθίστανται ικανά για την οριστική αντιμετώπιση αυτού του χρόνιου προβλήματος, για τον λόγο αυτόν και λήφθηκαν άλλα πιο δραστηρικά μέτρα για την οριστική αντιμετώπιση του προβλήματος τα οποία συνοψίζονται ακολούθως:

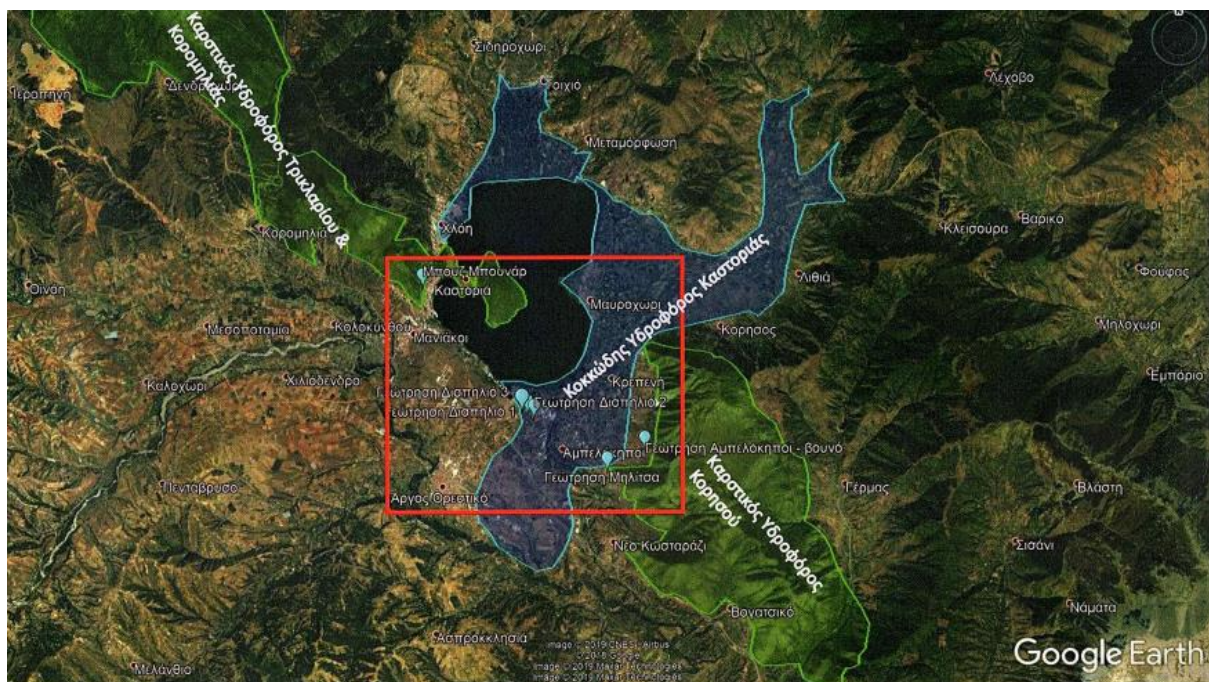
- Ακριβής διαπίστωση της προέλευσης, του μεγέθους και του χωρικού αναπτύγματος της ρύπανσης

[Type here]

- Εντοπισμός των πηγών της ρύπανσης που συνεχίζουν να υφίστανται. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με υδρογεωλογικές μελέτες ή/και με την χρήση υδρογεωλογικών μοντέλων.
- Καθορισμός και οριοθέτηση ζωνών προστασίας έργων υδροληψίας για άντληση πόσιμου νερού, όπου σε αυτές τις περιοχές θα απαγορεύονται δραστηριότητες που μπορεί να προκαλέσουν ρύπανση των υδάτων
- Εξεύρεση τρόπων εξυγίανσης και αποκατάστασης των ρυπασμένων υδάτινων πόρων.

Για την διασφάλιση και την ασφαλή προστασία και διαχείριση των φυσικών πόρων η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει μια σειρά αρχών οι οποίες συνοψίζονται παρακάτω:

1. Πρέπει να διασφαλίζεται το μέγιστο επίπεδο ασφαλείας για την ανθρώπινη υγεία και τους υδάτινους πόρους.
2. Οι πολιτικές αποφάσεις πρέπει να βασίζονται πάντα σε επιστημονικές γνώσεις εξασφαλίζοντας πάντα την ασφάλεια.
3. Η πρόληψη αποτελεί την κύρια δράση προστασίας.
4. Ο υπεύθυνος της ρύπανσης αναλαμβάνει και το κόστος.
5. Οι επεμβάσεις αποκατάστασης πρέπει να γίνονται στην πηγή του προβλήματος.



Εικόνα 11 : Υδρογεωλογική αποτύπωση υδροφόρου ορίζοντα Νομού Καστοριάς

Η υδρογεωλογική έρευνα στοχεύει στην διερεύνηση του τρόπου λειτουργίας του υδροφορέα ή του υδροφόρου συστήματος που έχει υποστεί βλάβη με την ανάπτυξη ενός εννοιολογικού μοντέλου ενώ η υδροχημική στοχεύει στην συμπλήρωση, στη βελτιστοποίηση και στην

επιβεβαίωση του ομοιώματος για να ταυτοποιηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι συνθήκες που προκάλεσαν τη βλάβη. Η υδρολογική μελέτη περιλαμβάνει την υδρογεωλογική χαρτογράφηση της περιοχής ώστε να διαπιστωθούν τα υδρολιθολογικά χαρακτηριστικά των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής και να εξακριβωθεί η δυνατότητα επικοινωνίας της επιφάνειας με το φρεάτιο του υδροφόρου ορίζοντα. Με αυτόν τον τρόπο δύναται να προσδιοριστεί ποιοτικά και χωρικά τόσο η τρωτότητα των υπόγειων νερών όσο και η διακινδύνευση ρύπανσης από τις διάφορες δραστηριότητες. Για την αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης του υδροφόρου ορίζοντα ώστε να δημιουργηθεί το κατάλληλο υδρογεωλογικό μοντέλο, αντλούνται δεδομένα από μελέτες που έχουν προηγηθεί για την ανόρυξη νέων γεωτρήσεων. Ο συνδυασμός της χωρικής κατανομής της τρωτότητας των υπογείων νερών, του ρύπου που έχει εντοπιστεί και του είδους της ρύπανσης που μπορεί να προκαλέσουν οι διάφορες δραστηριότητες, δίνουν την δυνατότητα να ταυτοποιηθεί η θέση ρύπανσης. Η χρήση των ιχνηθετών συμβάλει στην επιβεβαίωση των προαναφερθέντων υπολογισμών και προσθέτουν πληροφορίες για την έκταση της ρύπανσης και την πορεία τους μέσα στον υδροφόρο ορίζοντα.

Η πραγματοποίηση της παραπάνω διαδικασίας όμως δεν είναι εύκολη εξαιτίας της έλλειψης αξιόπιστης και σύγχρονης βάσης δεδομένων. Η διαδικασία συλλογής νέων δεδομένων καθώς και η αξιολόγηση των υπαρχόντων θεωρείται χρονοβόρα και κοστοβόρα αλλά θεωρείται απαραίτητη, καθώς κρίνεται η δημόσια υγεία (Οικονομίδης, 2018).

9. ΔΤΣ ΑΕ - Φινιριστήριο, βαφείο γουναρικών.

Η ΔΤΣ ΑΕ δραστηριοποιείται στον κλάδο της γούνας και συγκεκριμένα στο φινίρισμα και βαφή γουνοδερμάτων, τα τελευταία 10 χρόνια στις νέες εγκαταστάσεις της ακολουθώντας μια ιστορία 60 και πλέον ετών της οικογένειας Δίτσιου και συνεχίζει την λειτουργία της με όραμα την πρωτοπορία και την περιβαλλοντολογική συνείδηση. Ετησίως επεξεργάζεται συνολικά 1.000.000 κυρίως δέρματα από μινκ- βιζόν που προορίζονται για την παραγωγή γούνινων παλτών. Η εταιρία εδράζεται στον νομό Καστοριάς, συγκεκριμένα στην ΒΙ.ΠΕ Άργους Ορεστικού (Δίσιος, 2021).

[Type here]



Εικόνα 12: Εγκαταστάσεις του υπερσύγχρονου βυρσοδεψείου Δ.Τ.Σ ΑΕ

Το φινίρισμα και η βαφή γουνοδερμάτων απαιτεί μια εξαιρετικά οργανωμένη γραμμή παραγωγής έτοιμη πάντα να προσαρμοστεί ανάλογα με τις ανάγκες των πελατών της παγκοσμίως καθώς και των τάσεων της μόδας που επιτάσσει η εκάστοτε χρονική στιγμή. Ο συνδυασμός της δημιουργικότητας και της τεχνικής φύσης της δουλειάς δημιουργούν ένα έντονα ανταγωνιστικό και γεμάτο προκλήσεις περιβάλλον στο οποίο καλείται να αντιμετωπίσει καθημερινά.

[Type here]



Εικόνα 13: Industrial Vacuum Cleaner



Εικόνα 14 : Ξηραντήρια γουνοδερμάτων

[Type here]



Εικόνα 15 : Ντρόμ για μαλάκωμα δέρματος

[Type here]



Εικόνα 16: Πύργοι ψύξης





Εικόνα 17: Πλυντήρια και στεγνωτήρια γουνοδερμάτων

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που έχουν να αντιμετωπίσουν σαν επιχείρηση είναι η διαχείριση και διάθεση των λυμάτων της παραγωγικής διαδικασίας, αρχικά με την συγκέντρωση και επεξεργασία των υλικών στις πλέον σύγχρονες εγκαταστάσεις της επιχείρησης από ειδικούς στις διαδικασία διαχείρισης λυμάτων και σε στενή συνεργασία με τις τοπικές αρχές με τις οποίες διασφαλίζεται η εναρμόνιση με τις ευρωπαϊκές οδηγίες. Παράλληλα η διάθεση για περαιτέρω επεξεργασία λυμάτων γίνεται με συνεργάτες ειδικούς οι οποίοι αναλαμβάνουν τυχόν διαδικασίες οι οποίες δεν είναι εφικτές από την επιχείρηση. Έχει χαρακτηριστεί ως οικολογικό ή πρότυπο βυρσοδεψείο μιας και όταν κατασκευάστηκε όμοιό του δεν υπήρχε σε όλο τον κόσμο. Η καινοτομία αυτού του οικολογικού βυρσοδεψείου συνίσταται στην απόλυτη αξιοποίηση των φυσικών πόρων και στην πλήρη ανακύκλωση των αποβλήτων ώστε να μη ρυπαίνονται στο ελάχιστο το έδαφος και η ατμόσφαιρα, πράγμα άγνωστο ως τώρα για τέτοια εργοστάσια.

Στις παραγωγικές διαδικασίες κάνουν χρήση του βρόχινου νερού, αλλά και από το λιώσιμο του χιονιού στη διαδικασία βαφής και φινιρίσματος. Ρεύμα χρησιμοποιείται μέσω των φωτοβολταϊκών πλακών που έχουν εγκατασταθεί στην επιχείρηση και χρησιμοποιούν υγραέριο αντί για πετρέλαιο για να μη ρυπαίνεται το περιβάλλον, ενώ και τα χημικά που επιλέγουν είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

[Type here]



Εικόνα 18 : Εγκατεστημένα ηλιακά panels για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας

[Type here]

Τα απόβλητα της όλης διαδικασίας υφίστανται φυσικοχημικό καθαρισμό και έτσι η λάσπη αφού έχουν αφαιρεθεί τα όποια τοξικά πάει πεντακάθαρη ως λίπασμα στα χωράφια, ενώ το νερό διοχετεύεται για τον τελικό καθαρισμό στις εγκαταστάσεις βιολογικού της πόλης της Καστοριάς.



Εικόνα 19 : Διαχείριση αποβλήτων με φυσικοχημικές τεχνικές εντός των εγκαταστάσεων.

[Type here]



Εικόνα 20 : Στιγμιότυπο κατά την τελική διαχείριση υγρών αποβλήτων.

10. *Typha latifolia* και βυρσοδεψείο

Οι ρίζες του φυτού αυτού περιέχουν πολλά σάκχαρα με αποτέλεσμα κάτω από κατάλληλη επεξεργασία να παράγουν βιοαιθανόλη μέσω της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων, όπως ακριβώς συμβαίνει και με αμυλούχες και σακχαρούχες πρώτες ύλες όπως είναι το γλυκόν σόργο, τα σιτηρά, ο αραβόσιτος και τα ζαχαρότευτλα. Το φυτό έχει την ικανότητα να αναπτύσσεται πολύ γρήγορα και χωρίς πολλές δυσκολίες ή απαιτήσεις για φροντίδα, δηλαδή θα μπορούσε να θεωρηθεί ανάπτυξη μιας καθαρής και αξιόπιστης μεθόδου παραγωγής βιοκαυσίμων χωρίς να χρησιμοποιηθεί η γεωργική γη.

Ταυτόχρονα πραγματοποιείται και εξοικονόμηση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέσω της παραγωγής βιοκαυσίμων παράλληλα με την βελτίωση της ποιότητας των υδάτων και της τοπικής βιοποικιλότητας.

Κατά την βυρσοδεψεία, προτείνεται να λάβει χώρα η εγκατάσταση των φυτών μετά τις διεργασίες της βαφής, μιας και θεωρείται το στάδιο που παράγει τα περισσότερα απόβλητα, επειδή χρησιμοποιεί πολλές έγχρωμες και επικίνδυνες βαφές όπως το Basic Black 7 (BB7) και το Acid Black 210 (AB 210) όπως έχει προαναφερθεί. Αυτές οι επικίνδυνες βαφές απορρίπτονται στο νερό, προκαλώντας σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση. Ακόμη κατά το στάδιο της βαφής τα απόβλητα που παράγονται εμφανίζουν υψηλές τιμές BOD και COD, παράμετροι οι οποίοι διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των εν λόγω φυτών.

11. Συμπεράσματα

Με βάση την παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα πως τα υγρά απόβλητα τα οποία παράγονται κατά την διαδικασία της επεξεργασίας δέρματος, περιέχουν πολλές τοξικές ουσίες, όπως για παράδειγμα το τετραχλωροαιθυλένιο, οι οποίες αποδεικνύονται βλαβερές τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα και το περιβάλλον.

Παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η ορθολογική και αποτελεσματική επεξεργασία αυτών των αποβλήτων όπως φαίνεται και από μελέτες που έχουν διεξαχθεί. Το πρόβλημα αυτό, απασχολεί εδώ και αρκετά χρόνια τον άνθρωπο γι' αυτό και αναζήτησε διάφορους τρόπους αντιμετώπισης του. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούσε στην αρχή βασιζόταν κυρίως σε χημικές μεθόδους οι οποίες με την πάροδο του χρόνου βελτιωνόταν. Συγκρίνοντας μερικές από τις μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των βυρσοδεψείων καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα πως η οζόνωση είναι η πιο οικονομική μέθοδος επεξεργασίας αλλά έχει πολύ χαμηλή απόδοση απορρύπανσης για αυτό συνιστάται για βιομηχανίες μικρής και μεσαίας κλίμακας σε συνδυασμό με άλλες οξειδωτικές διεργασίες όπως H_2O_2 , Fenton ή με διαδικασία

photo-Fenton χωρίς να διακυβεύεται η αποτελεσματικότητα της θεραπείας. Οι διαδικασίες Fenton και photo-Fenton έχουν δείξει καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης σε σύγκριση με την υπεριώδη ακτινοβολία και το O_3 , αλλά έχει ως μειονέκτημα τον σχηματισμό μεγάλης ποσότητας ιλύος λόγω του οποίου αυξάνεται το κόστος λειτουργίας και συντήρησης. Η εφαρμογή του HC σε συνδυασμό με άλλες AOP μπορεί να ξεπεράσει τα μειονεκτήματα άλλων AOP, όπως ο σχηματισμός ελάχιστης ποσότητας ιλύος σε αντίθεση με τη διαδικασία Fenton και photo-Fenton, μικρότερη ποσότητα υπολειμμάτων στα λύματα σε αντίθεση με την οζόνωση, η ενέργεια και το χαμηλό κόστος σε αντίθεση με το σύστημα της υπεριώδους ακτινοβολίας και τη μικρότερη ποσότητα χημικών προϊόντος που απαιτούνται σε αντίθεση με τις διαδικασίες O_3 , H_2O_2 , Fenton και photo-Fenton. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, η υδροδυναμική σπηλαίωση είναι μία από τις μεθόδους σπηλαίωσης που μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε μεγαλύτερες κλίμακες σε συνδυασμό με άλλες AOP.

Όσον αφορά τους βιολογικούς τρόπους-μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων έντονο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υδροχαρή φυτά τα οποία αρχίζουν να εμφανίζουν όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην απορρύπανση των υγρών αποβλήτων διότι θεωρείται μια οικονομική λύση εξαιτίας του χαμηλού κόστους εγκατάστασής τους, είναι αποτελεσματικά στην δέσμευση βαρέων μετάλλων κυρίως με οικολογικό τρόπο και τέλος μπορούν να συνδράμουν οικονομικά λόγω της παραγωγής βιομάζας για λέβητες βιοαερίου. Τα αποτελέσματα αυτών των μεθόδων δείχνουν ενθαρρυντικά αν και οι έρευνες συνεχίζονται δίνοντας έμφαση και στην παραγόμενη βιομάζα.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Abdalhadi Deghles, U. K. (2016). Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/ electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.
- Andrea Luca Tasca, M. P. (2019). Leather tanning: Life cycle assessment of retanning, fatliquoring and dyeing. *Journal of Cleaner Production*.
- Cristina S.C. Calheiros, A. O. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *WATER RESEARCH*, σσ. 1790-1798.
- Cristina S.C. Calheiros, P. V. (2012). Use of constructed wetland systems with *Arundo* and *Sarcocornia* for polishing high salinity tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*.
- ELENA SELLI, D. B. (1998). ROLE OF HUMIC ACIDS IN THE TiO₂-PHOTOCATALYZED DEGRADATION OF TETRACHLOROETHENE IN WATER.
- Everton Hansen, P. M. (2021). Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review. *Environmental Impact Assessment Review*.
- Giusy Lofrano, S. M. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, σσ. 265-281.
- Hafiz Khuzama Ishaq, M. F. (2021). Efficacy of *Lemna minor* and *Typha latifolia* for the treatment of textile industry. *Journal Pre-proof*.
- Hamad, M. T. (2020). Comparative study on the performance of *Typha latifolia* and *Cyperus Papyrus* on the removal of heavy metals and enteric bacteria from wastewater by surface constructed wetlands. *Chemosphere*.
- Hauwa M. Mustafa, G. H. (2021). Recent studies on applications of aquatic weed plants in phytoremediation of wastewater: A review article. *Ain Shams Engineering Journal*, σσ. 355-365.
- I. Vedrina-Dragojevit', D. D. (1997). Trichloroethene and tetrachloroethene in ground waters of Zagreb, Croatia . *The Science of the Total Environment*, σσ. 253-259.
- Linbo Qian, W. Z. (2016). Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*.
- Md. Israil Hossain, M. M.-N.-S. (2021). Synthesis and characterization of Graphene OxideAmmonium Ferric Sulfate composite for the removal of dyes from tannery wastewater. *Journal of Materials Research and Technology*, σσ. 1715-1727.
- N. CHAMKASEM, K. D. (1991). Use of ion-exclusion chromatography for monitoring fatty acids produced by bacterial anaerobic degradation of tetrachloroethene in ground water . *Journal of Chromatography*, σσ. 193-201.
- Nomchenge Yamkelani Mlunguza, S. N. (2020). Determination of selected antiretroviral drugs in wastewater, surface water and aquatic plants using hollow fibre liquid phase

[Type here]

microextraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*.

Patricia A. Janulewicz, R. J. (2013). Structural Magnetic Resonance Imaging in an adult cohort following prenatal and early postnatal exposure to tetrachloroethylene (PCE)-contaminated drinking water. *Neurotoxicology and Teratology*, σσ. 13-20.

R. A. Daryapurkar, T. N. (2001). Evaluation of kinetic constants for anaerobic fixed film fixed bed reactors treating tannery wastewater. *International Journal of Environmental Studies*.

Ramón López-Roldán, A. R.-A. (2016). Assessment of the water chemical quality improvement based on human. *Science of the Total Environment*, σσ. 334-343.

Sabrina Tamersit, K.-E. B. (2020). Treatment of tannery unhairing wastewater using carbon dioxide and zinc cations for greenhouse gas capture, pollution removal and water recycling. *Journal of Water Process Engineering*.

Shimin Zhai, M. L. (2021). Cyano and acylamino group modification for tannery sludge bio-char: Enhancement of adsorption universality for dye pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Sneha Korpe, P. R. (2021). Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Terttu Vartiainen, E. P. (1993). Population Exposure to Tri- and Tetrachloroethene and Cancer Risk: Two Cases of Drinking Water Pollution. *Chemosphere*, σσ. 1171-118.

Vishal Chandanshive, S. K.-H. (2020). In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere*.

X.ShiK., K. . (2021). Removal of Toxic Component of Wastewater by Anaerobic Processes.

Zhouwei Miao, X. G. (2015). Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(III) catalyzed percarbonate system. *Chemical Engineering Journal*, σσ. 286-294.

Αρβανιτέλλης, Γ. (2015). *ΤΕΧΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΡΜΑΤΟΣ - ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ*.

ΓΙΑΠΑΝΤΖΗΣ, Χ. (2019). Επεξεργασία βυρσοδεψικών αποβλήτων στην Μονάδα. *ΕΑΠ*.

Δημήτρης Κουρκούμπας, Ά. Π. (2019). Παρουσίαση του έργου LIFE Biomass C+ Στόχοι και Δράσεις. *Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης / Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων*.

Δίτσιος, Ν. (2021). Δ.Τ.Σ. ΑΕ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟ ΓΟΥΝΟΔΕΡΜΑΤΩΝ .

Εμμανουέλα, Μ. (2018). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με οξείδωση Photo Fenton.

Κασίμης, Σ. (2017). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με χημική οξείδωση Fenton.

Μαραγκάκη. (2018). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με οξείδωση Photo Fenton. *ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ*.

Οικονομίδης, Π. (2018). *ΟΜΑΔΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ*.

[Type here]

ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ. (1934). *Η ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ*.

Σωτηροπούλου, Χ. (1933). *ΓΕΝΙΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ ΚΑΙ ΑΙ ΠΡΩΤΑΙ ΥΛΑΙ ΤΟΥ ΒΥΡΣΟΔΕΨΟΥ*.

Φερετζάκης, Κ. (2014). Η Ρύπανση των υδάτων: Η Φύση του Προβλήματος και ο Έλεγχος της Ρύπανσης. *ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ*.

13. ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Δορά ζώου : https://infognomonpolitics.gr/2018/11/blog-post_73-3-2/

Τετραχλωροαιθυλένιο: <https://echa.europa.eu/el/substance-information/-/substanceinfo/100.004.388>

Απομάκρυνση και ανάκτηση χρωμίου από υγρά απόβλητα: <https://docplayer.gr/45973074-Episkopisi-methodon-apomakrynsis-kai-anaktisis-hromioy-apo-ygra-apovlita.html>

Salvinia molesta: <http://www.plantsoftheworldonline.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:17453700-1>

Typha latifolia:

https://www.google.com/search?q=typha+latifolia&rlz=1C1GCEA_enGR937GR937&sxsrf=ALeKk038F5s5PK94bapUX-V8vLT-QgZEag:1623777662377&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjL04mWk5rxAhU3hv0HHfwQAMsQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1366&bih=625#imgsrc=r3E1uB1JILumOM

Eichhornia crassipes:

https://www.google.com/search?q=eichhornia+crassipes&rlz=1C1GCEA_enGR937GR937&sxsrf=ALeKk00OE4dqXLUxOkW_af3TRake5--Nog:1623779418671&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=BKgm3y-A4A7s-M%252CHt-rVPcNH_tcfM%252C_%253BX143BVw7TpN78M%252Cujpkw0BBxUFa-M%252C_%253B2MIgJ-K7wTPabM%252CCuavwk_g4Z4KWM%252C_%253BBscXAdBllbxVHM%252CBTSsMvPxMXVqgM%252C_&vet=1&usg=AI4_kTQuPD42Z95LBdK3jOWpPvfcB410Q&sa=X&ved=2ahUKEwjoycXbmZrxAhVkhf0HHQIkChoQ_h16BAgIEAE#imgsrc=X143BVw7TpN78M