

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

**ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΑΠΟ
ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ Li**

Στέλιος Αντωνίου

Λεμεσός 2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΑΠΟ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ Li

Σύμβουλος καθηγητής
Δρ.Ιωάννης Βυρίδης

Λεμεσός 2016

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright ©Αντωνίου Στέλιος, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Με το τέλος της παρούσας πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους βοήθησαν στην διεκπεραίωση της. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Δρ. Βυρίδη Ιωάννη ο οποίος πρόσφερε το θέμα της πτυχιακής εργασίας και επέβλεπε την εκπόνηση της μέχρι τέλους. Χωρίς την υπομονή, την επιμονή, αλλά και την αισιοδοξία του δεν θα ήταν δυνατό να φτάσω στο τέλος της εργασίας αυτής. Μέσω της καθοδήγησης του και της συνεργασίας μας απέκτησα γνώσεις που δεν θα είχα αποκτήσει διαφορετικά.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδακτορικό φοιτήτρια Ελένη Ξενοφώντος για την βοήθεια της και τις συμβουλές της αλλά και για τις ώρες που αφιέρωσε για να με βοηθήσει στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τους συμφοιτητές μου με τις οποίους μοιραζόμασταν τον εργαστηριακό χώρο και είχαμε πάντα άριστη συνεργασία.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Δρ. Κώστα Κώστα επικεφαλή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος αλλά και σε όλο το ακαδημαϊκό προσωπικό του τμήματος για τις γνώσεις που μου πρόσφεραν κατά την διάρκεια των τεσσάρων χρόνων των σπουδών μου.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στα άτομα που πάντα είναι δίπλα μου με στηρίζουν στα δύσκολα, επευφημούν τις προσπάθειες μου και χαίρονται για τις επιτυχίες μου. Ευχαριστώ τους γονείς μου για όλα όσα μου έχουν προσφέρει μέχρι τώρα και για τους αγώνες και τις θυσίες που έχουν κάνει για το δικό μου καλό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η εκχύλιση κοβαλτίου από μπαταρίες (Li) τηλεφώνων με την δράση οξύφυλλων μικροοργανισμών. Μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν παραδοσιακές τεχνικές όσον αφορά την διαδικασία εκχύλισης. Τώρα με τη χρήση της βιοτεχνολογίας είναι δυνατή η ανάκτηση και ενίσχυση της εκχύλισης με τη δράση μικροοργανισμών. Η εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο, θεωρητικό μέρος, γίνεται αναφορά αρχικά στα γενικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του κοβαλτίου. Στη συνέχεια αναφέρεται στις μπαταρίες και τα προβλήματα από την χρήση τους, επίσης γίνεται αναφορά στην ανακύκλωση μπαταριών και σύλληψη των πολύτιμων μετάλλων μέσω της εκχύλισης και στους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Η βιοεκχύλιση είναι η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές διεργασίες που ακολουθήθηκαν για τη δράση μικροοργανισμών ικανών να δρουν αποτελεσματικά για την μεγιστοποίηση της διεργασίας της βιοεκχύλισης κοβαλτίου από απόβλητα μπαταριών. Στο επόμενο κεφάλαιο, τρίτο στην σειρά, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο όλων πείραμα όπως και τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα πειραματικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
Πίνακας περιεχομένων.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Μέρος.....	10
1.1 Κοβάλτιο.....	11
1.1.1 Παραγωγή και Χρήση του Κοβαλτίου.....	11
1.1.2 Επίδραση του Co στον άνθρωπο.....	10
1.2 Μπαταρία.....	12
1.2.1 Μπαταρία ιόντων λιθίου.....	13
1.3 Ανακύκλωση μπαταριών.....	14
1.4 Υδρομεταλλουργία.....	16
1.4.1 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες.....	17
1.4.2 Βιο-Υδρομεταλλουργία.....	18
1.4.2.1 Πλεονεκτήματα βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων.....	19
1.4.2.2 Μειονεκτήματα βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων.....	20
1.5 ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	20
1.5.1 Ιστορική ανασκόπηση.....	21
1.5.2 Βιολογικά στοιχεία για τους αυτότροφους μικροοργανισμούς.....	24
1.6 Ο μεταβολισμός ανόργανων ενώσεων.....	25
1.7 Οξείδωση του θείου.....	25
1.8 Οξείδωση του σιδήρου.....	26
1.9 Βιοχημεία της εκχύλισης με τη χρήση μικροοργανισμών.....	26
1.10 Παράγοντες που επιρεάζουν την βιοεκχύλιση.....	28

1.11 Υπόστρωμα.....	28
1.12 PH.....	28
1.12.1 Θερμοκρασία.....	29
1.12.2 Αερισμός.....	29
1.12.3 Άλλοι παράγοντες.....	30
1.13 Βαρέα Μέταλλα.....	30
1.13.1 Τοξικότητα των Βαρέων Μετάλλων.....	30
1.14 Αποτελέσματα άλλων επιστημών.....	33
2 Κεφάλαιο 2: Πειραματικό μέρος.....	35
2.1 Εισαγωγή.....	35
2.2 Εξαγωγή ηλεκτρονικού αποβλήτου.....	35
2.3 Γενική διαδικασία παρασκευής βιομέσων.....	36
2.4 Δημιουργία Δειγμάτων- Δειγματοληψία για μέτρηση κοβαλτίου στο μεταλλείο.....	37
2.5 Μέτρηση Fe^{+2}	38
2.6 Μέτρηση Fe^{+3}	38
2.7 Μέθοδο MPN (Μέθοδος πιθανής μέτρησης μικροοργανισμών).....	38
2.8 Ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer).....	39
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	42
Γενικά συμπεράσματα πειραμάτων της βιοεκχύλισης.....	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	48
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	
Πίνακας 1: Φυσιολογικά χαρακτηριστικά οξύφυλλων βακτηρίων που οξειδώνουν τον σίδηρο και το θείο.....	24
Πίνακας 2: Σύγκριση Αποτελεσμάτων σε σχέση με Άλλους Επιστήμονες.....	47

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Μπαταρία τηλεφώνου και η λειτουργία της	13
Εικόνα 2: Μια αποικία της <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . Το κοκκινωπό χρώμα είναι το αποτέλεσμα της παραγωγής.....	22
Εικόνα 3: Κύτταρα <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	23
Εικόνα 4: Ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer).....	41
Εικόνα 5: Μέτρηση PH για το τυφλό μας σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.....	42
Εικόνα 6: Μέτρηση PH για το μικροοργανισμό 3+6 που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.....	43
Εικόνα 7: Μέτρηση PH για το διάλυμα Μικροοργανισμών όπου καταναλώνουν οργανικό διαλύτη και μικροοργανισμούς 3+6 που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.....	43
Εικόνα 8: Συνολική καμπύλη βαθμονόμησης PH	44
Εικόνα 9: Μέτρηση Fe 2+ για το τυφλό δείγμα.....	44
Εικόνα 10 : Μέτρηση Fe 2+ για το διάλυμα μικροοργανισμών και τους 3+6 μικροοργανισμούς.....	45
Εικόνα 11: Μέτρηση Fe 2+ για τους μικροοργανισμούς από το μεταλλείο 3+6.....	45
Εικόνα 12: Συνολική Καμπύλη Συγκέντρωσης Κοβαλτίου για κάθε βιομέσο.....	46
Εικόνα 13: Συνολική Καμπύλη Ποσοτικής Συγκέντρωσης Κοβαλτίου για κάθε βιομέσο.....	46
Σχήμα 1: Μηχανισμός οξειδωσης του θείου.....	25
Σχήμα 2: Έμμεσο μηχανισμό (A): βακτήρια οξειδώνουν διαλυτού σιδήρου (II) σε σίδηρο (III) και του θείου σε θειικό άλας. Ιόντα τρισθενούς σιδήρου οξειδώνουν το σουλφιδικών ορυκτών σε ένα όξινο περιβάλλον.....	27

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

UV/Vis: Ultra Violet/ Visible

MPN: Μέθοδος πιθανής μέτρησης μικροοργανισμών (Most Probable Number)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΩΣ ανθρώπινα όντα είμαστε περήφανοι για την εξέλιξη μας ως είδος, την υψηλή νοημοσύνη μας, την κυρίαρχη θέση μας στο βασίλειο των ζώων, την τεχνολογική ανάπτυξη και άλλα επιτεύγματα μας για τα οποία θα μπορούσα να μιλώ επί ώρες. Αυτό όμως το οποίο δεν έχουμε κατανοήσει είναι το πόσο περιορισμένη είναι η αντίληψη μας για το τί συμβαίνει στον πλανήτη στον οποίο νομίζουμε ότι κυριαρχούμε.

Η εποχή που ζούμε είναι η εποχή των μεγάλων επιτευγμάτων της τεχνολογίας. Όμως οι ανάγκες σε πρώτες ύλες διαρκώς αυξάνονται, και ο κίνδυνος για την καταστροφή του περιβάλλοντος διαρκώς μεγαλώνει. Αρκετά από τα μέταλλα που χρησιμοποιούμε καθημερινά είναι συστατικά του φλοιού της γης, και όχι συνθετικά παρασκευασμένες χημικές ουσίες και για το λόγο αυτό δεν διασπώνται. Η εξόρυξη των βαρέων μετάλλων από τον φλοιό της γης θα συνεχίζεται, για την κατασκευή όχι μόνο μπαταριών, αλλά και πολλών άλλων προϊόντων. Ανακυκλώνοντας τις μπαταρίες και όποια άλλα υλικά είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν, περιορίζουμε την απόρριψη επικίνδυνων λυμάτων στις χωματερές.

Μέσω του αναπτυσσόμενου κλάδου της βιοτεχνολογίας ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τις ικανότητες των μικροοργανισμών προς όφελος του για βιοεκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων από τις μπαταρίες . Χημικές διεργασίες και αντιδράσεις οι οποίες γίνονται δύσκολα, μπορούν να πραγματοποιηθούν πολύ πιο εύκολα με την χρήση μικροοργανισμών. Πλέον οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τροφίμων, στη φαρμακοβιομηχανία, στην απορρύπανση, σε γεωργικές τεχνικές και σε άλλους πολλούς κλάδους από τους οποίους εξαρτάται η ευημερία μας και η ανάπτυξη μας. «Τα μικρόβια διαμόρφωσαν το παρελθόν, το παρόν και σίγουρα θα διαμορφώσουν και το μέλλον μας. » (Dixon 2002, σελ.241)

1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Μέρος

1.1 ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Το κοβάλτιο έχει ατομικό αριθμό 27, ατομικό βάρος 58,93 και ειδικό βάρος 8,9. Είναι ένα λευκό-ασημί μέταλλο, ανθεκτικό στη διάβρωση και στα αλκάλια, αλλά είναι διαλυτό σε οξέα. Από γεωχημική άποψη είναι παρόμοιο με το νικέλιο και εμφανίζει οξειδωτική κατάσταση της τάξεως II ή III (Adriano, 2001).

Περισσότεροι από 4 εκατομμύρια άνθρωποι έχουν χάσει τη ζωή τους στην κεντρική Αφρική στον πόλεμο για την απόκτηση του κοβαλτίου, ένα ανθεκτικό στη θερμότητα ορυκτό μέταλλευμα που χρησιμοποιείται ευρέως στα κινητά τηλέφωνα, τους φορητούς υπολογιστές και άλλα ηλεκτρονικά είδη. Το κοβάλτιο βρίσκεται στα τριών δισεκατομμυρίων ετών εδάφη της Rift Valley, μια περιοχή της Αφρικής. Από αυτά τα μεταλλεύματα εξάγεται το ταντάλιο το οποίο και χρησιμοποιείται για την κατασκευή πυκνωτών τανταλίου μικροσκοπικών ηλεκτρονικών στοιχείων που υπάρχουν στις ηλεκτρικές συσκευές. Το 80% των κοιτασμάτων αυτού του ορυκτού βρίσκονται στη Λαϊκή δημοκρατία του Κονγκό (DRC). Αυτή η ορεινή περιοχή ζούγκλας είναι το πεδίο μάχης αυτού που έχει ονομαστεί ο πρώτος παγκόσμιος πόλεμος της Αφρικής, έναν πόλεμο του Κογκολέζικου στρατού ενάντια σε έξι γειτονικές χώρες και των πολυάριθμων οπλισμένων φατριών (Ωκεανού,2013).

Ο πόλεμος άρχισε το 1998 όταν οι κογκολέζικες επαναστατικές δυνάμεις, με την υποστήριξη της Ρουάντας και της Ουγκάντας, κατέλαβαν το ανατολικό Κονγκό και κινήθηκαν προς τις στρατηγικές περιοχές μεταλλείας, επιτιθέμενοι στους πληθυσμούς αυτών. Ο στρατός της Ρουάντα έκανε σύντομα τζίρο πάνω από 20 εκατομμύρια δολάρια μηνιαίως από το εμπόριο κοβαλτίου. Ακόμη και σήμερα, ο πόλεμος συνεχίζεται παρά τη συμφωνία ειρήνης που υπογράφηκε το καλοκαίρι του 2002. Συμφωνία η οποία και υπογράφηκε έπειτα από τη δολοφονία του προέδρου του Κονγκό Laurent Kabila, τον Ιανουάριο του 2001, και μετά από πίεση που ασκήθηκε από τη Νότια Αφρική. Αλλά ενώ τα ξένα στρατεύματα έχουν επίσημα αποσυρθεί από το Κονγκό, οι εσωτερικές φατρίες παραμένουν στον πόλεμο (Ωκεανού,2013).

Το κοβάλτιο έχει μετασηματίσει την οικονομία του Κονγκό. Οι αγρότες που μετατοπίζονται από τα εδάφη τους δεν έχουν άλλη επιλογή εκτός από το να συμμετέχουν στις "ταξιαρχίες"

εξαγωγής κοβαλτίου. Η διαδικασία είναι όμοια με τη εξόρυξη χρυσού. Το κοβάλτιο βρίσκεται σκάβοντας κοιλάματα στις κοίτες των ποταμών, με τους εργάτες να ξύνουν τις βρωμιές για να βρουν το μέταλλευμα. Το κοβάλτιο καταλήγει από τα ορυχεία σε ειδικά ανταλλακτήρια που ελέγχονται και φορολογούνται από τους αντάρτες. Οι ξένοι έμποροι αγοράζουν έπειτα το μέταλλευμα και το στέλνουν στο εξωτερικό, συνήθως μέσω της Ρουάντα. Όλη η ποσότητα αγοράζεται από τρεις εταιρίες: Cabot (Αμερικάνικη), HC Starc (Γερμανική) και Nignexia (Κινέζικη) που είναι και οι μόνες εταιρίες με την ικανότητα να μετατρέπουν το κοβάλτιο σε σκόνη τανταλίου. Η σκόνη αυτή πωλείται έπειτα στη Nokia, τη Motorola, την Compaq, τη Sony και άλλους κατασκευαστές για χρήση στα κινητά τηλέφωνα καθώς και άλλα προϊόντα (Ωκεανού,2013).

1.1.1 Παραγωγή και Χρήση του Κοβαλτίου

Η παγκόσμια ετήσια εξόρυξη Co το 2000 ήταν 35,6 kt (USGS, 2004) και το 2003 ήταν 43,03 kt (WMSY, 2004). Η μεγαλύτερη ποσότητα Co χρησιμοποιείται για ειδικά κράματα. Η χρήση του Co είναι πολύ ευρεία και περιλαμβάνεται σε αρκετές βιομηχανίες, όπως η παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, εξοπλισμού αεροδιαστημικής και ηλεκτρολυτικών και μαγνητικών συσκευών. Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης, σε χημικές καταλύσεις στη σύνθεση καυσίμων, σε χρώματα και ως σκληρυντικό πλαστικού.

Ο κλάδος της φαρμακευτικής χρησιμοποιεί το κοβάλτιο για την παραγωγή ιατρικών και κτηνιατρικών φαρμάκων. Το ραδιονουκλεΐδιο ^{60}Co έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες θεραπείες ως πηγή ακτινοβολίας Γ . Αυτό το ραδιονουκλεΐδιο έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σε ειδικούς εξοπλισμούς στην παραγωγή χάλυβα. Εκτιμάται ότι περίπου το 2% του χρησιμοποιημένου Co στη μεταλλουργική βιομηχανία έχει απορριφθεί σαν λυματολάσπη (Kabata-Pendians and Mukherjee, 2007).

1.1.2 Επίδραση του Co στον άνθρωπο

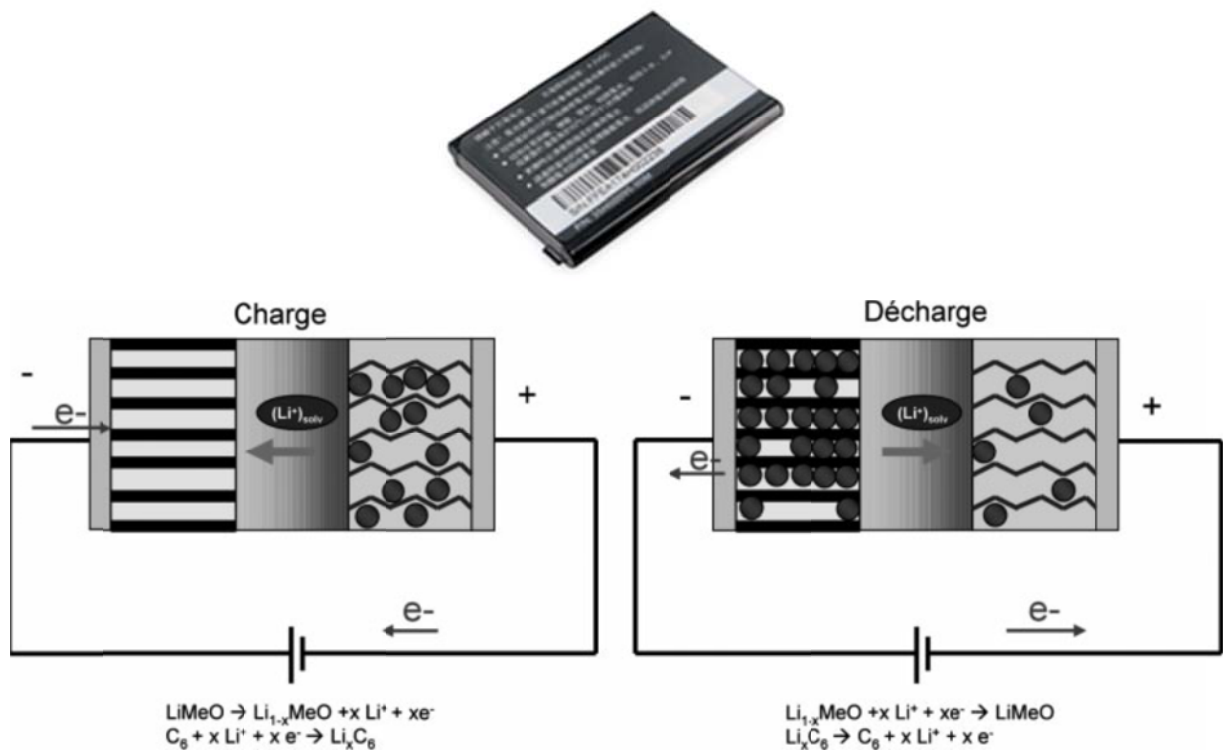
Το κοβάλτιο εμφανίζεται σε όλους τους ιστούς των θηλαστικών και η συγκέντρωσή του ποικίλει από 5,5-230 mg kg^{-1} , με την υψηλότερη τιμή να υπάρχει στο ήπαρ και η χαμηλότερη στον εγκέφαλο (Jorgensen, 2000). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση Co στον άνθρωπο έχει υπολογιστεί σε $< 20 \text{ mg kg}^{-1}$ (Li, 2000).

Το κοβάλτιο έχει ουσιαστική σημασία για τον άνθρωπο και για τα περισσότερα ζώα, ως συστατικό στοιχείο της βιταμίνης B₁₂. Το κοβάλτιο είναι πιθανό να δεσμεύεται από ορισμένες πρωτεΐνες και να αντικαθιστά άλλα δισθενή κατιόντα (π.χ., Zn, Mn) σε διάφορα ένζυμα, χωρίς οποιεσδήποτε επιπτώσεις. Ορισμένες οργανικές ενώσεις με το Co φαίνεται να συμμετέχουν στις διαδικασίες για τη σταθεροποίηση της δομής του DNA.

Η υπερβολική συγκέντρωση στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί μυοκαρδιοπάθεια, αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, υποθυρεοειδισμό, βλάβες στο πάγκρεας, υπερπλασία του μυελού και μερικές μορφές καρκίνου (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

1.2 Μπαταρία

Ονομάζεται η συσκευή που μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Επίσης μπορεί να συμβεί και η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η ηλεκτρική ενέργεια να μετατραπεί σε χημική μέσω της αντίστροφης αντίδρασης. Αυτό γίνεται στην επαναφορτιζόμενη μπαταρία. Πρέπει να τονιστεί εξ αρχής ότι ο όρος "μπαταρία" είναι μετάφραση του αγγλικού όρου "battery" και σημαίνει συστοιχία κελιών. Οι ελληνικοί όροι είναι "συσσωρευτής" και "συστοιχία συσσωρευτών", αλλά έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται η λέξη "μπαταρία" και να υποδηλώνει οποιοδήποτε από τα δύο. Ο όρος "κελί" υποδηλώνει τη βασική μονάδα μέσα στην οποία λαμβάνει χώρα η παραπάνω διαδικασία. Η "μπαταρία" λοιπόν, αποτελείται από ένα ή περισσότερα "κελιά", τα οποία είναι συνδεδεμένα παράλληλα ή σε σειρά ώστε να επιτύχουμε τα επιθυμητά χαρακτηριστικά λειτουργίας (τάση και χωρητικότητα) (Merriam-Webster, 2009).



Εικόνα 1: Μπαταρία τηλεφώνου και η λειτουργία της

1.2.1 Μπαταρία ιόντων λιθίου

Μία μπαταρία ιόντων λιθίου είναι μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία που περιέχει διάφορα κύτταρα στα οποία τα ιόντα λιθίου κινούνται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Ένα κύτταρο μπαταρίας ιόντων λιθίου περιέχει τέσσερα κύρια συστατικά: καθόδου, ανόδου, ηλεκτρολύτη και το διαχωριστικό. Η κάθοδος είναι συνήθως ένα υλικό μεταλλικού οξειδίου του λιθίου, το οποίο εκπέμπει ιόντα λιθίου προς την άνοδο κατά τη διάρκεια της φόρτισης και λαμβάνει ιόντα λιθίου κατά την εκφόρτιση, ενώ η άνοδος λαμβάνει τα ιόντα λιθίου από την κάθοδο κατά την διάρκεια φόρτισης και εκπέμπει ιόντα λιθίου κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης. Ο ηλεκτρολύτης είναι μια δεξαμενή του λιθίου και περιέχει ψηλού βαθμού άλας λιθίου ($LiPF_6$, $LiBF_4$, κλπ) διαλυμένο σε έναν διπολικό απρωτικό διαλύτη όπως ένα μίγμα ανθρακικών αλκυλίων, λακτόνη. Η διαχωριστής είναι ένα μικρό-πορώδη πολυμερή μεμβράνη που επιτρέπει ιόντα λιθίου να περάσουν μέσα από τους πόρους, η οποία εμποδίζει βραχυκυκλώματα μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Κάθοδοι κατασκευάζονται από υλικά επικολλημένα σε αλουμινόχαρτο. Πάστα καθόδου περιέχει 80-85% σκόνη υλικό της καθόδου όπως ως οξείδιο μετάλλου λιθίου, 10%

συνδετικό (φθοριούχο πολυβινυλιδένιο), 5% μαύρο ακετυλένιο με κάποια N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη. Η πάστα είναι επικαλυμμένη και στις δύο πλευρές του φύλλου αλουμινίου με ένα πάχος από 40-150 μm. Οξειδίο του κοβαλτίου λιθίου χρησιμοποιείται συνήθως σε μπαταρίες ιόντων λιθίου όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και κάμερες λόγω υψηλής πυκνότητας ενέργειας.

Συγκεκριμένα από το 1991, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι πηγή ενέργειας της επιλογής για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Πρόσφατα, Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου θεωρείται η καλύτερη τεχνολογία για βιώσιμες μεταφορές, επειδή μπορεί να παρέχει υψηλής ενέργειας δύναμη ανά μονάδα βάρους της μπαταρίας, επιτρέποντάς τους να είναι ελαφρύτερο και μικρότερη από ό, τι άλλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η παραγωγή μπαταριών ιόντων-λιθίου θα αυξηθεί περαιτέρω τα επόμενα χρόνια, καθώς προβλέπεται ότι 3,2 εκατομμύρια υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα και τα ηλεκτρικά οχήματα θα πωλούνται μέχρι το 2015 (Scrosati and Garche 195:2419–2430, 2010).

1.3 Ανακύκλωση μπαταριών

Ανακύκλωση μπαταριών είναι η διαδικασία ανάκτησης και αξιοποίησης των υλικών που αποτελούν τις μπαταρίες, δηλαδή η απόσπαση των μετάλλων της μπαταρίας και η επαναφορά τους στον φυσικό και οικονομικό κύκλο, με την επαναχρησιμοποίηση τους για την κατασκευή νέων μπαταριών ή άλλων προϊόντων. Τελικός σκοπός της ανακύκλωσης είναι η εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών, καθώς και η μείωση του όγκου απορριμμάτων (Αφής, 2014).

Αρκετά από τα μέταλλα που χρησιμοποιούμε καθημερινά είναι συστατικά του φλοιού της γης, και όχι συνθετικά παρασκευασμένες χημικές ουσίες και για το λόγο αυτό δεν διασπώνται. Οι ζωντανοί οργανισμοί τα απορροφούν με το νερό, τον αέρα και την τροφή και δύσκολα μπορούν να τα αποβάλλουν. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται βιοσυσσώρευση, και προκαλεί μεγάλο προβληματισμό στους περιβαλλοντολόγους. Αρκετές δηλητηριάσεις έχουν κατά καιρούς καταγραφεί σε διάφορες χώρες στο παρελθόν, με αιτία τα βαρέα μέταλλα.

Η εξόρυξη των βαρέων μετάλλων από τον φλοιό της γης θα συνεχίζεται, για την κατασκευή όχι μόνο μπαταριών, αλλά και πολλών άλλων προϊόντων. Ανακυκλώνοντας τις μπαταρίες και όποια

άλλα υλικά είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν, περιορίζουμε την απόρριψη επικίνδυνων λυμάτων στις χωματερές.

Πολύ συχνά στις χωματερές συμβαίνουν ατυχήματα, όπως πυρκαγιές, από τα εύφλεκτα απορρίμματα. Τα μέταλλα που εξαερώνονται κατά την καύση των απορριμμάτων, στην συνέχεια καταλήγουν με την βροχή στο νερό και το έδαφος. Επίσης, τα στραγγίσματα των χωματερών αποτελούν ιδιαίτερο πρόβλημα, καθώς μολύνουν τον υδροφόρο ορίζοντα. Ανακυκλώνοντας τις μπαταρίες, εμποδίζουμε όλες τις παραπάνω δυσάρεστες επιπτώσεις της απόρριψης των μπαταριών στις χωματερές, προστατεύοντας έτσι την φύση με τον αποτελεσματικότερο τρόπο. Ακόμη, εκτός από βαρέα μέταλλα, οι μπαταρίες εμπεριέχουν και διαβρωτικά οξέα, τα οποία θα μπορούσαν και αυτά να ξαναχρησιμοποιηθούν. Τα οξέα αυτά είναι βλαβερά, και προκαλούν προβλήματα στους ανθρώπινους οργανισμούς, κυρίως στα μάτια και το δέρμα. Η απόρριψη των μπαταριών στις χωματερές διευκολύνει την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον (Αφής, 2014).

Η ανακύκλωση είναι μία διαδικασία που πρέπει να γίνει πλέον μέρος της ζωής μας. Εκτός από την προστασία του περιβάλλοντος από ρυπογόνους ουσίες, ακόμη ένα σημαντικό όφελος είναι ο περιορισμός της σπατάλης πρώτων υλών.

Ήδη η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει σχετική νομοθεσία για τον περιορισμό της αλόγιστης χρήσης βαρέων μετάλλων: απαγορεύτηκε από την 1/1/1993 η εμπορία μπαταριών με ποσότητα υδραργύρου άνω του 0,005% κατά βάρος, και ήδη έχουν θεσπιστεί τα ανώτερα όρια των βαρέων μετάλλων στο νερό, την ατμόσφαιρα και το έδαφος, και οι σχετικές κυρώσεις για τους παραβάτες. Αλλά η πιο σημαντική ενέργεια ήταν η νομοθεσία για την έναρξη των συστημάτων εναλλακτικής διαχείρισης σε όλες της χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Με την ανακύκλωση, ξαναβάζουμε στο ρεύμα παραγωγής τα υλικά που μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν. Ειδικά τα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των υλικών που ανακυκλώνονται σχετικά εύκολα. Μπορούμε με διάφορες βιομηχανικές μεθόδους να τα διαχωρίσουμε, και στην συνέχεια να τα λιώσουμε για να κατασκευάσουμε νέα προϊόντα.

Κατά την εξόρυξη των μετάλλων, σπαταλάτε ενέργεια σε ηλεκτρικό, και αέριο, τόσο για την εξόρυξη τους όσο και για την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Ένα σεβαστό ποσοστό ενέργειας καταναλώνεται για την μετατροπή αυτών των μεταλλευμάτων σε μέταλλα κατάλληλα για την παρασκευή προϊόντων. Υπολογίζεται πως για κάθε τεμάχιο μπαταρίας που ανακυκλώνεται, το ποσοστό της ενέργειας που εξοικονομείται φτάνει έως και το 80%.

Τα οφέλη από την ανακύκλωση μπαταριών είναι κοινά για όλους, Δημιουργούμε ένα καλύτερο περιβάλλον για εμάς και τα παιδιά μας. Σε όλες τις χώρες της Ευρώπης, η ανακύκλωση μπαταριών γίνεται για:

- Την προστασία του περιβάλλοντος και την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής των πολιτών
- Την μείωση του όγκου των απορριμμάτων τα οποία καταλήγουν στα ΧΥΤΑ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής απορριμμάτων)
- Την εξοικονόμηση πρώτων υλών
- Την εξοικονόμηση ενέργειας
- Την δημιουργία νέων θέσεων εργασίας
- Την συνεισφορά στον πολιτισμό, εφόσον η εναλλακτική διαχείριση των απορριμμάτων αποτελεί δείκτη πολιτισμού.

Κάθε μπαταρία έχει ένα «κύκλο ζωής». Ξεκινάει από το εργοστάσιο κατασκευής της και καταλήγει στον τελικό χρήστη.

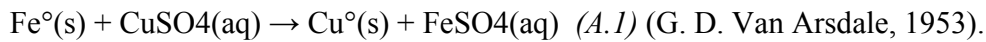
Όταν η μπαταρία αδειάσει και την πετάξουμε στα σκουπίδια διακόπτουμε τον κύκλο ζωής της, χάνουμε πολύτιμες πρώτες ύλες και κατά συνέπεια ενέργεια, ενώ κάποια στοιχεία της μπορούν να περάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα με επικίνδυνες επιπτώσεις για την υγεία του ανθρώπου. Αντίθετα, αν ρίξουμε την άδεια μπαταρία στους κάδους συλλογής, ο «κύκλος ζωής» της μπαταρίας συνεχίζεται, τα βασικά στοιχεία της ανακυκλώνονται για να καταλήξουν στην παραγωγή νέων μπαταριών ή άλλων προϊόντων (Αφής, 2014).

1.4 Υδρομεταλλουργία

Η υδρομεταλλουργία είναι ο κλάδος της εξαγωγικής μεταλλουργίας που ασχολείται με την παραγωγή (εξαγωγή) μετάλλων, κραμάτων ή καθαρών χημικών ενώσεων μεταλλικών στοιχείων από ορυκτά ή άλλες πρώτες ύλες, με την χρήση υδατικών διαλυμάτων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Το μέταλλο ή κράμα ή χημική ένωση συνήθως ανακτάται με ηλεκτρόλυση ή με κατακρήμνιση εντός του διαλύματος.

Υδρομεταλλουργικές διεργασίες χρησιμοποιούνται μόνον για την παραγωγή μη σιδηρούχων .

Το 1752, οι ισπανοί μεταλλωρύχοι άρχισαν να παράγουν συστηματικά μεταλλικό χαλκό από το «βιτριόλι» με την προσθήκη μεταλλικού σιδήρου:



Οι υδρομεταλλουργικές κατεργασίες περιλαμβάνουν: την εκχύλιση (διαλυτοποίηση των ορυκτών με οικονομικό ενδιαφέρον), τον καθαρισμό του διαλύματος που προκύπτει από την εκχύλιση, και την ανάκτηση του μετάλλου στην μορφή καθαρού στοιχείου ή καθαρού άλατος (F. Habashi, 1970).

1.4.1 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Εκχύλιση

Η εκχύλιση γίνεται συνήθως σε δεξαμενές που μπορεί να είναι αναδευόμενες ή μη αναδευόμενες. Στις μέρες μας χρησιμοποιούνται κυλινδρικές αναδευόμενες δεξαμενές, η ανάδευση γίνεται μηχανικά ή με την εμφύσηση αέρα (δεξαμενές Pachuca).

Μία άλλη πολύ διαδεδομένη τεχνική εκχύλισης είναι η εκχύλιση σε σωρούς. Το μέταλλευμα προς εκχύλιση συγκεντρώνεται σε σωρούς. Κάτω από τους σωρούς τοποθετείται αδιαπέραστη γεωμεμβράνη. Οι σωροί καταβρέχονται με διάλυμα οξέος και το μεταλλοφόρο διάλυμα συγκεντρώνεται στην απορροή των σωρών. Η εκχύλιση σε σωρούς χρησιμοποιείται πολύ για την παραγωγή χρυσού, χαλκού και ουρανίου από φτωχά αλλά μεγάλα σε όγκο κοιτάσματα (Australian Uranium Association 2007, σελ.40).

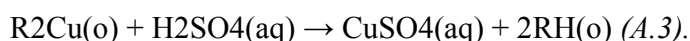
Καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος

Ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος από άλλες διαλυμένες ακαθαρσίες γίνεται με αντιδράσεις κατακρήμνισης, εξουδετέρωσης ή απλής αντικατάστασης. Μία άλλη πιο σύγχρονη τεχνική καθαρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος είναι με την χρήση οργανικών διαλυτών γνωστή ως εξαγωγή με οργανικό διαλύτη. Το μεταλλοφόρο διάλυμα έρχεται σε επαφή με μία οργανική φάση, η οποία περιέχει κάποιο οργανικό οξύ RH (ή άλλη οργανική ένωση) με μεγάλη

ικανότητα δημιουργίας οργανομεταλλικών συμπλόκων και πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Το μέταλλο — έστω χαλκός — ενώνεται με τον οργανικό διαλύτη και περνάει στην οργανική φάση (φόρτιση):



Κατόπιν η μεταλλοφόρος οργανική φάση έρχεται σε επαφή με ένα καθαρό υδατικό διάλυμα κατάλληλης οξύτητας, ώστε να αποδεσμευτεί το μέταλλο από την οργανική φάση και να μεταφερθεί στο καθαρό διάλυμα και να αναγεννηθεί ο οργανικός διαλύτης (αποφόρτιση).



Ανάκτηση του μετάλλου

Η τελική ανάκτηση του μετάλλου γίνεται συνήθως με ηλεκτρόλυση, οπότε γίνεται λόγος για ηλεκτρολυτική ανάκτηση. Έτσι ανακτώνται π.χ. καθαρός χαλκός και καθαρός ψευδάργυρος από αντίστοιχα θειικά διαλύματα. Μέταλλα τα οποία δεν ανακτώνται με ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων, ανακτώνται με ηλεκτρόλυση τηγμάτων. Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται και για τον καθαρισμό ακάθαρτων μετάλλων, όπως αργό χαλκό (άνοδοι). Στην περίπτωση αυτή, γίνεται λόγος για ηλεκτρολυτικό καθαρισμό (BioMineWiki,2007). Ωστόσο, η εκχύλιση με αυτά τα χημικά γίνεται οικονομικά ασύμφορη λόγω των πολύπλοκων εγκαταστάσεων που χρειάζονται, με εξαίρεση το θεικό οξύ. Η εφαρμογή της βακτηριακής οξειδωσης της διαδικασίας για να εξάγει το χαλκό από τα θειούχα μεταλλεύματα του δίνει την ευκαιρία να αναπτυχθεί μια οικονομικά εφικτή μέθοδος, απαλλαγμένη από ρύπανση και μη ενεργοβόρα.(Phd project) Έτσι, έχει προκύψει μια άλλη μέθοδος εξαγωγής του μετάλλου από το μέταλλευμα γνωστή και σαν βιοδρομεταλλουργεία.

1.4.2 Βιο-Υδρομεταλλουργεία

Η Βιοϋδρομεταλλουργεία αποτελεί ειδικότερη εφαρμογή της βιοτεχνολογίας στη μεταλλουργική βιομηχανία. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τον κλάδο που προήλθε από τη σύζευξη της Βιοτεχνολογίας και της Υδρομεταλλουργείας και ασχολείται με την εξαγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα με την τεχνική της βιοεκχύλισης (bioleaching, εκλεκτική διαλυτοποίηση με μέσα εκχύλισης που περιέχουν μικροβιακά στελέχη ή προϊόντα μεταβολισμού τους) καθώς και την ανάκτηση μετάλλων από μεταλλοφόρα διαλύματα με την τεχνική της βιορρόφησης (ή βίο-δέσμευσης ή βίο-συσσώρευσης, biosorption) .

Τη δεκαετία του 1960 είχε γίνει αντιληπτό στα μεταλλεία ουρανίου της περιοχής του Eliot Lake του Οντάριο Καναδά ότι τα νερά των μεταλλείων ήταν όξινα και περιείχαν παράλληλα ικανές συγκεντρώσεις ουρανίου και τρισθενούς σιδήρου. Σύντομα διαπιστώθηκε ότι η τυχαία διαλυτοποίηση του ουρανίου από το φτωχό (στείο για τα δεδομένα της εποχής) μετάλλευμα των εξοφλημένων μετώπων οφειλόταν στην επίδραση της φυσικής παρουσίας των βακτηρίων του γένους *Thiobacillus*.

Η Βιοϋδρομεταλλουργία έχει εξελιχθεί σε μία εναλλακτική μεθοδολογία για την αξιοποίηση μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών και, επίσης, για την ανάκτηση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ταυτόχρονα, μέσα από τις διαδικασίες αυτές, υπηρετείται η περιβαλλοντική προστασία είτε ανακτώντας χρήσιμα μέταλλα από φτωχά μεταλλεύματα ή στείρα ή απόβλητα μεταλλουργίας είτε συμβάλλοντας καθοριστικά στην επίλυση σημαντικότερων περιβαλλοντικών προβλημάτων της μεταλλευτικής τεχνολογίας: πχ. όξινη απορροή μεταλλείων, αποθείωση ορυκτών ανθράκων, αύξηση απόδοσης προβληματικών κοιτασμάτων πετρελαίου κλπ (Τζεφέρη & ορυκτοσπλουτος,2012).

Σήμερα, οι εφαρμογές της σε βιομηχανική κλίμακα είναι οι εξής

α) Εκχύλιση χαλκού και ουρανίου σε σωρούς (heaps), αποθέσεις στείρων (dumps) και επί τόπου (in situ) στις Δυτικές Η.Π.Α., Αυστραλία, πρώην Ε.Σ.Σ.Δ., Χιλή, Περού, Ισπανία, Μεξικό, Καναδά και Κύπρο (Τορμα Α.Ε.1986, σελ.49-63 & Αγατζινή-Λεονάρδου,Τζεφέρης 1992, σελ.7-24).

β) Προκατεργασία βιολογικής οξειδωσης για τη βελτίωση της ανάκτησης χρυσού και αργύρου, κατά την κυάνωση, από δυσκατέργαστα θειούχα συμπυκνώματα (Ν. Αφρική, Η.Π.Α., Βραζιλία, Αυστραλία, Γκάνα) (Hackl 1990, σελ.1325-1326 & Lawrence, Marchant 1987, σελ.199-211) .

γ) Επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων για την ανάκτηση μεταλλικών αξιών(βιορρόφηση).

1.4.2.1 Πλεονεκτήματα βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων

Οι βιολογικές τεχνικές εξαγωγής μετάλλων είναι εφαρμόσιμες σε όλες τις ποιότητες μεταλλευμάτων καθώς και σε απορρίματα της συμβατικής κατεργασία τους, κάτι που δεν μπορεί να γίνει πυρομεταλλουργικά με οικονομικό τρόπο. Για παράδειγμα, η οριακή περιεκτικότητα

χαλκού για βακτηριακή εκχύλιση είναι κάτω από 0.3%, περίπου 0.15%. Επίσης, το κοίτασμα του Talnivaara (Φινλανδία) περιέχει μόνο 0.23% νικελίου διεσπαρμένο κυρίως στον θειούχο πεντλαδίτη.

Η βιοεκχύλιση έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, ακριβώς επειδή η θερμοκρασία λειτουργίας, στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι αυτή του περιβάλλοντος, συνεπώς πρόκειται για λιγότερο ενεργοβόρα τεχνική, ασφαλέστερη κι ευκολότερα ελεγχόμενη από τεχνική άποψη.

Από περιβαλλοντικής απόψεως, η βιοεκχύλιση είναι σχετικώς ακίνδυνη, διότι δεν συνοδεύεται από θειώδεις εκπομπές και το απόρριμμα παράγεται είτε σε υγρά είτε σε στερεά μορφή, η οποία είναι ευκολότερα ελεγχόμενη.

Η βακτηριακή κατεργασία έχει χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Για παράδειγμα, ο χαλκός μπορεί να παραχθεί από στείρα εκμετάλλευσης με το 35-50% του κόστους της συμβατικής τήξης θειούχων συμπυκνωμάτων (Torma 1986, σελ.49-63).

1.4.2.2 Μειονεκτήματα βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων

Χαμηλές ταχύτητες αντίδρασης, έλλειψη εκλεκτικότητας, δύσκολη προσαρμογή σε ακραίες συνθήκες, ανάγκη εκπαίδευσης ειδικών επιστημόνων κλπ. Εντούτοις, αναμένεται, ότι η συνεχής βελτίωση των χρησιμοποιούμενων αντιδραστήρων, μαζί με τη συνεχιζόμενη εξέλιξη στη γενετική μηχανική, θα καταστήσουν δυνατή την ανάπτυξη νέων βιοϋδρομεταλλουργικών μεθόδων ικανών να ξεπεράσουν τους περιορισμούς αυτούς (Τζεφέρη & oryktosploutos.net) .

1.5 ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ

1.5.1 Ιστορική ανασκόπηση

Με την ευρύτερη έννοια του όρου βιοεκχύλιση ορίζεται το αποτέλεσμα της δράσης ορισμένων μικροοργανισμών για την διαλυτοποίηση, μεταφορά και απόθεση μετάλλων και ορυκτών στο περιβάλλον. Η βιοεκχύλιση συμβαίνει στη φύση αφότου σχηματίστηκαν τα θειούχα μεταλλεύματα και εμφανίσθηκαν οι ικανοί προς τούτο μικροοργανισμοί. Σύμφωνα με αρχαιολογικές ενδείξεις, ο άνθρωπος μπορεί να είχε εκμεταλλευθεί αυτή τη διεργασία από τα πρώτα Ρωμαϊκά χρόνια. Ο συγγραφέας του μεσαίωνα Παράκελσος περιγράφει την καταβύθιση

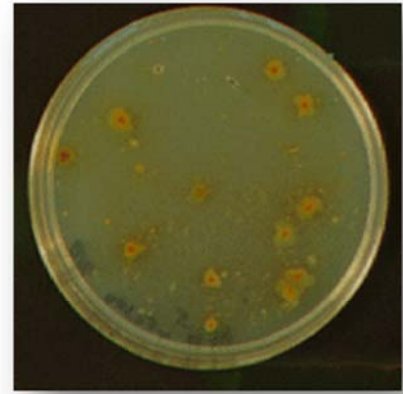
διαλυτού χαλκού από τα νερά μεταλλείων. Οι σύγχρονοι του Basil Valentine και Georgius Agricola περιγράφουν την ανάκτηση θειικού χαλκού ("blue vitriol") σε νερά μεταλλείου από σωρούς μεταλλεύματος εκτεθειμένους σε φυσική διάβρωση. Η βακτηριακή δράση συνδεόταν με τη διαλυτοποίηση των ορυκτών του χαλκού. Στα μέσα του 18ου αιώνα, στα μεταλλεία Rio Tinto της Ισπανίας γινόταν εκχύλιση σωρών στείρων ή φτωχών θειούχων μεταλλευμάτων σε μεγάλη κλίμακα, αλλά τότε η διαλυτοποίηση αυτή εθεωρείτο ως καθαρά χημική διεργασία. Φυσική εκχύλιση μετάλλων γινόταν επίσης στο Περού, στον Καναδά (1923), στις Η.Π.Α. (1926) και σε άλλες χώρες με άγνοια της συμβολής των μικροοργανισμών(Brierley 1978, σελ.206-262. & Lundgren, Silver 1980, σελ.263-283. & Brierley 1990, σελ.28-30).

Οι Colmer & Hinkle το 1947 ανέφεραν την ανακάλυψη της παρουσίας και του ρόλου του *Thiobacillus ferrooxidans* στα όξινα νερά λιγνιτωρυχείου. Μέχρι τη δεκαετία του '70, τα βακτήρια χρησιμοποιήθηκαν, κυρίως, για την εκχύλιση χαλκού σε αποθέσεις στείρων και ουρανίου επί τόπου. Το 1978, στη βακτηριακή δράση αποδιδόταν το 18% της παραγωγής Cu από φτωχά κοιτάσματα στις Η.Π.Α. και πάνω από το 10% της συνολικής παραγωγής Lawrence, Marchant 1987, σελ.199-211. & Torma 1986, σελ. 49-63.).

Η εφαρμογή της τεχνολογίας βιοεκχύλισης θα επεκταθεί στο μέλλον όταν η βιομηχανία δείξει μεγαλύτερη εμπιστοσύνη σ'αυτήν. Η βιοεκχύλιση θα εξελιχθεί με τη χρήση και άλλων μικροοργανισμών, εκτός από τα οξειδωτικά των θειούχων ορυκτών *T. ferrooxidans* και τα οξειδωτικά του σιδήρου θερμοφιλα βακτήρια. Οι μελλοντικές εξελίξεις περιλαμβάνουν τη γενετική μετατροπή μικροοργανισμών (genetic engineering) για τη βελτίωση των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται στην εξαγωγή και ανάκτηση μετάλλων.

1.5.2 Βιολογικά στοιχεία για τους αυτότροφους μικροοργανισμούς

Οι θειοβάκιλλοι (*Thiobacillus sp*): Το όνομα του γένους *Thiobacillus* χρησιμοποιήθηκε πρώτος ο Beijerinck το 1904 (PINCHES,1972) για να περιγράψει εκείνα τα βακτήρια που οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις του θείου και αποθέτουν θείο εκτός του κυττάρου. Οι θειοβάκιλλοι περιλαμβάνονται στην οικογένεια *Thiobacteriaceae*, η οποία αποτελεί μία ομάδα βακτηρίων που χαρακτηρίζονται από τον χημειοσυνθετικό μεταβολισμό τους. Όλα τα μέλη του γένους *Thiobacillus*



Εικόνα 2: Μια αποικία της *Thiobacillus ferrooxidans*. Το κοκκινωπό χρώμα είναι το

μπορούν να χρησιμοποιήσουν την οξείδωση του θείου για την παραγωγή μεταβολικά χρήσιμης ενέργειας. Γι' αυτό το λόγο, περιγράφονται ως χημειολιθότροφα. Οι θειοβάκιλλοι μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με την ικανότητά τους για παραγωγή ενέργειας και αφομοίωση άνθρακα:

Χημειολιθότροφοι - αυτότροφοι (obligate autotrophs): οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις θείου για την παροχή της απαραίτητης ενέργειας για ανάπτυξη σ' ένα περιβάλλον όπου το CO₂ είναι η μόνη πηγή άνθρακα. Δεν είναι ικανοί να παράγουν ενέργεια από οργανικά υποστρώματα (*T.thiooxidans, T. ferrooxidans*).

Μικτότροφοι (facultative autotrophs): παράγουν ενέργεια για την αφομοίωση άνθρακα είτε από την οξείδωση θείου είτε από την οξείδωση οργανικών ενώσεων (*T. Novellus, T. intermedius*).

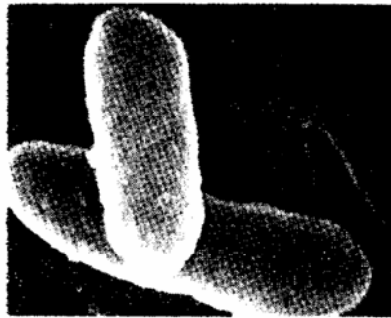
Χημειολιθοτροφικοί ετερότροφοι: αυτά τα βακτήρια είναι ανίκανα να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα ως τη μόνη πηγή άνθρακα. Η διαφορά τους από τα ετερότροφα είναι η χημειοσυνθετική τους ικανότητα (*T. acidophilus, T. versutus*).

Μορφολογικά, οι θειοβάκιλλοι είναι μικρού έως μέσου μήκους ράβδοι, αρνητικοί κατά Gram, που αναπαράγονται με δυαδική διάσπαση (διχοτόμηση), χωρίς παραγωγή σπορίων. Ένα είδος (*T. ferrooxidans*) είναι ικανό να χρησιμοποιεί και δισθενή σίδηρο ως οξειδώσιμο υπόστρωμα. Το φυσικό τους περιβάλλον μπορεί να είναι θαλάσσιο, υδατικό ή χερσαίο, αλλά βρίσκονται κατ'εξοχήν στα όξινα νερά μεταλλείων στα οποία εξορύσσονται μεταλλεύματα που περιέχουν θειούχα ορυκτά.

Τα είδη του γένους που έχουν βιομηχανική σημασία λόγω της ικανότητάς τους να οξειδώνουν θειούχα ορυκτά είναι τα εξής:

T. thiooxidans (απομονώθηκε από τους Waksman & Joffe, 1921). Τα μέλη αυτού του είδους είναι καθαρά χημειολιθότροφα βακτήρια που οξειδώνουν το ανόργανο θείο. Είναι αερόβια και αντέχουν σε τιμές pH κάτω από 2.0.

T. ferrooxidans (απομονώθηκε από τους Colmer & Hinkle, 1947). Τα μέλη αυτού του είδους είναι παρόμοια με τον *T. thiooxidans* αλλά μπορούν να οξειδώνουν και δισθενή σίδηρο πέρα από τα θειούχα ορυκτά (Εικόνα 1.8). Πρόσφατες έρευνες (Karavaiko 1988, σελ.1-350. & Ragusa, Madgwick 1990, σελ.109-120) έχουν αποδείξει ότι ο *T. ferrooxidans* οξειδώνει ενζυμικά και τα εξής μεταλλικά ιόντα: U^{4+} , Cu^{+} , Se^{2-}



Εικόνα 3 Κύτταρα *Thiobacillus ferrooxidans*.

Στον Πίνακα 1 δίνονται τα φυσιολογικά χαρακτηριστικά των οξύφιλων βακτηρίων που οξειδώνουν τον σίδηρο και το θείο.

	<i>Thiobacillus Ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus Thiooxidans</i>	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Sulfolobus Acidocaldarius</i>
Μορφή και μέγεθος	ράβδοι 0.5x1.5ì m	ράβδοι 0.5x2.0ì m	σπειροειδή	Σφαιροειδή 1.0ì m

κυττάρων				
Περίβλημα κυττάρου	αρνητικό κατά Gram	αρνητικό κατά Gram	αρνητικό κατά Gram	
Φυσικό περιβάλλον	όξινα νερά μεταλλείων	όξινα νερά μεταλλείων	όξινα νερά μεταλλείων	θερμές πηγές
Πηγές ενέργειας	Fe ²⁺ , S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ , θειούχα ορυκτά	S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻	Fe ²⁺	Fe ²⁺ , S ⁰
Πηγές Άνθρακα	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂ , οργανικός C
Πηγές Αζώτου	NH ₄ ⁺ , N ₂	NH ₄ ⁺ , N ₂	NH ₄ ⁺	
Εύρος pH	1.0-5.0	0.5-5.0	1.5-5.0	0.5-5.0
Βέλτιστο pH	(2.5)	(2.0)	(3.0)	(1.5)
Θερμοκρασία ανάπτυξης (βέλτιστη)	5-40oC (35oC)	5-40oC (28oC)	5-40oC (30oC)	60-75oC (70oC)

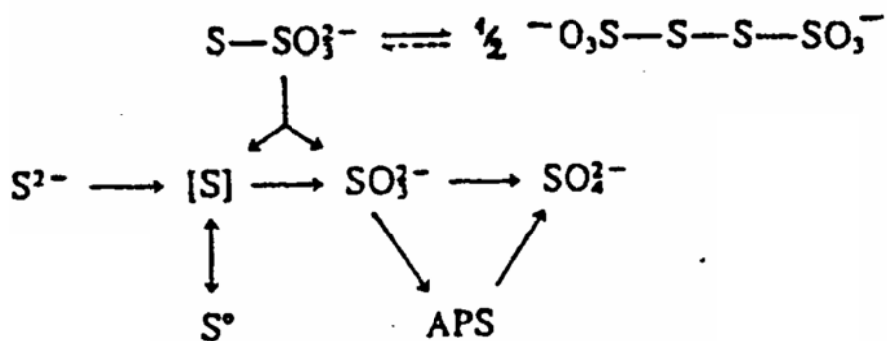
Πίνακας 1 Φυσιολογικά χαρακτηριστικά των οξύφιλων βακτηρίων που οξειδώνουν τον σίδηρο και το θείο.

1.6 Ο μεταβολισμός ανόργανων ενώσεων

Έχει αποδειχθεί ότι όλοι οι θειοβακίλλοι είναι ικανοί να αντλούν μεταβολικά χρήσιμη ενέργεια από την οξείδωση ανόργανων ενώσεων του θείου. Αυτή η ενέργεια παράγεται με τη μορφή μορίων τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP - Adenosine Tri-Phosphate), μέσω της διαδικασίας οξειδωτικής φωσφορυλίωσης. Τα μόρια ATP μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους βιοσυνθετικούς μηχανισμούς για τη συντήρηση και ανάπτυξη του κυττάρου. Τα κύρια προϊόντα αυτών των μηχανισμών είναι πρωτεΐνες, λιπίδια, DNA και υλικά του κυτταρικού περιβλήματος. Τα καθαρά χημειολιθότροφα και τα μικτότροφα βακτήρια αφομοιώνουν άνθρακα από το CO₂, μέσω του κύκλου του Calvin (Ragusa, Madgwick 1990, σελ.109-120).

1.7 Οξείδωση του θείου

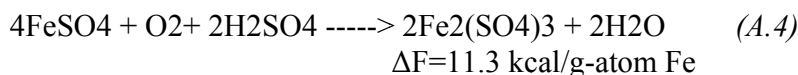
Σ' όλους τους θειοβακίλλους λειτουργεί ένα κοινό οξειδωτικό σύστημα, που αποτελείται από τις αντιδράσεις παραγωγής ενέργειας για το κύτταρο. Αυτό φαίνεται στο *Σχήμα 1* Το [S] αντιπροσωπεύει την πολυμερισμένη μοριακή κατάσταση (δομή δακτυλίου S₈) του στοιχειακού θείου. Η οξείδωση των θειούχων προς θειικά έχει, επίσης, ως ενδιάμεσο το S₈ ή κολλοειδές θείο. Το θειώδες είναι ένα βασικό ενδιάμεσο που οξειδώνεται καταλυτικά προς θειικό. Αυτή η ενζυμική δράση παράγει το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας. Ένας άλλος μηχανισμός οξείδωσης του θειώδους έχει ως ενδιάμεσο το πλούσιο σε ενέργεια APS (adenosine phosphosulfate).



Σχήμα 1 Μηχανισμός οξειδωσης του θείου.

1.8 Οξείδωση του σιδήρου

Η οξείδωση του δισθενούς θειϊκού σιδήρου από τον *T. ferrooxidans* περιγράφεται από την αντίδραση (1.4):

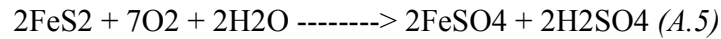


Σε σύγκριση με το στοιχειακό θείο, η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου αποδίδει χαμηλό ποσό ενέργειας. Επομένως, χρειάζεται να οξειδωθούν μεγαλύτερες ποσότητες σιδήρου κατά την ανάπτυξη σ' αυτό το υπόστρωμα, γεγονός που εξηγεί τις υψηλές ταχύτητες οξειδωσης που παρατηρούνται. Η μέγιστη απόδοση ενέργειας είναι 2 μόρια ATP ανά ιόν τρισθενούς σιδήρου που παράγεται (Pinches, 1972).

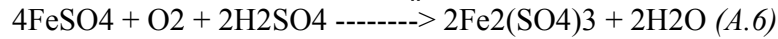
1.9 Βιοχημεία της εκχύλισης με τη χρήση μικροοργανισμών

Οι θειοβάκιλλοι θεωρούνται ως οι πιο σημαντικοί οργανισμοί για τη βιολογική εκχύλιση ορυκτών. Η εξαγωγή μετάλλων από τα μεταλλεύματα μπορεί να ενισχυθεί από τη δράση αυτών των βακτηρίων με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: τον άμεσο και τον έμμεσο. Η άμεση βακτηριακή εκχύλιση συμβαίνει με την προσβολή των αδιαλύτων συστατικών του ορυκτού από τα βακτήρια με αποτέλεσμα την οξείδωσή τους. Προϋποθέτει στενή επαφή (προσκόλληση) μεταξύ των βακτηρίων και του ορυκτού. Ένα παράδειγμα του άμεσου μηχανισμού αποτελεί η βακτηριακή οξείδωση του πυρίτη:

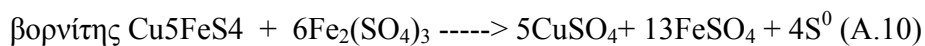
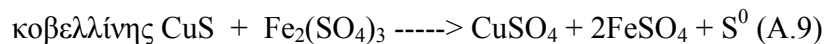
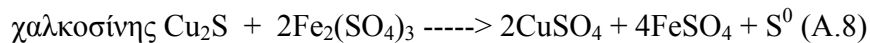
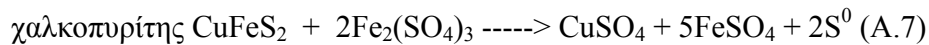
βακτήρια



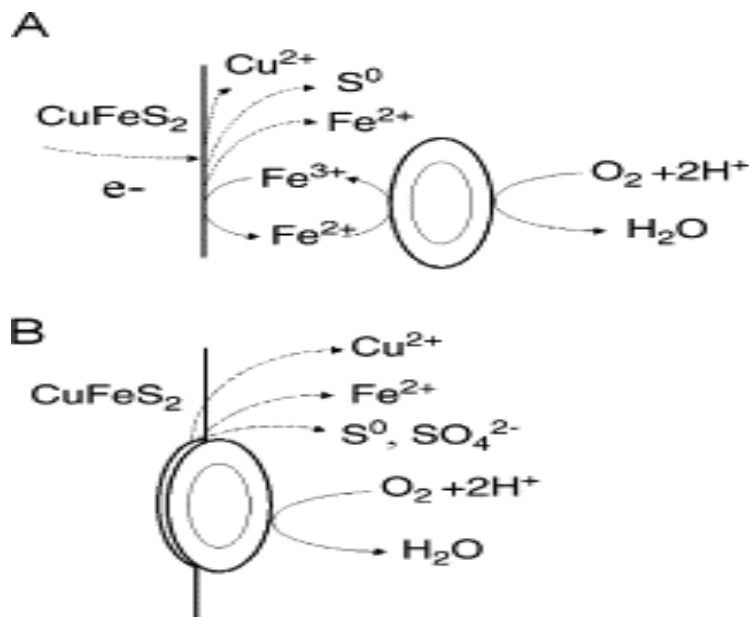
Βακτήρια



Η έμμεση εκχύλιση, αντίθετα, δεν γίνεται με προσβολή του ορυκτού από τα βακτήρια. Κατ' αυτήν, τα βακτήρια παράγουν Fe^{3+} από την οξείδωση διαλυτού Fe^{2+} . Στη συνέχεια, ο τρισθενής σίδηρος, ως ισχυρό οξειδωτικό μέσο, οξειδώνει άλλα ορυκτά στο μέταλλευμα, τα οποία, έτσι, μεταπίπτουν σε διαλυτή μορφή. Στον έμμεσο μηχανισμό οφείλεται η εκχύλιση των θειούχων ορυκτών του χαλκού (Ragusa , Madgwick 1990, σελ.109-120. & Hutchins 1986, σελ.311-366).



Ο μηχανισμός εκχύλισης που συμβαίνει σε κάθε μία εφαρμογή της βιοεκχύλισης, σε δεδομένη φάση της διεργασίας, εξαρτάται όχι μόνο από το συγκεκριμένο μέταλλευμα και την καλλιέργεια βακτηρίων που χρησιμοποιείται αλλά, επίσης, από τη μεταφορά μάζας και διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως π.χ. τη θερμοκρασία, το pH και τη διαθεσιμότητα οξυγόνου.



Σχήμα 2: Έμμεσο μηχανισμό (A): βακτήρια οξειδώνουν διαλυτού σιδήρου (II) σε σίδηρο (III) και του θείου σε θειικό άλας. Ιόντα τρισθενούς σιδήρου οξειδώνουν το σουλφιδικών ορυκτών σε ένα όξινο περιβάλλον.

1.10 Παράγοντες που επιρεάζουν την βιοεκχύλιση

Η βακτηριακή εκχύλιση, όπως κάθε άλλη διαδικασία που περιλαμβάνει ζωντανούς οργανισμούς, επηρεάζεται από το περιβάλλον, αφού το κάθε είδος μικροοργανισμών δρα με διαφορετικό τρόπο στην οξείδωση του ορυκτού. Ακόμη ο κάθε μικροοργανισμός έχει κάποιες παραμέτρους στις οποίες μπορεί να αναπτυχθεί. Η γνώση των βέλτιστων συνθηκών που μπορεί να αναπτυχθούν και να αποδώσουν καλύτερα τα βακτήρια είναι ένα σημαντικό σημείο το οποίο πρέπει συνεχώς να μελετάτε και να βελτιώνεται με σκοπό πάντα την μεγαλύτερη ανάκτηση μετάλλου.

1.11 Υπόστρωμα

Η ορυκτολογική σύσταση του υποστρώματος έκπλυσης είναι πρωταρχικής σημασίας. Το υπόστρωμα είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες της βιοεκχύλισης. Όταν τα ορυκτά έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε ανθρακικό άλας προκαλείται αναστολή και καταστροφή της

βακτηριακής δραστηριότητας. Ταυτόχρονα όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος του βακτηρίου τόσο πιο μεγάλη επιφάνεια θα καλύπτει με την ίδια μάζα. Ο χαλκοκυρίτης είναι ένα από τα πιο σημαντικά είδη υποστρωμάτων. Είναι το πιο άφθονο ορυκτό του χαλκού στην φύση, υπάρχουν περίπου 70 % αποθέματα χαλκού σε όλο τον κόσμο. Ο χαλκοκυρίτης είναι εξαιρετικά ανθεκτικός κάτω από υδρομεταλλουργικές συνθήκες, λόγω των μετασχηματισμών της επιφάνειας. Αυτό καθιστά τα προϊόντα πολύ σταθερά κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.

1.12 pH

Η προσαρμογή του pH είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Όταν το pH είναι αλκαλικό τότε παρατηρούνται σχηματισμός ιζήματων που εμποδίζουν την φυσική διήθηση του διαλύματος εκχύλισης μέσα από το σωρό. Οι τιμές πρέπει να είναι από 2–2,5. Κάτω από 2 παρατηρήθηκε αναστολή ορισμένων μικροοργανισμών.

1.12.1 Θερμοκρασία

Σύμφωνα με διάφορα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί βρέθηκαν και ονομάστηκαν διάφορες ομάδες μικροοργανισμών που μπορούν να επιβιώσουν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί εκχύλιση σε 4°C αλλά και 50°C. Οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί επιβιώνουν σε θερμοκρασία 30-40°C, γύρω στους 50°C επιβιώνουν οι μέτριοι θερμοφιλοι μικροοργανισμοί και πάνω από 65°C επιβιώνουν οι ακραίοι θερμοφιλοι μικροοργανισμοί. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας στους σωρούς είναι πολύ δύσκολος γιατί στη λειτουργία της βιομηχανίας η θερμοκρασία μέσα στο σωρό μπορεί να φτάσει τους 50 °C στην οποία η βιολογική και χημική οξείδωση δεν μπορούν να ρυθμιστούν. Έτσι οι ψηλές θερμοκρασίες θα ανασταλούν την βακτηριακή δραστηριότητα. Οι σωροί θερμαίνονται και αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη των μεσόφιλων μικροοργανισμών και στην οξείδωση των σουλφιδίων. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει στους σωρούς οι πιο ευαίσθητοι μικροοργανισμοί πεθαίνουν και επιβιώνουν οι πιο ανθεκτικοί σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αλλαγές της θερμοκρασίας μέσα σε ένα σωρό, ως αποτέλεσμα των εποχιακών αλλαγών, μπορούν να προκαλέσουν τροποποιήσεις στον μικροβιακό πληθυσμό. Συμπερασματικά η βέλτιστες συνθήκες είναι από 28-30°C.

1.12.2 Αερισμός

Η επαρκής παροχή οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί προϋπόθεση για την ανάπτυξη και την υψηλή δραστηριότητα των βακτηρίων εκχύλισης. Το διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς σαν πηγή άνθρακα για την παραγωγή βιομάζας. Ο αερισμός του σωρού στο εσωτερικό του μπορεί να επιταχύνει τις αντιδράσεις οξείδωσης μειώνοντας το χρόνο του κύκλου εκχύλισης για τον οποίο η παροχή οξυγόνου είναι πολύ σημαντική για την δραστηριότητα του μικροοργανισμού εκχύλισης. Ο αέρας παρέχεται στο σύστημα μέσα από ένα δίκτυο σωληνώσεων που είναι εγκατεστημένο σε ένα επίπεδο από αμμοχάλικο στη βάση του σωρού.

1.12.3 Άλλοι παράγοντες

Η οξείδωση του μετάλλου γίνεται από τους οξεόφιλους μικροοργανισμούς. Οι οξεόφιλοι μικροοργανισμοί μπορούν να αναστείλουν την λειτουργία τους από πολλούς άλλους παράγοντες όπως είναι τα ψηλά ποσοστά οργανικών ενώσεων.

1.13 Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 gr/cm³ (Förstner and Wittman 1983) ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca (Mason 1991). Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb (Campel 1988).

1.13.1 Τοξικότητα Μετάλλων

Αν και η τοξική δράση κάποιων μετάλλων σε διάφορους οργανισμούς είναι γνωστή από πολλούς αιώνες, η ευρύτερη αναγνώριση των τοξικών ιδιοτήτων τους είναι προϊόν των τελευταίων δεκαετιών. Πρώτη αναφορά έχουμε από τον Νίκανδρο, που περιέγραψε το 20 αιώνα

π.χ. τα συμπτώματα μιας ασθένειας γνωστής ως μολυβδίαση και τα απέδωσε σε οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο. Χρειάστηκαν κάποια τραγικά επεισόδια ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, που κόστισαν ανθρώπινες ζωές, για να αποκαλυφθεί η τοξική δράση του υδραργύρου, του καδμίου, ή του χρωμίου και να στραφεί η επιστημονική έρευνα προς τη διαλεύκανση τις δράσης των βαρέων μετάλλων.

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια, τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε (α) μη επικίνδυνα, (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood 1974). Επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης αποτελεί και η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων (Nieboer and Richardson 1980).

Στα υδατικά οικοσυστήματα η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, όπως (Bryan 1976, Cambell et all. 1988, Brezonik et all. 1991) :

1. Η μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο (speciation) (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).
2. Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργιας μεταξύ των μετάλλων για συμπλοκοποίηση.
3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή / και τις φωτοχημικές μορφές των μετάλλων (θερμοκρασία, αλατότητα, φως, pH, pE).
4. Η φύση του οργανισμού (είδος, φάση στον αναπαραγωγικό κύκλο, ηλικία, φύλο, διατροφή, θέση στο τροφικό πλέγμα κλπ).
5. Το είδος της μετρούμενης αντίδρασης (οξεία τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιπτώσεων κλπ).

Η πρόσληψη και τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ρυθμίζονται από βιοχημικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν αντιδράσεις των μεταλλικών ιόντων με λειτουργικές ομάδες (σουλφυδρικές, καρβοξυλικές, αμινομάδες, υδροξύλια, οξο-ομάδες) των βιολογικών επιφανειών (κυτταρικές επιφάνειες, μεμβράνες, κυτταρικές ή εξωκυτταρικές πρωτεΐνες, ένζυμα

κλπ) (Cambell et all. 1988, Brezonik et all. 1991). Η αρχική προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις κυτταρικές επιφάνειες ακολουθείται από διάχυση ή ενεργή μεταφορά (με συμμετοχή μιας πρωτεΐνης– φορέα) στο εσωτερικό του κυττάρου, όπου τα ιόντα αντιδρούν με τις κυτταρικές ενώσεις, με αποτέλεσμα:

α. αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας. Για παράδειγμα, δισθενή κατιόντα μπορούν να συνδέονται με τις σουλφυδρυλικές πρωτεϊνικές ομάδες αποδιαταράσσοντας την τεταρτογενή δομή των ενζύμων, μειώνοντας ή αναστέλλοντας πλήρως τη δραστηριότητά τους.

β. αντίδραση με νουκλεϊνικά οξέα (DNA, RNA) (Weis and Weis 1991).

γ. μεταβολή της διαπερατότητας του κυττάρου, λόγω σύνδεσης στις βιολογικές μεμβράνες (Sanders 1986).

δ. καταστροφή των λυσοσωμάτων, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση υδρολυτικών ενζύμων, που οδηγούν σε κυτταρικές βλάβες (Moore 1985, Luoma and Carter 1991).

ε. καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών (Luoma and Carter 1991).

Για την αντιμετώπιση των διαταραχών που υφίστανται από τα βαρέα μέταλλα, οι οργανισμοί διαθέτουν μηχανισμούς απομάκρυνσης και αναπτύσσουν μηχανισμούς προσαρμογής και ανθεκτικότητας, στους οποίους συμμετέχουν αρκετά μεταβολικά συστήματα. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδαναγωγής ή υδρόλυσης, ενσωμάτωση των βαρέων των μεταλλικών ιόντων σε μη τοξικές ενώσεις (π.χ. δέσμευση του καδμίου στην πρωτεΐνη μεταλλοθειονίνη), απομόνωση τους σε υποκυτταρικές δομές (λυσοσώματα ή εξειδικευμένα σωμάτια), και η σύνδεσή τους με χηλικούς υποκατάστατες που ευνοούν την απέκκριση. Ακόμη στους μηχανισμούς αυτούς σημαντικό ρόλο παίζουν και οι σχέσεις ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων (η παρουσία Zn περιορίζει την τοξικότητα του Cd). Οι τοξικές επιδράσεις εμφανίζονται από τη στιγμή που οι μηχανισμοί προστασίας ανενεργοποιούνται από την παρουσία των μετάλλων (Sanders 1986, Mason 1991, Luoma and Carter 1991, Beedy 1991).

Μία περίπτωση που πρέπει να αναφερθεί είναι η μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων. Κι αυτό επειδή όπως αναφέρεται, τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πιο τοξικά από και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης (CH₃-B₁₂ παράγωγο της βιταμίνης B₁₂).

Η τοξική επίδραση ενός στοιχείου μπορεί να εκδηλωθεί με οξεία ή χρόνια συμπτώματα. Οξεία τοξικότητα προέρχεται από υψηλή δόση και προκαλεί ξαφνικά συμπτώματα, συχνά οφειλόμενα σε μη αντιστρεπτή βλάβη. Σωρευτική επίδραση ή χρόνια δηλητηρίαση προκύπτει από μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου μπορεί να αντιστραφεί με διακοπή της έκθεσης (Van Loon 1985).

Η γνώση της τοξικής επίδρασης των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια οικοσυστήματα οδήγησε στην ενσωμάτωση στο νομοθετικό πλαίσιο της Ευρωπαϊκής ένωσης περιορισμών που αφορούν τη διάθεση αποβλήτων στη θάλασσα. Έτσι, με την οδηγία 76/464/EEC του 1976 η Ε.Ε. επισήμανε την επικινδυνότητα για το θαλάσσιο αποδέκτη μιας σειράς τοξικών ρύπων, που περιέχονται αναλυτικά σε δύο λίστες, τη «Μαύρη Λίστα», για τις πιο επικίνδυνες και τη «Γκρίζα Λίστα», για τις λιγότερο επικίνδυνες ουσίες. Από πλευράς μετάλλων, στη «Μαύρη Λίστα» περιλαμβάνονται ο υδράργυρος και οι ενώσεις του, το κάδμιο και οι ενώσεις του και οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου, ενώ στη «Γκρίζα Λίστα» περιλαμβάνονται 20 μέταλλα και μεταλλοειδή καθώς και οι ενώσεις τους, μεταξύ των οποίων είναι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο, το αρσενικό, το αντιμόνιο, το μολυβδαίνιο, ο κασσίτερος, ο άργυρος κ.α..

Αποτελέσματα Άλλων Μελετών

1.14 Πίνακας Αποτελεσμάτων σε πειράματα άλλων Μελετών

	pH	°C	Ημέρα max Co	%	Μικροοργανισμοί	Ποσότητα αποβλήτου στο L
Mishra et al. 2007	2.5	30	18	65	<i>A.ferrooxidans</i>	3gr/L
Zenga , China College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University	2.2	35	10	43.1	<i>A.ferrooxidans</i>	1gr/L

Li, 2013.	1.5	35	5	48	<i>A.ferrooxidans</i>	45gr/L
-----------	-----	----	---	----	-----------------------	--------

- Guisheng Zenga, Xiaorong Deng, Shenglian Luo, Xubiao Luo, Jianping Zou.** Μια διαδικασία βιοαπόπλυσης χαλκού-καταλύτη αναπτύχθηκε για την ανακύκλωση του κοβαλτίου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων-λιθίου (Κυρίως LiCoO₂). Η επίδραση του χαλκού για βιοαπόπλυση LiCoO₂ από *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, έχει δείξει ότι σχεδόν όλο το κοβάλτιο (99,9%) πήγε στο διάλυμα μετά από 6 ημέρες με την παρουσία 0,75 g / L ιόντα χαλκού, ενώ μόνο 43,1% του κοβαλτίου λήφθηκε μετά από 10 ημέρες χωρίς ιόντα χαλκού. EDX, XRD και SEM αναλύσεις επιπλέον επιβεβαίωσαν ότι η διάλυση του κοβαλτίου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων-λιθίου θα μπορούσε να βελτιωθεί με την παρουσία των ιόντων χαλκού. Ο καταλυτικός μηχανισμός ερευνήθηκε για να εξηγήσει την αύξηση της διαλύσεως του κοβαλτίου από ιόντα-χαλκού, στην οποία LiCoO₂ υποβλήθηκε σε κατιονική αντίδραση ανταλλαγής με ιόντα χαλκού για να σχηματίσουν CuCo₂O₄ όπου η επιφάνεια του δείγματος, το οποίο θα μπορούσε να διαλυθεί εύκολα με Fe³⁺.
- Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim, D.E.Ralph, Jong-Gwan Ahn, Young-Ha Rhee.** Βιοεκχύλιση από μπαταρίες, που περιέχουν LiCoO₂, επιχειρήθηκε στην παρούσα έρευνα. Η παρούσα μελέτη χρησιμοποίησε οξεόφιλα βακτήρια *Acidithiobacillus ferrooxidans*, τα οποία χρησιμοποιούν στοιχειακό θείο και σιδηρούχων ιόν ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή μεταβολιτών όπως θειικά οξέα και ιόντα σιδήρου στο μέσο έκπλυσης. Οι μεταβολίτες αυτοί βοήθησαν να διαλυθούν τα μέταλλα από χρησιμοποιημένες ηλεκτρικές στήλες. Συμπέρασμα ήταν ότι η Βιο-διάλυση του κοβαλτίου βρέθηκε να είναι ταχύτερη από ό, τι το λίθιο. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Fe (II), αρχικό pH και στερεού / υγρού (w / v) αναλογία κατά τη διάρκεια της βιολογικής απόπλυσης του αναλωμένου αποβλήτων μπαταρία μελετήθηκαν λεπτομερώς. Υψηλότερη συγκέντρωση Fe (II) έδειξε μία μείωση σε διάλυση, λόγω συν-καταβύθισης του Fe (III) με τα μέταλλα στα υπολείμματα. Η υψηλότερη αναλογία στερεού υγρού / (w / v) επηρεάζει τη μεταλλική διάλυση με σταμάτημα της ανάπτυξης των κυττάρων που οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα των αποβλήτων. Επιτεύχθηκε η

εκχύλιση 65% μετάλλου στις 18 ημέρες με αρχικό PH 2.5 και συγκέντρωση αποβλήτου να είναι στα 3gr/L.

- **Lei Li , Gui-sheng Zeng , Sheng-lian Luo , Xiao-rong Deng ,Qing-ji Xie.** Σε αυτή τη μελέτη ερευνήθηκαν οι επιδράσεις του pH του διαλύματος και το δυναμικό οξειδοαναγωγής για βιοαπόπλυση LiCoO₂ από χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων- λιθίου με τη χρήση *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Τα αποτελέσματα έδειξαν μέγιστη διάλυση του κοβαλτίου σε αρχικό pH 1.5 και η αρχική συγκέντρωση Fe²⁺ + από 35 g / L. Επιτεύχθηκε η εκχύλιση του 48% κοβαλτίου στις 5 μέρες και με αρχική ποσότητα αποβλήτου στα 45 g / L. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής για την διάλυση του μετάλλου ήταν ενδιάμεσα στα 0.4V και στο 1.3V.

2 Κεφάλαιο 2: Πειραματικό μέρος

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η εκχύλιση κοβαλτίου από μπαταρίες (Li) τηλεφώνων με την δράση οξεόφυλλων μικροοργανισμών.

2.1 Εισαγωγή

Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία έγινε βιοεκχύλιση κοβαλτίου με την βοήθεια οξεόφυλλων μικροοργανισμούς. Αρχικά έγινε εξαγωγή του ηλεκτρονικού αποβλήτου από τις μπαταρίες Λιθίου και τεμαχίστηκε. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε βιομέσο που περιείχε τους μικροοργανισμούς μας και εξετάστηκαν κατά πόσο ο μικροοργανισμός μας βοηθά στην εκχύλιση του κοβαλτίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.2 Εξαγωγή ηλεκτρονικού αποβλήτου

Αρχικά σε πρώτη φάση πήραμε μπαταρίες από διάφορα τηλέφωνα και της ανοίξαμε για να πάρουμε το περιεχόμενο τους. Αφού πήραμε το περιεχόμενο τους όπου αποτελείται από στερεάς μορφής νάιλον ταινίες και μεταλλικές ταινίες διπλωμένες όπου στο εξωτερικό τους περίβλημα αποτελούνται από ηλεκτρονικά απόβλητα, τα οποία με τρίψιμο και τεμαχισμό των ταινιών παίρνουμε αυτό το ηλεκτρονικό απόβλητο όπου στην ουσία αυτό θέλουμε γιατί περιέχει τα διάφορα βαρέα μέταλλα τα οποία θέλουμε να εξάγουμε μέσω της μεθόδους της εκχύλισης.

2.3 Γενική διαδικασία παρασκευής βιομέσων

Στη συνέχεια κατά τη δεύτερη μέρα της πειραματικής συνέχειας ετοιμάσαμε το βιομέσο όπως φαίνεται πιο κάτω, όπου αυτό είναι που θα μας βοηθήσει στην όλη μέθοδο/διαδικασία των πειραμάτων μας:

Για το βιομέσο μας όπου το θέλουμε να είναι στα 500ml ο τελικός του όγκος παίρνουμε 0,5 ml ιχνοστοιχεία (**TRACE ELEMENTS SOLUTION**) αφού θέλουμε τον τελικό του όγκο του βιομέσου μας να είναι στα 500ml. Τα συστατικά του φέρονται πιο κάτω,

(used at 1 ml litre⁻¹ complete medium)

(g litre⁻¹ in 0.01M H₂SO₄)

ZnSO₄·7H₂O - 10

CuSO₄·5H₂O - 1

MnSO₄·4H₂O - 1

CoSO₄·7H₂O - 1

Cr₂(SO₄)₃·15H₂O - 0.5

H₃BO₃ - 0.6

Μετά παίρνουμε 10 ml αντότροφα βασικά άλατα (**50 X AUTOTROPHIC BASAL SALTS SOLUTION**)

Τα συστατικά του φέρονται πιο κάτω,

(g litre⁻¹)

(NH₄)₂SO₄ - 7.5

Na₂SO₄·10H₂O - 7.5

KCl - 2.5

MgSO₄·7H₂O - 25

KH_2PO_4 - 2.5

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0.7

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.5

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 1

$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 1

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.1

NaVO_3 - 0.1

και προσθέτουμε απιονισμένο νερό 490ml για να έχουμε τελικό όγκο βιομέσου 500ml.

Αφού φτιάξαμε το βιομέσο μας έπρεπε να ρυθμίσουμε το pH να είναι 1,7 με τη βοήθεια του οξέος H_2SO_4 όπου μειώνει το pH έτσι γίνεται πρόληψη της οξειδωσης του σιδήρου. Μετά το βάζουμε στο αυτόκλειστο για αποστείρωση του.

Στον αυτόκλειστο επίσης βάζουμε και 12 μπουκαλάκια μικρά άδεια και ένα δοκιμαστικό σωλήνα τον 25ml όπου θα μας χρειαστούν ποιο κάτω.

2.4 Δημιουργία Δειγμάτων- Δειγματοληψία για μέτρηση κοβαλτίου στο μεταλλείο

Αφού γίνει η αποστείρωση παίρνουμε τα 12 μπουκαλάκια και τοποθετούμε στο καθένα από 0,3gr απόβλητο από τις μπαταρίες για το λόγω του ότι η διάλυση του αποβλήτου μας θα γίνει με 10gr στο λίτρο , όμως εμείς θέλουμε τελικό όγκο διαλύματος 30ml γι' αυτό βάζουμε 0,3gr απόβλητο. Στα πρώτα 3 μπουκαλάκια θα τοποθετήσουμε 25ml βιομέσο με το δοκιμαστικό σωλήνα που αποστειρώσαμε και 5ml διάλυμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο με τη χρήση πιπέτας, και το απόβλητο 0,3gr που τοποθετήσαμε αρχικά σε όλα τα μπουκαλάκια. Στα επόμενα 3 μπουκαλάκια βάζουμε βιομέσο 24ml, 5ml διάλυμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο, και 1ml διαλύματος μικροοργανισμών όπου καταναλώνουν οργανικό διαλύτη για να βοηθήσουν στην καλύτερη λειτουργία των άλλων μικροοργανισμών που χρησιμοποιούμε από το μεταλλείο, και το απόβλητο 0,3gr που τοποθετήσαμε αρχικά σε όλα τα μπουκαλάκια. Στα τελευταία 3 μπουκαλάκια βάζουμε μόνο το βιομέσο 30ml το απόβλητο 0,3gr που τοποθετήσαμε αρχικά σε όλα τα μπουκαλάκια. Επίσης σε κάθε διαφορετική τριπλέττα θα φτιάξουμε και από ένα τυφλό δείγμα όπου θα περιέχει μόνο

βιομέσο 30ml και απόβλητο όπου το τοποθετήσαμε πρώτα 0,3gr ,δεν βάλουμε μικροοργανισμό για να ελέγξουμε με αυτό κατά πόσο ο μικροοργανισμός μας αναπτύχτηκε. Τέλος τα διαλύματα μας μπήκαν στο θάλαμο επώασης για 24 ώρες. Μετά από την αποστείρωση τους παίρναμε σχεδόν κάθε μέρα από τα δείγματα μας από τα μπουκαλάκια 1,5 ml όπου μεταφέρθηκε στο μεταλλείο για μέτρηση της ποσότητας κοβαλτίου και συμπληρώναμε τα δείγματα μας στα μπουκαλάκια με 1,5 ml βιομέσο αφού αυτήν την ποσότητα αφαιρέσαμε και έπρεπε να την συμπληρώσουμε ξανά για να έχουμε τον αρχικό όγκο.

2.5 Μέτρηση Fe^{+2}

Μετέπειτα μετρήθηκε ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}) με την μέθοδο της υπεριώδεις ακτινοβολίας (UV) στα 562nm. Για την μέτρηση του δισθενή σιδήρου φτιάξαμε διάλυμα ferozine 950μl και 50μl υπερκείμενου δείγματος μετά από φυγοκέντρηση , όμως λόγω πυκνού δείγματος καλλιέργειας κάναμε αραιώση 10^{-2} με νερό σε pH=2. Δηλαδή πήραμε 990μl νερό και 10μl δείγμα φυγοκεντρημένο. Αφού κάναμε την αραιώση φτιάξαμε διάλυμα ferozine 950μl και 50μl δείγματος από την καινούργια αραιώση και μετρήσαμε το δισθενή σίδηρο (Fe^{+2}). Σε κάθε μέτρηση μας πήραμε και μέτρηση σε τυφλό δείγμα. Αυτό το κάναμε μία φορά την εβδομάδα.

2.6 Μέτρηση Fe^{+3}

Επίσης μετρήθηκε και ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}) με την μέθοδο της υπεριώδεις ακτινοβολίας (UV) στα 410nm. Για την μέτρηση του τρισθενή σιδήρου φτιάξαμε διάλυμα HCl 500μl και 500μl υπερκείμενου δείγματος μετά από φυγοκέντρηση. Σε κάθε μέτρηση μας πήραμε και μέτρηση σε τυφλό δείγμα. Αυτό το κάναμε μία φορά την εβδομάδα.

2.7 Μέθοδο MPN (Μέθοδος πιθανής μέτρησης μικροοργανισμών)

Μετά πρέπει να χρησιμοποιήσουμε και μια δεύτερη μέθοδο την λεγόμενη μέθοδο MPN, όπου θα φτιάξω δύο ίδια βιομέσα με τη ποιο πάνω πρώτη μέθοδο, όμως αντί για 490ml απιονισμένο νερό θα τοποθετήσουμε 480ml γιατί μετά την εξαγωγή των βιομέσο από τον αυτόκλειστο θα

τοποθετήσω στο ένα 20ml σίδηρο και στο άλλο 20ml θείο. Τα βάζουμε μετά γιατί ο σίδηρος στον αυτόκλειστο θα μετατραπεί Fe^{+3} αφού βρίσκεται σε μορφή δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}) και αυτό δεν το θέλουμε για το λόγο αυτό τον τοποθετούμε μετά την αποστείρωση του βιομέσου, ενώ το θείο όταν τοποθετηθεί στον αυτόκλειστο θα έχουμε έντονη άσχημη μυρωδιά, έτσι το τοποθετούμε και αυτό μετά την αποστείρωση του βιομέσου. Επίσης στον αυτόκλειστο θα τοποθετήσω και 42 δοκιμαστικούς σωλήνες για αποστείρωση όπου θα μας βοηθήσουν στη συνέχεια του πειράματος μας.

Αφού βγάλουμε τα βιομέσα μας από τον αυτόκλειστο τοποθετούμε στο πρώτο βιομέσο 10ml potassium tetrathionate (0.1M) και το αναδεύουμε για μίξη του με το βιομέσο. Αφού φτιάξουμε το τελικό βιομέσο παίρνουμε 21 δοκιμαστικούς σωλήνες και δημιουργούμε 7 τριπλέτες όπου θα κάνουμε τις αραιώσεις μας $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}$. Βάζουμε στην πρώτη τριπλέτα 9 ml τελικό βιομέσο του θείου και 1ml διάλυμα μικροοργανισμών από το μεταλλείο. Στη συνέχεια συνεχίζουμε και κάνουμε τις ποιο πάνω αραιώσεις και στο τέλος τα κλίνουμε με parafilm και τα αφήνουμε για 15 μέρες για να μετρήσουμε την αρχική ποσότητα μικροοργανισμών στο βιομέσο μας.

Στη συνέχεια κάνουμε το ίδιο πράγμα με το ποιο πάνω για το βιομέσο του σιδήρου όπου αντί για 10ml potassium tetrathionate (0.1M), βάζουμε μέσω φίλτρου για να έχουμε καθαρό διάλυμα, 10ml διάλυμα θεικού σιδήρου (1M) σε χαμηλό pH=2 για να μην οξειδωθεί και κάνουμε τις ίδιες αραιώσεις με ποιο πάνω σε άλλες 7 καινούργιες τριπλέτες δοκιμαστικών σωλήνων. Τα κλίνουμε με parafilm και τα αφήνουμε για 15 μέρες και αυτά για να μετρήσουμε την αρχική ποσότητα μικροοργανισμών στο βιομέσο μας.

2.8 Ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer)

Ατομικής φασματοσκοπίας απορρόφησης (AAS) είναι μια spectroanalytical διαδικασία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών στοιχείων, χρησιμοποιώντας την απορρόφηση της οπτικής ακτινοβολίας (φως) με ελεύθερα άτομα στην αέρια κατάσταση. Στην αναλυτική χημεία η τεχνική χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου στοιχείου (ο αναλυτής) σε ένα δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί. AAS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό πάνω από 70 διαφορετικά στοιχεία σε διάλυμα ή απευθείας σε στερεά δείγματα που χρησιμοποιούνται στη φαρμακολογία, τοξικολογία και βιοφυσικής έρευνα. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως αναλυτική τεχνική, καθώς και οι

βασικές αρχές που θεσπίστηκαν κατά το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα από τον Robert Wilhelm Bunsen και Gustav Robert Kirchhoff, δύο καθηγητές του Πανεπιστημίου της Χαϊδελβέργης, στη Γερμανία. Η σύγχρονη μορφή της AAS αναπτύχθηκε σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950 από μια ομάδα της Αυστραλίας φαρμακεία. Οδηγήθηκαν από τον Sir Alan Walsh στο Κοινοπολιτείας Επιστημονικής και Βιομηχανικής Έρευνας Οργανισμό (CSIRO), Τμήμα Χημικών Φυσικής, στη Μελβούρνη, Αυστραλία. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης έχει πολλές χρήσεις σε διαφορετικούς τομείς της χημείας, όπως:

- Κλινική ανάλυση: Αναλύοντας μέταλλα σε βιολογικά υγρά και ιστούς όπως πλήρες αίμα, πλάσμα, ούρα, σάλιο, ιστός του εγκεφάλου, του ήπατος, του μυϊκού ιστού, σπέρμα
- Φαρμακευτικά: Σε ορισμένες φαρμακευτικές διαδικασίες παραγωγής, λεπτά ποσοτήτων ενός καταλύτη που παραμένουν στο τελικό προϊόν φαρμάκου
- Ανάλυση του νερού: Αναλύοντας το νερό για τους περιεκτικότητας σε μέταλλο.

Υπάρχουν πέντε βασικά συστατικά ενός μέσου ατομικής απορρόφησης:

1. Η πηγή φωτός που εκπέμπει το φάσμα του στοιχείου του ενδιαφέροντος
2. Ένα "κύτταρο απορρόφησης" στο οποίο τα άτομα του δείγματος που παράγεται

(φλόγα, φούρνο γραφίτη, κελί MHS, κελί FIAS, κύτταρο FIMS)

3. μονοχρωμάτορα για τα ελαφρά διασποράς

4. Ένας ανιχνευτής, ο οποίος μετρά την ένταση του φωτός και ενισχύει το

σήμα

5. Μια οθόνη που δείχνει την ανάγνωση μετά την επεξεργασία από το

ηλεκτρονικά του οργάνου

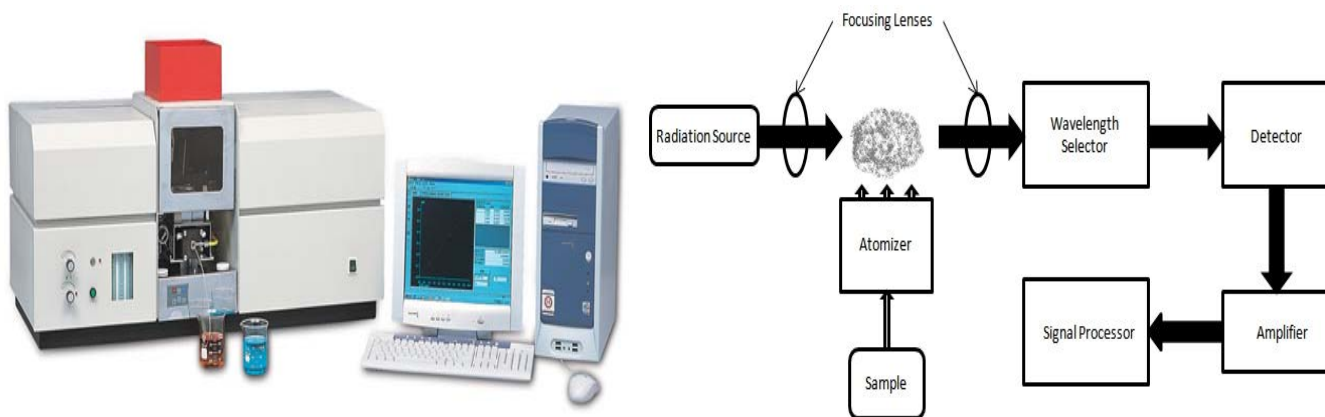
Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι των μέσων ατομικής απορρόφησης: μονής δέσμης και διπλής δέσμης.

Μονής δέσμης Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Η πηγή φωτός (Λυχνία με κοίλη κάθοδο ή χωρίς ηλεκτρόδια λαμπτήρα εκκένωσης) εκπέμπει ένα φάσμα ειδικά για το στοιχείο από το οποίο είναι κατασκευασμένο, το οποίο επικεντρώθηκε μέσω του κυττάρου δείγματος εντός του μονοχρωμάτορα. Η φωτεινή πηγή πρέπει να είναι ηλεκτρονικά διαμορφωμένη ή μηχανικά ψιλοκομμένο να γίνει διάκριση μεταξύ του φωτός από την πηγή και την εκπομπή από το κύτταρο του δείγματος. Η μονοχρωμάτορα διασκορπίζει το φως, και το συγκεκριμένο μήκος κύματος του φωτός που απομονώνονται περνά στον ανιχνευτή, η οποία είναι συνήθως ένας σωλήνας φωτοπολλαπλασιαστή. Ένα ηλεκτρικό ρεύμα είναι παράγεται ανάλογα με την ένταση του φωτός και υφίστανται επεξεργασία από το ηλεκτρονικά του οργάνου. Τα ηλεκτρονικά θα μετρήσει την ποσότητα του ελαφριά μείωση στο κελί του δείγματος και τη μετατροπή των εν λόγω ενδείξεις με τις πραγματική συγκέντρωση του δείγματος. Με τα συστήματα μονής δέσμης, σε μικρή προθέρμανση απαιτείται χρονικό διάστημα, ώστε ο λαμπτήρας πηγή για τη σταθεροποίηση.

Διπλής δέσμης Ατομικής Απορρόφησης Φασματομέτρο

Το φως από την λάμπα πηγή χωρίζεται σε μια ακτίνα του δείγματος, η οποία επικεντρώθηκε μέσω του κυττάρου του δείγματος, καθώς και μια δέσμη αναφοράς, η οποία κατευθύνεται γύρω από το κελί δείγματος. Σε ένα σύστημα διπλού δοκού, η ανάγνωση αντιπροσωπεύει την αναλογία του δείγματος και αναφοράς δοκού. Ως εκ τούτου, διακυμάνσεις στην ένταση της πηγής δεν γίνονται διακυμάνσεις στο όργανο ανάγνωσης, και η σταθερότητα ενισχύεται. Σε γενικές γραμμές, αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθεί αμέσως χωρίς λυχνία προθέρμανσης που απαιτείται.



Εικόνα 4: Ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer)

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

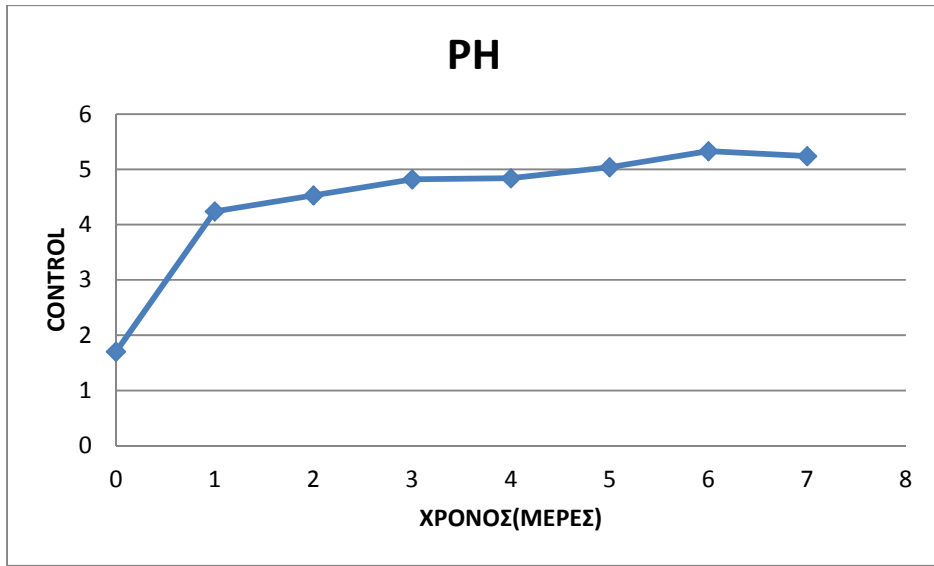
Μετά από μέτρηση στο θρυμματισμένο ηλεκτρονικό απόβλητο βρέθηκε να αποτελείται από 41,74% Κοβάλτιο

Εξήγηση Αποτελεσμάτων

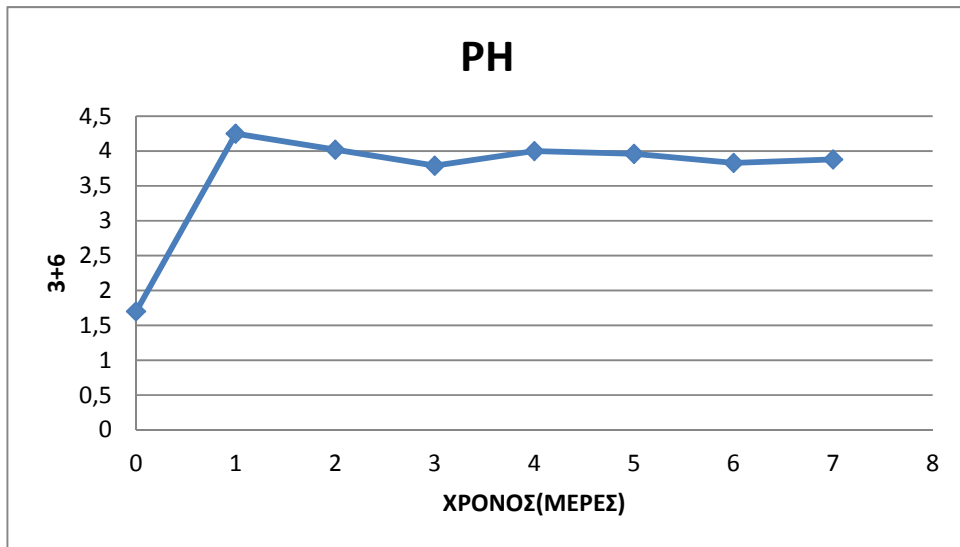
Όπως βλέπουμε το PH μας και στις τρεις διαφορετικές τριπλέττες αυξήθηκε απότομα αρχικά μέχρι το 4 -5 και είχε ελάχιστα σκαμπανεβάσματα όπου το αρχικό μας ήταν το 1.7.

Στις μέτρησης του δισθενή σιδήρου είναι εμφανές ότι αρχικά στην πρώτη μέτρηση έχουμε μια απότομη αύξηση του δισθενή σιδήρου και στη συνέχεια με τη πάροδο του χρόνου προκύπτει μια σταδιακή μείωση του. Η μείωση αυτή δείχνει ότι οξειδώνεται δισθενής σίδηρος προς τρισθενή σίδηρο.

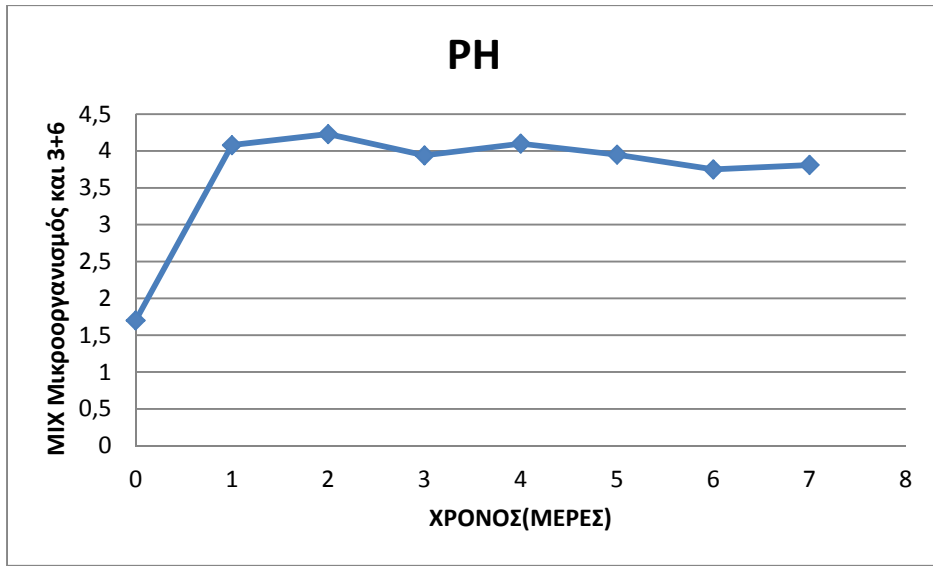
Στη γραφική με το συνολικό ποσοστό κοβαλτίου που εκχυλίσουμε καταφέραμε να εκτελέσουμε με μεγάλη επιτυχία το πείραμα αφού επιτεύχθηκε η εκχύλιση του 82% του κοβαλτίου στη πρώτη μέρα του πειράματος στο διάλυμα με τους μικροοργανισμούς από το μεταλλείο και τους μικροοργανισμούς 3+6 που καταναλώνουν των οργανικό διαλύτη.



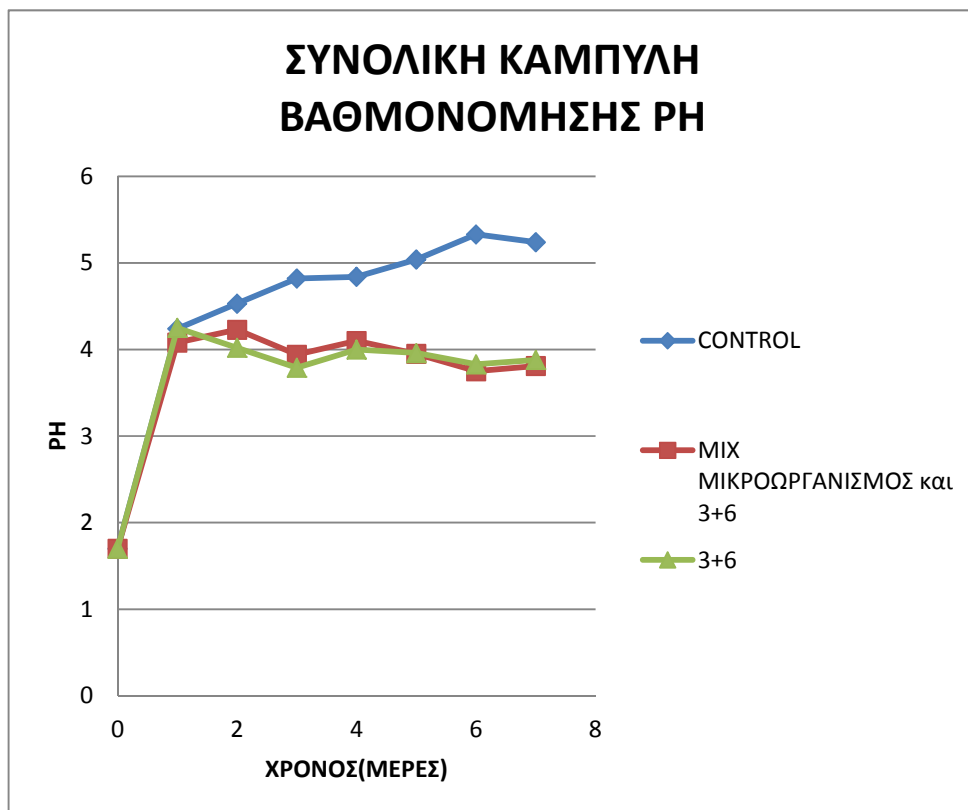
Εικόνα 5: Μέτρηση PH για το τυφλό μας σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.



Εικόνα 6: Μέτρηση PH για το μικροοργανισμό 3+6 που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.

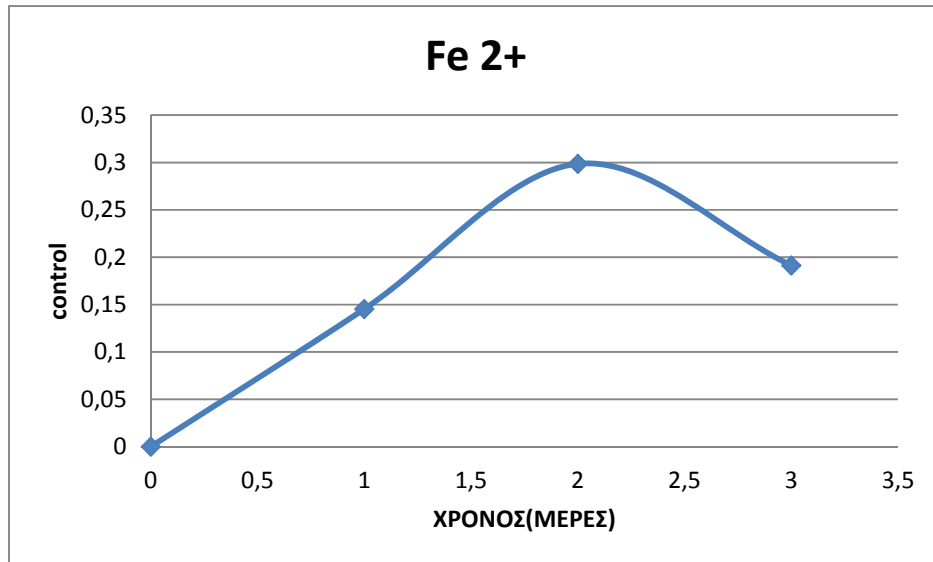


Εικόνα 7: Μέτρηση PH για το διάλυμα Μικροοργανισμών όπου καταναλώνουν οργανικό διαλύτη και μικροοργανισμούς 3+6 που χρησιμοποιούν στο μεταλλείο σε 8 διαφορετικές μέρες με αρχικό 1,7.

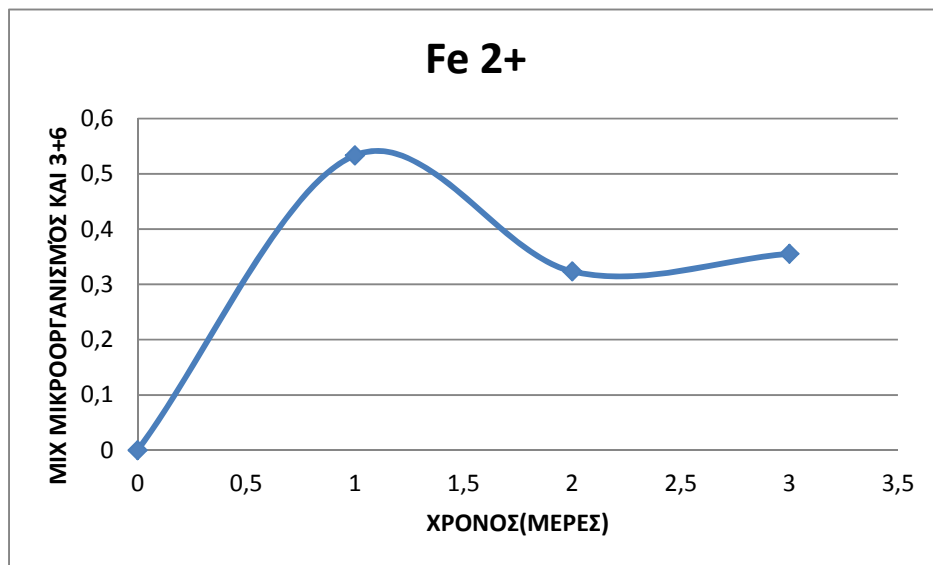


Εικόνα 8: Συνολική καμπύλη βαθμονόμησης PH

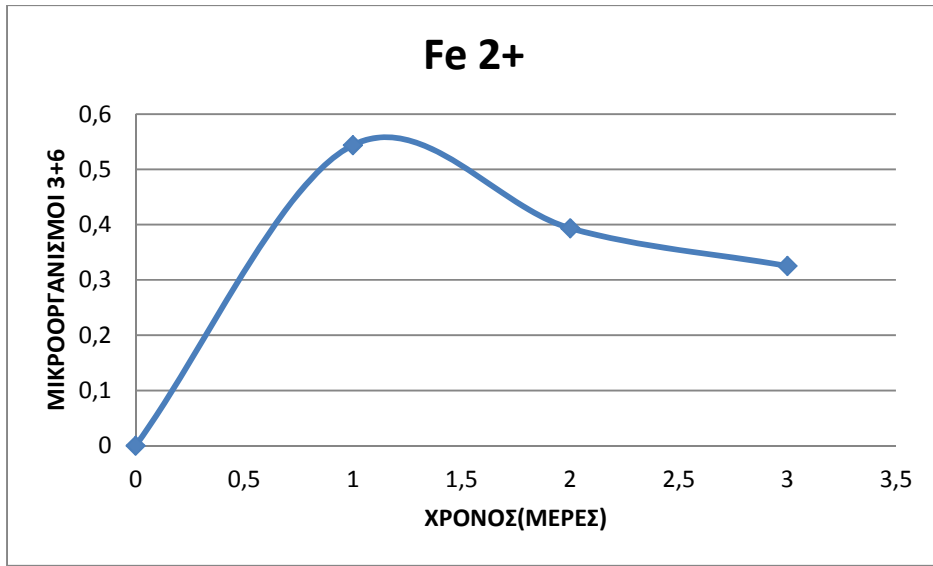
Όπως βλέπουμε το ΡΗ μας και στις τρεις διαφορετικές τριπλέτες αυξήθηκε απότομα αρχικά μέχρι το 4 -5 και είχε ελάχιστα σκαμπανεβάσματα.



Εικόνα 9: Μέτρηση Fe 2+ για το τυφλό δείγμα.

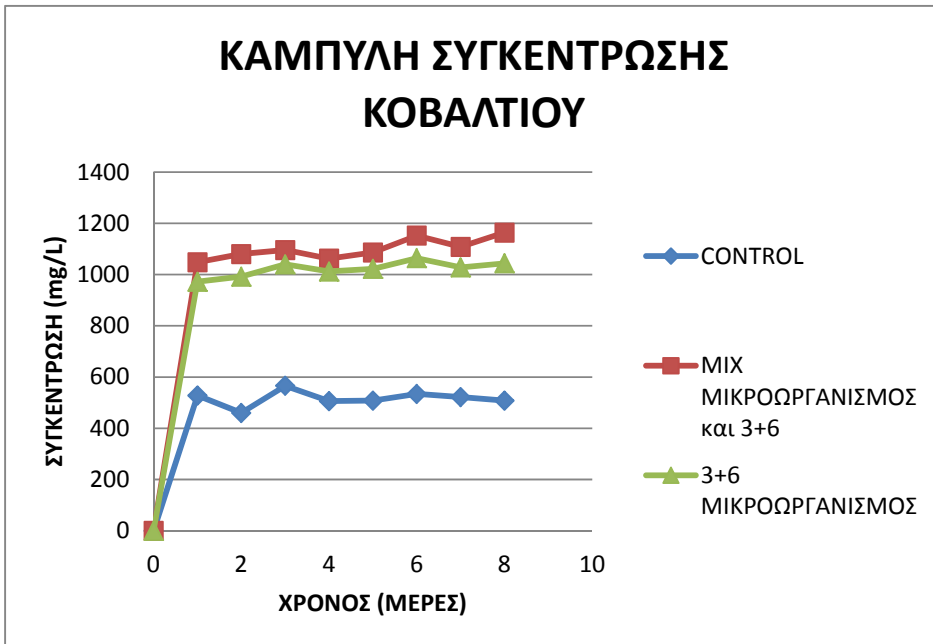


Εικόνα 10: Μέτρηση Fe 2+ για το διάλυμα μικροοργανισμών και τους 3+6 μικροοργανισμούς.

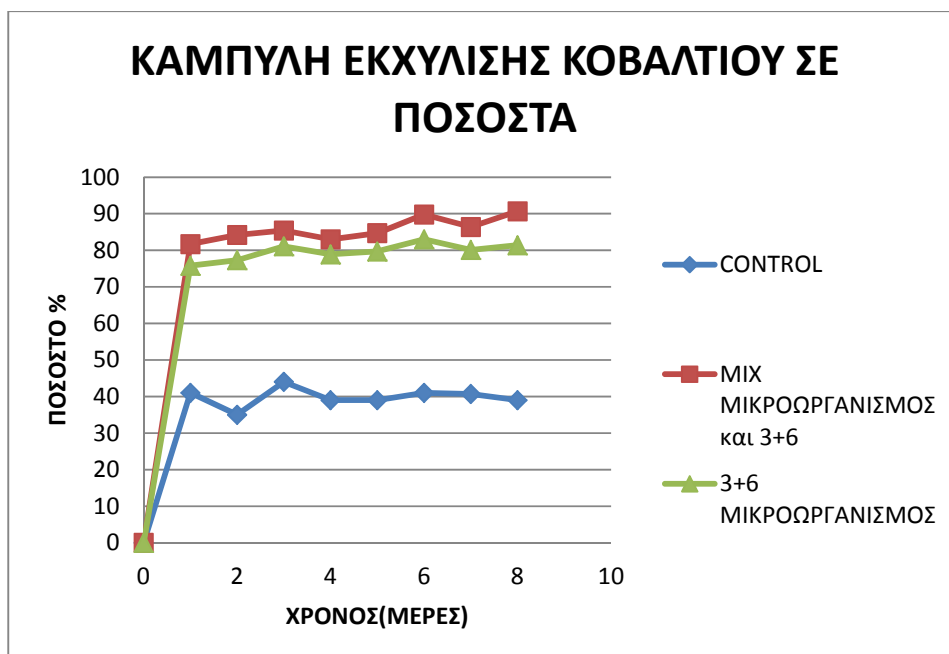


Εικόνα 11: Μέτρηση Fe 2+ για τους μικροοργανισμούς από το μεταλλείο 3+6.

Στις πιο πάνω γραφικές μέτρησης του δισθενή σιδήρου είναι εμφανές ότι αρχικά στην πρώτη μέτρηση έχουμε μια απότομη αύξηση του δισθενή σιδήρου και στη συνέχεια με τη πάροδο του χρόνου προκύπτει μια σταδιακή μείωση του. Η μείωση αυτή δείχνει ότι οξειδώνεται δισθενής σίδηρος προς τρισθενή σίδηρο.



Εικόνα 12: Συνολική Καμπύλη Συγκέντρωσης Κοβαλτίου για κάθε βιομέσο



Εικόνα 13: Συνολική Καμπύλη Ποσοτικής Συγκέντρωσης Κοβαλτίου για κάθε βιομέσο

Μέθοδος πιθανής μέτρησης μικροοργανισμών (Most Probable Number ,MPN)

Στις αραιώσεις με το βιομέσο που περιέχει θείο έχουμε συγκέντρωση μικροοργανισμών μεταξύ 10^3 με 10^4 και στο βιομέσο που περιείχε σίδηρο η συγκέντρωση των μικροοργανισμών ήταν μεγαλύτερη από 10^7 .

Πίνακας Σύγκρισης Αποτελεσμάτων σε σχέση με Άλλους Επιστήμονες

	pH	$^{\circ}\text{C}$	Ημέρα max Co	%	Μικροοργανισμοί	Ποσότητα αποβλήτου στο L
Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim , D.E. Ralph, Jong-Gwan Ahn, Young-Ha Rhee. Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources21 March 2007	2.5	30	18	65	A.ferrooxidans	3gr/L
Guisheng Zenga, Xiaorong Denga, Shenglian Luoa, Xubiao Luoa, Jianping Zou. China College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University	2.2	35	10	99	A.ferrooxidans	1gr/L

Lei Li , Gui-sheng Zeng , Sheng-lian Luo , Xiao-rong Deng ,Qing-ji Xie. Accepted: 7 February 2013 / Published 30 April 2013. The Korean Society for Applied Biological Chemistry and Springer 2013.	1.5	35	5	48	A.ferrooxidans	45gr/L
Στέλιος Αντωνίου. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος. Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου 2016.	1.7	30	1	82	A.ferrooxidans	10gr/L

Πίνακας 2: Σύγκριση Αποτελεσμάτων σε σχέση με Άλλους Επιστήμονες

Γενικά συμπεράσματα πειραμάτων της βιοεκχύλισης

Με βάση και με τον ποιο πάνω πίνακα το ολικό συμπέρασμα που προκύπτει από την διατριβή αυτή είναι ότι

- το πείραμα εκτελέστηκε με μεγάλη επιτυχία
- επιτεύχθηκε η εκχύλιση του 82% του κοβαλτίου στη πρώτη μέρα του πειράματος σε σύγκριση με άλλους επιστήμονες όπου ήθελαν πέντε μέρες και άνω για να πετύχουν το πενήντα με εξήντα της εκατό ποσοστό.

Μελλοντικά μέσω συνέχισης των πειραμάτων είναι δυνατό να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για το 100% της αξιοποίησης των μεταλλευμάτων και για το 100% της επιτυχίας της βιοεκχύλισης των μετάλλων, πράγμα που θα βοηθήσει σε μεγάλο βαθμό την ανακύκλωση με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών, καθώς και η μείωση του όγκου απορριμμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Atomic Absorption Spectrophotometer - WFX-110/120/130 AAS Spectrometer(1996 The Perkin-Elmer Corporation.)
- Australian Uranium Association, "In situ leach (ISL) mining of uranium.", Briefing Paper 40, October 2007. αν βιουδρομεταλλουργεία.
- "battery" (def. 4b), Merriam-Webster Online Dictionary (2009). Retrieved 25 May 2009.
- BioMineWiki, "Heap leaching", 24 August 2007.

- Brewer P G., Minor Elements in Sea-water, Chap. & in Chemical Oceanography, Vol 1, 2ed, J P R Riley and G Skirrow Eds, Academic Press, New York, 1975.
- Brezonik P L., King S O., Mach C E., The influence of water chemistry on metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1, in Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications, M C Newman and A W McIntosh Eds, Lewis Publishers, Michigan
- BRIERLEY C.L. (1978): "Bacterial leaching" CRC Crit. Rev. Microbiol.6(3), pp.206-262.
- BRIERLEY J.A. (1990): "Biotechnology for the extractive metals industry" JOM 42(1), pp.28-30.
- Bryan G W., Heavy metal Contamination in the sea, in: Marine Pollution, Johnston R Ed, Academic Press, London, pp 185-302, 1976.
- Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa, 1988.
- Clark, J. N., & Switzer, R. L. (1992). Πειραματική Βιοχημεία. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Cotton F A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. J Wiley & Sons, New York, 1980.
- Dixon, B. (2002). Η αόρατη Δύναμη- Πώς τα μικρόβια κυβερνούν τον κόσμο. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Encyclopædia Britannica online, "Metallurgy", 2007.
- F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, vol. 3, Pyrometallurgy. Gordon & Breach, New York, USA 1986.
- F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, vol. 2, Hydrometallurgy. Gordon & Breach, New York, USA 1970.
- Förstner U., Wittmann G T W., Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- G. D. Van Arsdale, Hydrometallurgy of Base Metals, McGraw-Hill, New York, USA 1953
- HACKL R.P. (1990): "Operating a commercial-scale bioleach reactor at the Congress Gold property" Mining Eng. December, pp.1325-1326.
- HUTCHINS S.R. et al (1986): "Micro-organisms in reclamation of metals" *Ann. Rev. Microbiol.* 40, pp.311-336.
- KARAVAIKO G.I. et al Eds. (1988): "Biogeotechnology of metals - Manual" UNEP/GKNT, Moscow, pp.1-350.
- LAWRENCE R.W., MARCHANT P.B. (1987): "Biochemical pre-treatment in Arsenical Gold ore processing" in Arsenic Metallurgy - Fundamentals & Applications, Reddy R.G. et al Eds. TMS, pp.199-211.
- LUNDGREN D.G., SILVER M. (1980): "Ore leaching by bacteria" *Ann. Rev. Microbiol.* 34, pp.263-283.

- Luoma SN., Carter J L., Effects of trace metals on aquatic benthos, chap.10, in metal ecotoxicology : concepts & applications, M C Newman and A W McIntosh eds, Lewis Publishers Inc, Michigan, 1991.
- Mason C F., Biology of freshwater pollution, 2nd ed., J Wiley & Sons, New York, 1991.
- Millero F J and Sohn ML., Chemical Oceanography, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, 1992.
- Moore M N., Cellular Responses to pollutants, Mar. Pollut Bull, 16: 134-139, 1985.
- Nieboer e and Richardson D H S., The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Environ. Pollut. Ser B, 1: 3-10, 1980.
- O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edition, Pergamon Press, Oxford, UK 1979.
- PINCHES A. (1972): "The use of micro-organisms for the recovery of metals from mineral materials" Ph.D. Thesis, Department of Mineral Exploitation, University College, Cardiff.
- RAGUSA S., MADGWICK J. (1990): "Acidophilic, iron-oxidising bacteria in mineral leaching" Aus. J. Biotech. 4(2), pp.109-120.
- Riley J P., Chester R., Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, London, 1971.
- Sanders C L., Toxicology aspects of energy production Mc Millan Publ. Comp, New York, pp 149-175, 1986.
- Scrosati B and Garche J, Lithium batteries: status, prospects and future. J Power Sources **195**:2419–2430 (2010).
- TORMA A.E. (1986): "Biohydrometallurgy as an emerging technology" in EHRlich refining and fossil fuel processing industries" Biotechnology & Bioengineering Symposium No.16, J. Wiley& Sons, New York, pp.49-63.
- Weis P and Weis S., The development toxicity of metals and metalloids in fish, Chap. 6, in Metal Ecotoxicology: concepts & application, M C Newman and A W Mc Intosh Eds. Lewis Publishers Inc, Michigan, 1991.
- http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%29#cite_note-Webster-1
- http://www.oryktosploutos.net/2012/05/blog-post_27.html Π. Τζεφέρη: Βιοϋδρο-Μεταλλουργία και Προστασία Περιβάλλοντος.
- ΑΓΑΤΖΙΝΗ-ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ Σ., ΤΖΕΦΕΡΗΣ Π. (1992): "Βιοτεχνολογία και μεταλλουργία: Χρήση μικροοργανισμών στην επεξεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών" Ορυκτός Πλούτος 80, σελ.7-24.
- Αφής. (2014). Οι Μπαταρίες. Ανακύκλωση Φορητών Ηλεκτρικών Στηλών.
- Γεωργάτσος, Ι., Κυριακίδης, Δ., Γιουψάνης, Τ., Χολή- Παπαδοπούλου, Θ., Γιαννακούρος,
- Θ., Νικολακάκη, Ε., Πανταζάκη, Α., et al. (2004). Εργαστηριακές ασκήσεις Βιοχημείας. Θεσσαλονίκη: Ζήτη.

- Κοβαλτιο
- Κουϊμτζής Θ. Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, 1997.
- Λεοτσινίδης Μ., Επίπεδα των συγκεντρώσεων μολύβδου, καδμίου, χρωμίου.
- Μετσοβιο=γιαροσιτης
- Μπόμπορη Δ., Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα της λίμνης Κορωνείας, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 1996.
- Νικελίου, ψευδαργύρου, χαλκού στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 1989.
- Ωκεανού,Σ. (2013).Οι σκλαβοι του κοβαλτιου: Ποιοι πεθαίνουν για να έχουμε κινητά εμείς.