



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ  
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΠΕΥΚΟΒΕΛΟΝΩΝ  
ΧΑΛΕΠΙΑΣ ΠΕΥΚΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΥΣΙΑ  
ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ  
ΜΕΘΟΔΟΥ GC/MSD – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ  
ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.**

Ευφροσύνη Ι.Μαρτίνου  
Αθήνα 2011

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**«ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ**  
**ΠΕΥΚΟΒΕΛΟΝΩΝ ΧΑΛΕΠΙΑΣ ΠΕΥΚΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ**  
**ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ GC-**  
**MSD-ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.»**

1. Περίληψη
2. Πρόλογος

***ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

**1. Πυρκαγιές**

- 1.1 Γενικά
- 1.2 Βασικά αίτια πυρκαγιών –Παράγοντες που επιδρούν στην εξέλιξη των πυρκαγιών
- 1.3 Είδη δασικών πυρκαγιών
- 1.4 Το πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα

**2. Η χημεία μερικών συστατικών της δασικής ύλης**

**3. Επιβραδυντές**

- 3.1 Νερό
- 3.2 Χημικά Επιβραδυντικά

**4. Θερμική συμπεριφορά της δασικής ύλης**

- 4.1 Πυρόλυση – Κάυση Δασικής ύλης
- 4.2 Πυρόλυση – Καύση Πευκοβελόνων
- 4.3 Πυρόλυση – Καύση Κυτταρίνης
- 4.4 Πυρόλυση – Καύση Λιγνίνης
- 4.5 Επίδραση των χημικών επιβραδυντών στην πυρόλυση και καύση της δασικής ύλης

## **5. Αναλυτικές Μέθοδοι**

5.1 Γενικά

5.2 Πυρολυτικές Μονάδες

5.3 Αέρια χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας

5.4 Η εξέλιξη της συνδυασμένης τεχνικής GC/MS

## ***B. ΠΕΙΡΑΜΑΡΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

### **6. Οργανολογία – Υλικά**

6.1 Αντιδραστήρια

6.2 Πευκοβελόνες

6.3 Πυρολυτική Μονάδα

6.4 Αέριος χρωματογράφος

6.5 Φασματογράφος Μάζας

6.6 Άλλες Συσκευές

### **7. Πειραματική Διαδικασία**

7.1 Παρασκευή Τελικών Δειγμάτων Προς Ανάλυση

7.2 Αναλυτική μεθοδολογία για την επεξεργασία των GC/MS χρωματογραφημάτων

### **8. Α΄ Πειραματικός Κύκλος – Καθαρές Πευκοβελόνες**

8.1 GC/MS Χρωματογραφήματα

8.2 Ταυτοποίηση ενώσεων

8.3 Συμπεράσματα

### **9. Β΄ Πειραματικός Κύκλος – Πευκοβελόνες με φωσφορικό διαμμώνιο**

9.1 GC/MS Χρωματογραφήματα

9.2 Ταυτοποίηση ενώσεων

9.3 Συμπεράσματα

### **10. Γ΄ Πειραματικός Κύκλος – Πευκοβελόνες με θειικό αμμώνιο**

10.1 GC/MS Χρωματογραφήματα

10.2 Ταυτοποίηση ενώσεων

10.3 Συμπεράσματα

**11. Συμπεράσματα**

**12. Προοπτικές**

**13. Βιβλιογραφία**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή έγινε χρήση της μεθόδου GC-MSD για την ταυτοποίηση των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης Πευκοβελόνων χαλεπίας πεύκης, απουσία και παρουσία επιβραδυντών.

Με την ανωτέρω αναλυτική μέθοδο μελετήθηκε η θερμοκρασιακή πορεία έκλυσης υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης των Πευκοβελόνων. Σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκαν σε μικρές θερμοκρασίες συστατικά εκχυλισίμων και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες προϊόντα θερμικής διασπάσεως.

Έγινε προσπάθεια να μελετηθεί η επίδραση των επιβραδυντών στις πευκοβελόνες με μελέτη των παρακάτω κριτηρίων : α) Έκλυση υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές στις οποίες τα ίδια προϊόντα εκλύονται από δείγματα μη επεξεργασμένα με επιβραδυντές και β) Διαφοροποίηση των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης σε μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα δείγματα.

Σε αυτήν την εργασία επιχειρείται επίσης η παρουσίαση θερμοκρασιακών προφίλ έκλυσης κάποιων χαρακτηριστικών υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης των Πευκοβελόνων, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η δράση των επιβραδυντών στην πορεία του μηχανισμού πυρόλυσης των Πευκοβελόνων.

Επιβεβαιώνεται για άλλη μια φορά η αποτελεσματικότητα των συνδυασμένων τεχνικών όπως Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας, αλλά γίνεται και αναφορά στις τάσεις και τις προοπτικές σχετικά με την οργανολογία που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της πυρόλυσης της δασικής ύλης.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανοργάνου και Αναλυτικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Απο αυτή τη θέση θα ήθελα να ευχαριστήσω :

1. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κύριο Μ.Σταθερόπουλο, για την καθοδήγηση του όσον αφορά την κατανόηση της σημαντικότητας της συνεχούς ενημέρωσης της ερευνητικής ομάδας καθώς και την κατανόηση του για τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εργασία αυτή.
2. Τον Επιστημονικό Συνεργάτη Κύριο Δ.Γάκη, τον Επίκουρο Καθηγητή Κύριο Λιοδάκη και τον Λέκτορα Κυρία Α.Παππά των οποίων οι υποδείξεις με οδήγησαν σε μια σφαιρικότερη και ποικιλότροπη ανάλυση των διαθέσιμων αποτελεσμάτων.
3. Τον Λέκτορα Κύριο Ν.Τζαμτζή για τις πολύτιμες υποδείξεις του σε ότι αφορά της σύνταξη και παρουσίαση της εργασίας αυτής και
4. Τους συναδέλφους μου Κατερίνα Μικέδη, Στέλιο Κυριάκου και Στάθη Σιάνο για την βοήθεια τους στη διεκπεραίωση των εργασιών μου στους χώρους του εργαστηρίου.

## **1. Πυρκαγιές**

### *1.1 Γενικά*

Η φωτιά είναι ένα στοιχείο της φύσης που συναντάται απο τα πρώτα χρόνια ύπαρξης του ανθρώπου.

Αυτό όμως το στοιχείο, που αρχικά θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ευλογία για το ανθρώπινο είδος, λόγω της χρησιμότητας του, σήμερα θα έλεγε κανείς ότι μάλλον είναι κατάρρα.

Κι ' αυτό γιατί σήμερα οι πυρκαγιές των δασών έχουν πάρει ανεξέλεγκτες διαστάσεις και ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες είναι από τα πρώτα θέματα της επικαιρότητας.

Ακόμα πιο ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι η αμέλεια αλλά και η πρόθεση κατέχουν, σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία, τις πρώτες θέσεις στα αίτια πρόκλησης των πυρκαγιών.

Αποτέλεσμα αυτής της έξαρσης είναι η συνεχόμενη μείωση των εκτάσεων που καλύπτονται απο δάση, γεγονός που έχει τεράστιες συνέπειες για την ανθρωπότητα. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς μερικές απο τις λειτουργίες του δάσους για να συνειδητοποιήσει το μέγεθος της απώλειας.

Το δάσος είναι ένα οικοσύστημα που παίζει ίσως το μεγαλύτερο ρόλο στη βιολογική ισορροπία της φύσης.

Κατ' αρχήν, είναι πολύτιμο για το οξυγόνο. Ένα στρέμμα δάσους δεσμεύει 400 κιλά διοξειδίου του άνθρακα σε ένα χρόνο και παράγει 400 κιλά οξυγόνου απο τα οποία ελευθερώνει στο περιβάλλον 250 κιλά. Βελτιώνει τις ακραίες τιμές της θερμοκρασίας και απορροφά 20 κιλά διοξειδίου του θείου το χρόνο. Μειώνει την ένταση του ανέμου, του θορύβους, αυξάνει τις βροχές, συγκρατεί το νερό της βροχής, βελτιώνει την ποιότητα του εδάφους, παράγει πολύτιμη οργανική ουσία με την οποία εμπλουτίζονται οι γεωργικές εκτάσεις, διατηρεί τις κατάλληλες συνθήκες για τη διαβίωση, διατροφή και προστασία πολλών οργανισμών και τέλος μας δίνει τα προϊόντα του (ξύλο,ρετσίνι,καρπούς κλπ) πολύτιμα για τη ζωή και την πρόοδο.

Απο τα παραπάνω φαίνεται ότι η πολυτιμότητα των δασών και η σημασία τους για τον άνθρωπο.

Αυτο το γεγονός έχει οδηγήσει στην ανεύρεση αποτελεσματικών τρόπων για την αντιμετώπιση των δασικών πυρκαγιών.

Σήμερα η αντιμετώπιση πραγματοποιείται με τα παρακάτω μέσα :

1. Επίγεια
2. Εναέρια

Η εναέρια κατάσβεση έγκειται στη χρήση ειδικών αεροσκαφών για τη ρήψη νερού και επιβραδυντών ενώ στην επίγεια κατάσβεση η ρήψη νερού και επιβραδυντικών ουσιών γίνεται απο ανθρώπινο δυναμικό.

### *1.2 Βασικά αίτια πυρκαγιών – Παράγοντες που επιδρούν στην εξέλιξη των πυρκαγιών*

Στατιστικές έρευνες έχουν οδηγήσει στην εξακρίβωση των βασικών αιτιών που προκαλούν τις δασικές πυρκαγιές. Αυτά είναι :

- Κάψιμο ξερών χόρτων, καλαμιών κλπ
- Κάψιμο θάμνων για διευκόλυνση της βοσκής
- Αναμμένα τσιγάρα ή σπίρτα
- Εγκατάσταση φωτιάς
- Κάψιμο σκουπιδιών
- Σπινθήρες απο μηχανήματα
- Κάπνισμα μελισσών
- Χρήση φυσιγγίων με βύσμα
- Εμπρησμοί

Τα παραπάνω αίτια μπορούν να καταταχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες :

- Τυχαία αίτια ή αίτια προερχόμενα απο ανθρώπινες πράξεις ή αδράνεια
- Φυσικά αίτια ή αίτια που δεν συνδέονται με ανθρώπινη δραστηριότητα

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει μόνο ο κεραυνός (κύρια αιτία) ενώ στην πρώτη όλα τα άλλα αίτια που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Για να ανάψει μια φωτιά, πρέπει η θερμοκρασία σε ένα μέρος της καυσιμης ύλης να φτάσει σε ένα ορισμένο σημείο. Το γεγονός αυτό, βέβαια εξαρτάται απο την προυπάρχουσα θερμοκρασία καθώς και την υγρασία της καύσιμης ύλης. Ωστόσο, η



αύξηση της έντασης και της έκτασης της εξαρτάται από την ύπαρξη αρκετής ξερής όπωσης και η ικανότητα της καυσιμής ύλης να απορροφά την ακτινοβολούμενη θερμότητα.

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην εξέλιξη των δασικών πυρκαγιών είναι οι εξής :

- Άνεμος
- Ανεμοστρόβιλοι
- Τοπογραφικές συνθήκες
- Θερμοκρασία αέρα
- Ατμοσφαιρική υγρασία – Βροχές
- Υγρασία δασικής ύλης
- Διαστάσεις δασικής ύλης – διάταξη και ποσότητα δασικής ύλης

#### *1.4 Είδη δασικών πυρκαγιών*

Οι δασικές πυρκαγιές ανάλογα με το μηχανισμό συμπεριφοράς και προωθήσεως και ανάλογα με τη θέση τους στην επιφάνεια του εδάφους, διακρίνονται σε :

- Εδάφους ή υπόγειες
- Κορμού ή δέντρου
- Πυρκαγιές επιφάνειας ή έρπουσες
- Επικόρυφες ή κόμης

#### *1.5 Το πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα*

Τα δασικά είδη που συναντώνται στην Ελλάδα είναι :

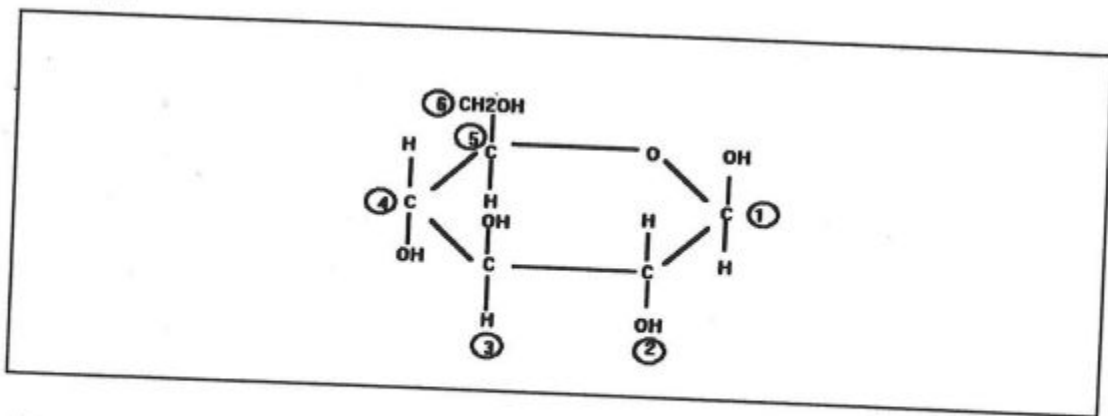
1. Χαλεπία και Τραχεία Πεύκη
2. Αείφυλλα πλατύφυλλα
3. Φυλλοτάπητας αείφυλλων
4. Φρύγανα και χορτολίβαδα
5. Κυπαρίσσια
6. Δρυοδάση
7. Ελάτη
8. Μαύρη Πεύκη
9. Καστανιά
10. Οξυά, δασικά Πεύκη, Ερυθρελάτη

Απο τα παραπάνω δασικά είδη, αυτό της χαλεπίου είναι που υφίσταται ετήσια τις μεγαλύτερες καταστροφές απο πυρκαγιές. Το γεγονός δεν είναι παράξενο, αφού το είδος αυτό φύτεται στην Αττική και τις παραθαλάσσιες και τουριστικές περιοχές, και έτσι είναι συχνότατα στόχος εμπρησμών. Αρκεί να σημειωθεί ότι καταγράφονται σε μέσο όρο 166 πυρκαγιές το χρόνο που καίνε 45000 στρ. (1964-1987). Ακολουθεί η τραχεία πεύκη, είδος όμως το οποίο φύτεται σε περιοχές μετρίου κινδύνου έναρξης και επέκτασης μιας πυρκαγιάς.

## 2. Η χημεία μερικών συστατικών της δασικής ύλης

### Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι η σπουδαιότερη οργανική ουσία του δασικού περιβάλλοντος και επιπλέον στη μεταλύτερη αφθονία. Έχει δειχθεί απο μελέτες ότι η κυτταρίνη αποτελείται απο γραμμικά πολυμέρη μεγάλου μοριακού βάρους. Η βασική μονάδα αυτών των πολυμερών είναι η β-D-γλυκοπυρανόλη ή β-D-ανυδρογλυκοπυρανόζη, η οποία φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1 - Η β-D- γλυκοπυρανόλη

Στα πολυμερή της κυτταρίνης, οι ανυδροπυρανόζες συνδέονται μεταξύ τους με 1,4-β-γλυκοζιτικούς δεσμούς, δηλ, εμφανίζεται δεσμός μεταξύ του άνθρακα στη θέση 1 ενός μορίου ανυδρογλυκόζης και του ατόμου άνθρακα στη θέση 4 ενός διπλανού μορίου. Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β-γλυκοζιτικού αναφέρεται στην εναλλασσόμενη κατα 180° στερεομετρική θέση διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκόζης στην αλυσίδα του μορίου της κυτταρίνης.

Η διάταξη αυτή συμβάλει σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων, και υπό αυτές τις συνθήκες είναι εφικτός ο προσανατολισμός και η τοποθέτηση τους σε κρυσταλλικές και ινώδεις κατασκευές.

Ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει όλα τα μακρομόρια είναι και ο βαθμός πολυμερισμού. Είναι γνωστό ότι η κυτταρίνη που απντάται στο φλοιό έχει 10-20% μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από αυτή στο εσωτερικό του ξύλου και επηρεάζεται από την ηλικία των δέντρων, την επίδραση του φωτός και τη θερμοκρασία.

Κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων των μονομερών της κυτταρίνης που δεν έχουν πλευρικές διακλαδώσεις, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροξυλίων που συμβάλλει στην έλξη μεταξύ των αλυσίδων και τη δημιουργία πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Οι μοριακές αλυσίδες τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους και σχηματίζουν κατά μήκος τους και διαδοχικά κρυσταλλικές περιοχές (περιοχές με προσανατολισμό υψηλού βαθμού) και άμορφες περιοχές (περιοχές με προσανατολισμό χαμηλού βαθμού).

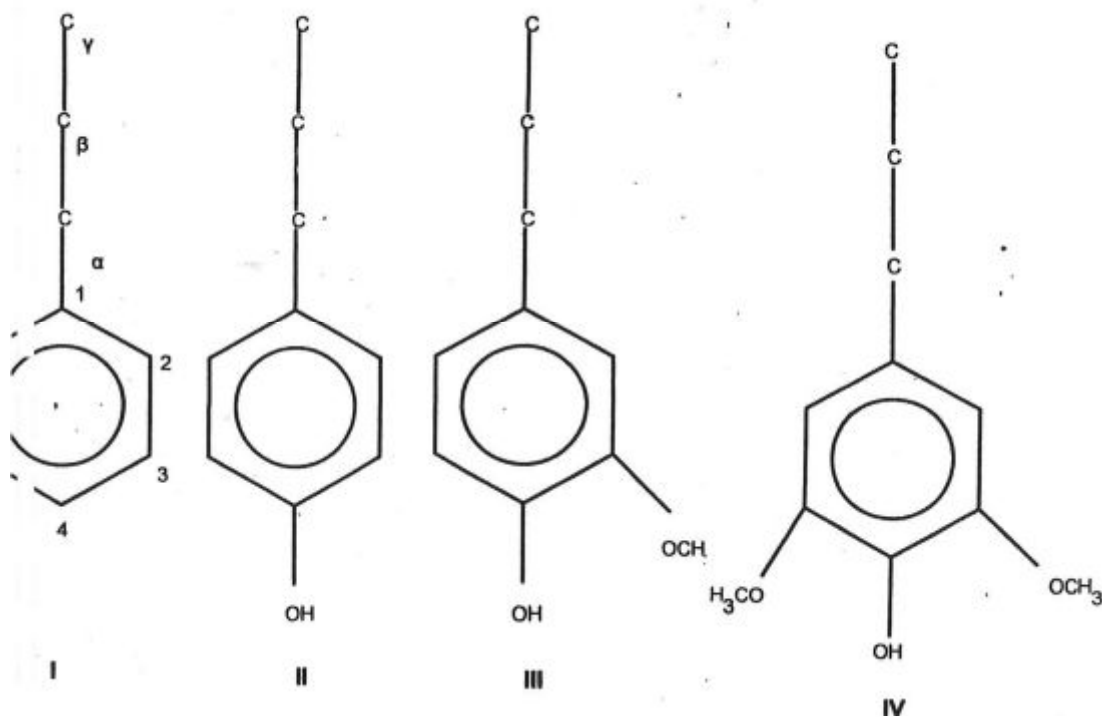
Ανάμεσα στα μικροϊνίδια της κυτταρίνης υπάρχουν μικροδιάκενα. Σ'αυτά είναι τοποθετημένα τα μη δομικά κυτταρικά συστατικά (ημικυτταρίνες, λιγνίνη, εκχυλίσμα). Η διαθεσιμότητα υδροξυλίων που μπορούν να δώσουν αντιδράσεις είναι και ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά της κυτταρίνης.

Τέτοιες αντιδράσεις είναι προσθήκη, οξείδωση, αντικατάσταση.

### Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι, μετά την κυτταρίνη, το σπουδαιότερο και αφθονότερο συστατικό της βιομάζας.

Στο σχήμα 2 φαίνονται οι δομικές μονάδες της λιγνίνης.



Σχήμα 2 - Οι δομικές μονάδες της λιγνίνης  
 I. φαινυλοπροπάνιο, II. π-υδρόξυ-φαινυλοπροπάνιο, III. γουαιακυλικό προπάνιο, IV. συρινγκυλικό προπάνιο

Απο δομική άποψη, η λιγνίνη μαζί με τις ημικυτταρίνες, ένα άλλο συστατικό της βιομάζας, αποτελεί το υλικό στο οποίο είναι εμβυθισμένα τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και η κατανομή γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα κυτταρίνη-ημικυτταρίνες-λιγνίνη να σχηματίζουν ένα υλικό με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές υλικό του οποίου η χημική δομή δεν είναι γνωστή. Αποτελέσματα πειραμάτων IR και UV έδειξαν ότι η βασική μονάδα δόμησης της λιγνίνης είναι το φαινυλοπροπάνιο. Ωστόσο, ανάλογα με το είδος λιγνίνης, απντώνται κα άλλες ενώσεις όπως το π-υδρόξυ-φαινυλοπροπάνιο, το γουακυλικό προπάνιο και το συρινγκυλικό προπάνιο.

Οι κυριότεροι δεσμοί που συνδέουν τη λιγνίνη με τους πολυσακχαρίτες είναι ο εστερικός, ο αιθερικός και ο γλυκοζιτικός. Με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών υπολογιστών είναι δυνατή η απεικόνιση όλων των πιθανών συνδυασμών των δομικών μονάδων και διαφόρων μοντέλων για τις μοριακές δομές της λιγνίνης.

Η λιγνίνη, λόγω του μεγάλου βαθμού πολυμερισμού της, έχει σημαντική χημική δραστηριότητα και δίνει προϊόντα αποικοδόμησης, αντικατάστασης χημικών ομάδων, οξειδωσης, αναγωγής και πολυμερισμού των προϊόντων αποικοδόμησης.

Η θέρμανση της λιγνίνης σε θερμοκρασίες άνω των 100°C παρουσία αραιών οξέων, οδηγεί σε αποικοδόμηση προς μονομερή και oligομερή μόρια. Κατά την αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα κυρίως σχαση των α-β-αιθερικών δεσμών. Τέλος λαμβάνει χώρα και επανασυμπύκνωση (πολυμερισμός) των προϊόντων αποικοδόμησης μέσω δεσμών άνθρακα – άνθρακα.(1)

Η λιγνίνη είναι ακόμα πιο ανθεκτική στην επίδραση της θερμοκρασίας από τους πολυσακχαρίτες. Θέρμανση μέχρι και τους 160°C δεν επιφέρει ουσιαστική αλλαγή στη δομή ενώ σε θερμοκρασίες 170-200°C η λιγνίνη αποκτά πλαστικές ιδιότητες.

### Εκχυλίσμα

Όλα τα είδη του ξύλου περιέχουν ως κύριο συστατικό, εκτός από την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, ένα μεγάλο αριθμό οργανικών κυρίως ενώσεων που είναι δυνατόν να εκχυλισθούν από το ξύλο χωρίς να μεταβληθεί η δομή του. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται σύνοδες ενώσεις ή εκχυλίσμα.

Τα εκχυλίσμα δε συμμετέχουν στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων.

Περιλαμβάνουν διάφορες ομάδες χημικών ενώσεων όπως αρωματικές, αλφατικές, αλκαλοειδή και ανοργανες ενώσεις.

Οι ενώσεις αυτές απαντούν ως απλά μίγματα που απομονώνονται με διαδοχικές εκχυλίσεις από το ξύλο. Με βάση την πολικότητα τους διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με το εάν είναι διαλυτά σε οργανικούς μη πολικούς διαλύτες (αιθέρα, βενζόλιο), διαλυτά σε οργανικούς πολικούς διαλύτες (αλκοόλη), διαλυτά στο νερό ή αδιάλυτα σε κοινούς διαλύτες(2).

### **3. Επιβραδυντές**

#### *3.1 Νερό*

Οποιαδήποτε ουσία που μειώνει ή αναστέλλει τη ανάφλεξη ενός καυσίμου υλικού με φυσική ή χημική δράση και επιβραδύνει την ταχύτητα διαδοσης της φωτιάς, ονομάζεται επιβραδυντικό φωτιάς. Το νερό αποτελεί το αρχαιότερο επιβραδυντικό φωτιάς λόγω της μεγάλης θερμοεναλλακτικής του ικανότητας.

Γενικά, η χρήση του νερού ήταν δύσκολη πριν από χρόνια, κι αυτό γιατί είτε η ποσότητα του ήταν περιορισμένη στον τόπο της πυρκαγιάς ή γιατί η μεταφορά του με οχήματα ήταν δύσκολη από τεχνικής πλευράς.

Η διάνοιξη όμως πυκνού οδικού δικτύου μέσα στα δάση και η τεχνολογική πρόοδος που επιτεύχθηκε με νέες μεθόδους άντλησης και εκτόξευσης του νερού εξάλειψαν αρκετές δυσκολίες πυρόσβεσης με τις λεγόμενες υγρές μεθόδους.

Ο ρόλος του νερού που εκτοξεύεται στις υλές που καίγονται είναι αφενός απομονωτικός και καφ'ετέρου ψυκτικός. Όταν το νερό έρχεται σε επαφή με θερμική πηγή στον ελεύθερο αέρα, ανυψώνεται η θερμοκρασία του και σταθεροποιείται γύρω στους 100°C όπου και εξαερώνεται. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την εξαέρωση του νερού υπολογίζεται γύρω στις 637 θερμικές μονάδες ανά μανάδα βάρους.

Το θερμαινόμενο νερό λοιπόν, περνώντας από την υγρή στην αέρια φάση, απορροφά από τη θερμική πηγή (την καυσική ύλη) ένα σημαντικό ποσό ενέργειας με αποτέλεσμα να την ψύχει, και να την οδηγεί κάτω από το σημείο ανάφλεξης της.

Ωστόσο. Επειδή η θερμική πηγή χρειάζεται οξυγόνο για να εξακολουθήσει να καίει, με την εκτόξευση του νερού απομονώνεται από το οξυγόνο. Αυτό οφείλεται στην τάση του νερού να περιβάλλει με ένα λεπτό στρώμα την ύλη στην οποία εκτοξεύεται, και συνεπώς να την απομανώνει.

Παρόλα αυτά το νερό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την κατάσβεση ενός μεγάλου μετώπου πυρκαγιάς εξαιτίας του χαμηλού σημείου βρασμού του. Οι ψεκασμοί με νερό επιβραδύνουν τις πυρκαγιές αλλά δεν τις ανστέλλουν, γιατί το νερό εξατμίζεται γρήγορα και η καύσιμη ύλη αναφλέγεται και πάλι.

Επίσης, η εξάτμιση στον αέρα κατά τη ρήψη μειώνει την ποσότητα του νερού που φτάνει στο καυσίμο. Έχει αποδειχθεί ότι σε κατάσταση που δεν θπάρχει φωτιά, μόνο η μισή ποσότητα του νερού κατά τον ψεκασμο απο ύψος 46m φτάνει στο καύσιμο. Στην περίπτωση εκδήλωσης της πυρκαγιάς η ποσότητα αυτή είναι πολύ μικρότερη. Γι' αυτό το νερό είναι αποτελεσματικό επιβραδυντικό μόνο όταν εφαρμοστεί απ' ευθείας στις φλόγες ή όταν μπορεί να χρησιμοποιείται και συνεπώς να ανανεώνεται συνεχώς. Η συνεχής ανανέωση έχει σαν αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει η φωτιά να ξαναφουντώσει, γιατί το νερό θα κατεβάσει τη θερμοκρασία της κάτω απο το σημείο ανάφλεξης της.

Σημαντικός παράγοντας στην περίπτωση της συνεχούς χρήσης του νερού είναι ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα στους ψεκασμούς. Ο χρόνος αυτός επηρεάζεται απο πολλούς άλλους παράγοντες όπως είναι η ποσότητα που χρησιμοποιείται σε κάθε ψεκασμό. Μικρή ποσότητα νερού είναι δυνατόν να μη δώσει σημαντικά αποτελέσματα και ίσως να μην επηρεάσει καθόλου την καυση των δασικών υλικών που καιγονται. Επίσης η σύνθεση, η περιεχόμενη υγρασία και το πάχος της καύσιμης ύλης, οι καιρικές συνθήκες τη στιγμή του ψεκασμού και ειδικά η σχετική υγρασία του αέρα και η θερμοκρασία του επηρεάζουν το χρόνο ανάμεσα στους ψεκασμούς.

Το νερό εκτοξεύεται με αντλίες είτε σε μορφή συγκεντρωτικής δέσμης νερού (συμπαγής βολή) είτε σε μορφή λεπτής βολής ψεκασμου (βολή ομίχλης).

Η εκτόξευση του νερού υπό την πρώτη μορφή καταναλώνει μεγάλες ποσοτητες νερού ενώ η εκτόξευση υπό τη δεύτερη μορφή, ειδικά σε εστίες ή μετωπα πυρκαγιών με πολυ υψηλές θερμοκρασίες, διασπά το νερό ή το εξατμίζει πριν φτάσει στο έδαφος. Παρ' όλα αυτά η βολή ομιχλης καταναλώνει λιγότερο νερό σε σχέση με τη συγκεντρωτική βολή, παρουσιάζει μεγαλύτερη και ταχύτερη απορρόφηση θερμότητας, εισχωρεί καλύτερα στις κρύπτες της φωτιάς και αποτελεί καλύτερο μονωτικό των φλογών.

Η απαιτούμενη για την κατάσβεση των πυρκαγιών των δασών ποσότητα νερού ποικίλει ανάλογα με τις περιπτώσεις π.χ. για τις πυρκαγιές σε χορτολιβαδικές εκτάσεις με νηγεμία ή ελαφρό άνεμο απαιτείται γύρω στο μισό λίτρο νερού ανά τετραγωνικό μέτρο. Στις έρπουσες πυρκαγιές η ποσότητα αυτή κυμαίνεται απο 2 εως 3,5 λίτρα στο τετραγωνικό μέτρο.

Η Εθνική Επιτροπή Προστασίας Δασών της Αμερικής δέχεται ότι 12,5 λίτρα νερού στο τετραγωνικό μέτρο είναι ικανοποιητικό ποσό για την αναχαίτιση έντονων πυρκαγιών με καιρικές συνθήκες που ευνοούν τη διάδοση τους. Τέτοια ποσότητα και ίσως μεγαλύτερη πρέπει να χρησιμοποιείται για τα ελληνικά δάση και ειδικότερα για τα δάση της χαλεπίας πεύκης τα οποία ακτονοβολούν μεγάλες ποσότητες θερμοκρασίας και κινούνται με μεγάλη ταχύτητα διάδοσης. Αν οι άνεμοι είναι πού ισχυροί, οι ποσότητα του νερού πρέπει να είναι μεγαλύτερη απο 14 λίτρα ανά τετραγωνικό μέτρο.

Οι αναπόφευκτες απώλειες του νερού κατά την κατάσβεση των πυρκαγιών, η αδυναμία να βρεθεί αρκετή ποσότητα κοντά στον τόπο της πυρκαγιάς ( η φωτιά ξαναφουντώνει μέχρι να έρθει το επόμενο φορτίο), και το αυξημένο κόστος μεταφοράς του οδήγησαν τους ερευνητές στην εύρεση τρόπων για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητας του νερού. Ο τρόπος αυτός βρέθηκε με τη χρήση διαφόρων χημικών ουσιών, οι οποίες όταν προστεθούν στο νερό, βελτιώνουν τις φυσικές του ιδιότητες. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται επιβραδυντικά φωτιάς.

### *3.2 Χημικά Επιβραδυντικά*

#### Γενικά

Είναι γνωστό απο παλιά οτι η φωτιά μπορεί να ελεγχθεί με τρεις τρόπους :

- Ψύχοντας την με νερό.
- Απομονώνοντας την απο το οξυγόνο με ένα μη εύφλεκτο υλικό.
- Απομακρύνοντας το καύσιμο που την τροφοδοτεί.

Τα τελευταία χρόνια όμως έχει ανακαλυφθεί μια τέταρτη μέθοδος ελέγχου η οποία έγκειται στη χημική μεταβολή του καυσίμου με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να επιβραδύνεται η καύση. Η μέθοδος αυτή παρουσίασε σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις προηγούμενες. Πρέπει να τονιστεί οτι η χρήση των χημικών επιβραδυντών δεν είναι πάντα ο πιο δαπανηρός τρόπος ελέγχου της φωτιάς.

Οι χημικές επιβραδυντικές ουσίες επιβραδύνουν την πορεία της καύσης αντιδρώντας με τις ουσίες των καυσίμων. Με την επίδραση αυτή μειώνεται το ποσό των εκλυόμενων εύφλεκτων αερίων. Τα επιβραδυντικά μπορεί να είναι μικρής ή μεγάλης διάρκειας σε υγρό, αέριο ή σε κατάσταση σκόνης.



Οι πρώτες δοκιμές επιβραδυντικών έγιναν στις δεκαετίες 1930 και 1940 στις ΗΠΑ, ενώ το κόστος των ουσιών ήταν πολύ μεγάλο. Τα έτη 1955-1956 χρησιμοποιήθηκαν στην Καλιφόρνια τα άλατα του Βορίου (βορικά άλατα Na, Ca, NH<sub>3</sub>). Τα αποτελέσματα όμως ήταν αρνητικά λόγω της διαβρωτικότητας των βορίων ενώσεων στις αντλίες και των προβλημάτων μίξεως στα οχήματα. Με τη χρήση των πυροσβεστικών αεροσκαφών βρέθηκε ότι το Βόριο ήταν αποτελεσματικό επιβραδυντικό, αλλά κατέστρεφε το φυτικό κόσμο, ρύπαινε τα υπόγεια νερά και ήταν τοξικό για τα ζώα.

Το 1959 χρησιμοποιήθηκε ο μπετονίτης. Αν και δεν ήταν τόσο αποτελεσματικό επιβραδυντικό όπως τα βορικά άλατα, ο μπενονίτης ήταν φθηνότερος, λιγότερο διαβρωτικός στις αντλίες και καθόλου τοξικός. Ο μπενονίτης είναι μια αργλική μορφή που επιβραδύνει την εξάτμιση του νερού αλλά αυτό δεν είναι αρκετό.

Τα έτη 1960-63 χρησιμοποιήθηκε το Φωσφορικό Διαμμώνιο (σε μορφή σκόνης) και το Θεϊκό Αμμώνιο. Η χρήση των φωσφορικών και θεϊκών αλάτων οδήγησε σε επιβραδυντικά λιγότερο τοξικά τα οποία χρησιμοποιούνται και σαν λιπάσματα. Στη διεθνή αγορά κυκλοφορούν σήμερα διάφορα επιβραδυντικά των οποίων η δράση εξαρτάται από τη σύνθεση, τη συγκέντρωση των ολικών και των επιμέρους αλάτων, τη σχέση των επιμέρους αλάτων, της έκτασης και της έντασης της φωτιάς, τον χρησιμοποιούμενο όγκο επιβραδυντικού και τον τρόπο χρησιμοποίησής του.

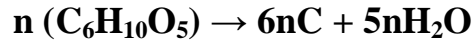
### **Επιβραδυντικά Μακράς Διαρκείας**

Τα επιβραδυντικά μακράς διαρκείας είναι χημικά κατασταλτικά, που εμποδίζουν τη διεργασία της καύσης. Αυτά είναι φωσφορικά ή θεϊκά διαλύματα σε συνδιασμό με αμμωνία, γενικά με έναν παχυντήρα (thickener, κόμμι ή άργιλο), ένα ανασταλτικό διαβρωσης και ένα μέσο ξήρανσης, όλα αναμεμιγμένα με νερό.

Ακόμα και αν εξατμιστεί όλο το νερό, τα επιβραδυντικά αυτά έχουν μια μεγάλη επιβραδυντική δράση ώσπου να πέσει αρκετή βροχή για να απομακρυνθούν από το καύσιμο. Η καύση μειώνεται με επικάλυψη και απομόνωση του καυσίμου, και κυρίως με αραίωση των εύφλεκτων αερίων της πυρόλυσης με μη εύφλεκτα αέρια που δίδονται από το επιβραδυντικό με θερμότητα.

Όπως αναφέρθηκε, τα επιβραδυντικά που χρησιμοποιούνται ευρέως απελευθερώνουν φωσφορικά ή θεϊκά οξέα για την αντίδραση με τα καύσιμα σε θερμοκρασία κάτω από το

σημείο ανάφλεξης τους. Με την παρουσία των οξέων και κάτω απο ιδανικές συνθήκες, τα καύσιμα της κυτταρίνης παράγουν άνθρακα που καίγεται με λάμψη και όχι φλόγα και υδρατμούς, π.χ.



Το συστατικό των επιβραδυντών που απελευθερώνει το οξύ για την αντίδραση με το καύσιμο ονομάζεται συχνά άλας του επιβραδυντικού φωτιάς. [3]

Γενικά η σχετική δραστηριότητα αυτών των αλάτων εξαρτάται απο το σημείο βρασμού του υδατικού διαλύματος άλατος, την ποσότητα του οξέος που περιέχουν και την καθαριότητα τους.

Η δραστηριότητα των αλάτων του φωσφορικού οξέος εξαρτάται απο την ποσότητα του διαθέσιμου οξέος. Το μονοαμμωνικό φωσφορικό άλας (27% P) είναι δραστικότερο απο το διαμμωνικό φωσφορικό άλας (23% P).

Η ποσότητα οξέος που θεωρητικά μπορεί να αποδώσει το επιβραδυντικό διαφέρει απο αυτή που αποδίδεται στην πράξη καθώς η δεύτερη εξαρτάται απο τα περιεχόμενα μη πτητικά φωσφορικά άλατα που δεν απελευθερώνουν οξύ σε μια κατάσταση πυρκαγιάς. Π.χ. ο George [3] έδειξε οτι η ίδια επιβράδυνση επιτυγχάνεται με τις ακόλουθες ποσότητες του τεχνητού τύπου λιπασμάτων φωσφορικών αμμωνίων :

ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΙΚΟ ΑΛΑΣ	ΤΥΠΟΣ	ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (g/m)
Μονο-		
Διαμμωνικό Φωσφορικό	Τεχνικό	52,5
Μονοαμμωνικό Φωσφορικό	Λίπασμα	59,2
LC * A	Λίπασμα	68,9
LC B	Λίπασμα	80,7

\* LC : Liquid Concentrate : Λίπασμα μίγματος φωσφορικού άλατος

Στην πρακτική χρήση, οι συγκεντρώσεις των επιβραδυντικών εφαρμόζονται σαν ένα διάλυμα για να διευκολύνουν την εξάπλωση των αλάτων τους στην επιφάνεια του καυσίμου. Η συγκέντρωση που συνιστάται για τα διαφορετικά προϊόντα διαφέρει στο τελικό διάλυμα και εξαρτάται απο το περιεχόμενο ενεργό άλας και την καθαρότητα.

#### **4. Θερμική συμπεριφορά συστατικών της δασικής ύλης**

##### *4.1 Πυρόλυση – Καύση Δασικής Ύλης*

Τα χημικά φαινόμενα που αναλαμβάνουν χώρα σε μια πυρκαγιά δάσους μπορούν να προσεγγιστούν με τη μελέτη του μηχανισμού της θερμικής αποικοδόμησης του ξύλου και, κυρίως, της αποικοδόμησης του κυτταρικού ιστού. Η αποικοδόμηση της κυτταρίνης περιλαμβάνει βασικά δύο βήματα – προηγείται η πυρόλυση και ακολουθεί η καύση. Κατά την πυρόλυση σχηματίζονται αρχικά εύφλεκτα συστατικά και ανάλογα με την πορεία αποσύνθεσης – αποπολυμερισμό ή αφυδάτωση – σχηματίζεται λεβογλυκοζάνη ή νερό, διοξείδιο του άνθρακα και στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα (Char). Στη συνέχεια, και παρουσία οξυγόνου ακολουθεί καύση με φλόγα ή με πυράκτωση.

Η λιγνίτη συνεισφέρει κυρίως στο κλάσμα του στερεού ανθρακούχου υπολείμματος, ενώ τα εκχυλίσματα εξατμίζονται και καίγονται με φλόγα στην αέρια φάση.

Γενικά, η κυτταρίνη και τα εκχυλίσματα είναι τα δύο συστατικά της δασικής ύλης που συμβάλλουν στην παραγωγή εύφλεκτων πτητικών προϊόντων. Η πυρόλυση της λιγνίνης οδηγεί σε πιο σταθερά προϊόντα που με θέρμανση παράγουν στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η υγρασία και οι ανόργανες προσμίξεις (στάχνη) που περιέχει η δασική ύλη δύναται να μειώσουν την ευφλεκτικότητα της.

##### *4.2 Πυρόλυση – Καύση των Πευκοβελόνων*

Όσον αφορά την πυρόλυση των πευκοβελόνων, τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα.

Κατά την πυρόλυση και σε χαμηλές θερμοκρασίες (50-75°C) παρατηρείται τήξη του κηρώδους υλικού στην επιφάνεια της βελόνας. Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία εξατμίζεται και το περιεχόμενο νερό. Στους 150°C εξατμίζεται το εύφλεκτο υλικό των πευκοβελόνων και λιώνουν οι υδρογονάνθρακες χαμηλού βάρους. Στους 200°C περίπου αρχίζει η αποσύνθεση των φυλλωμάτων με σταθερό ρυθμό και το περιεχόμενο νερό. Στους 150°C εξατμίζεται το εύφλεκτο υλικό των πευκοβελόνων και λιώνουν οι υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους. Στους 200°C περίπου αρχίζει η αποσύνθεση των φυλλωμάτων με σταθερό ρυθμό και ουσιαστικά περατώνεται στους 370°C με γρήγορη εξάτμιση των προϊόντων πυρόλυσης. Γενικά, κατά την πυρόλυση πευκοβελόνων σχηματίζεται περισσότερο στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα σε σχέση με

την πυρόλυση του ξύλου, ενώ στην περιοχή 400-500°C δεν παρουσιάζονται για τα φυλλώματα οι αντιδράσεις διασταύρωσης αλυσίδας και κρυστάλλωσης του άμορφου άνθρακα όπως το ξύλο. Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να παρουσιάζονται πριν τους 400°C στην περίπτωση των φυλλωμάτων. Τα δείγματα των φυλλωμάτων περιέχουν επίσης 3-4% στάχτη ενώ το ξύλο περίπου 0,5%. Η στάχτη δρα επιβραδυντικά στην πυρόλυση, με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται η θερμοκρασία πυρόλυσης της κυτταρίνης από τους 370°C για το ξύλο, περίπου 360°C για το φύλλωμα.[17]

#### *4.3 Πυρόλυση – Καύση Κυτταρίνης*

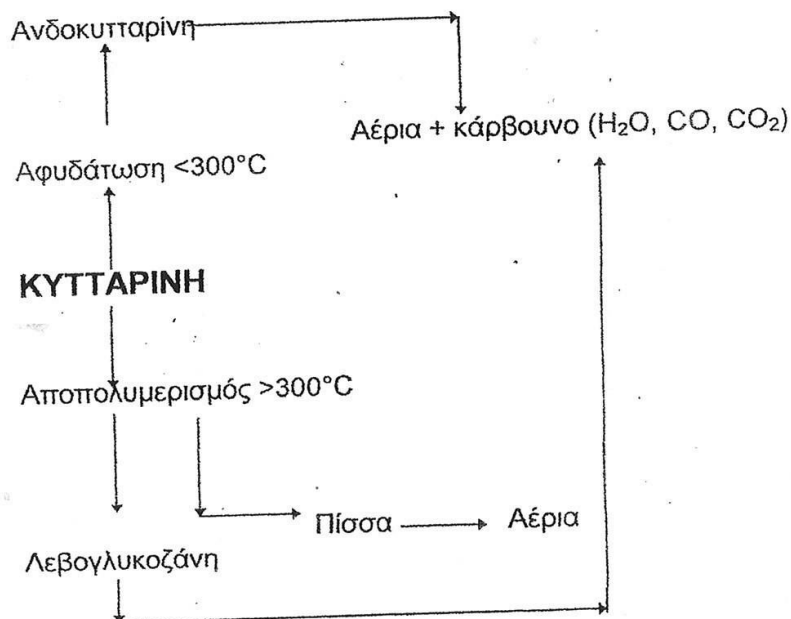
Η πυρόλυση της κυτταρίνης περιλαμβάνει τουλάχιστον τέσσερις ξεχωριστές διεργασίες σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 280°C. Η πρώτη είναι μια ενδομοριακή αντίδραση που καταλήγει σε αφυδάτωση με διασταύρωση αλυσίδας. Η δεύτερη διεργασία, που συμβαίνει ταυτόχρονα με την αφυδάτωση, είναι μια αντίδραση σχάσης των δεσμών C-O, κατά την οποία συμβαίνει αποπολυμερισμός και παράγεται λεβογλυκοζάνη. Η λεβογλυκοζάνη μπορεί να συνεχίσει να αντιδρά και να παράγει μικρότερα πτητικά μόρια (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>). Η τρίτη διεργασία είναι αποσύνθεση του αφυδατωμένου προϊόντος με παραγωγή κάρβουνου και πτητικών οργανικών συστατικών. Τέλος, η πυρόλυση συνεχίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποπολυμερισμό.

Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300°C και για γρήγορους ρυθμούς πυρόλυσης η κυτταρίνη δείχνει να ακολουθεί μια πορεία αποπολυμερισμού προς λεβογλυκοζάνη και πίσσα σε μεγαλύτερα ποσά αλλά και κάποιων άλλων ανυδρογλυκοζικών ενώσεων και προϊόντων αποσύνθεσης της γλυκόζης. Τα προϊόντα αυτά υφίστανται παραπέρα αποσύνθεση με θέρμανση μέσω αντιδράσεων αφυδάτωσης, σχάσης και αναδιάταξης, και οδηγούν σε πτητικές ενώσεις (καρβονυλικές, καρβοξυλικές, ολεφίνες) ενώ με αντιδράσεις συμπύκνωσης δίνουν κάρβουνο. Μπορεί επίσης τα μόρια της κυτταρίνης να μετατραπούν απ'ευθείας σε προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους.

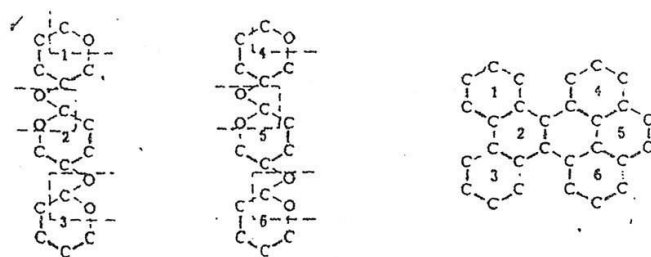
Σε χαμηλότερους ρυθμούς και για θερμοκρασίες μικρότερες από 300°C η κυτταρίνη αφυδατώνεται δημιουργώντας την ανυδροκυτταρίνη ή ενεργή κυτταρίνη (active cellulose) η οποία και αυτή στη συνέχεια προκαλεί απώλεια βάρους της κυτταρίνης με σχάση δεσμών, εμφάνιση ελευθέρων ριζών, αποβολή H<sub>2</sub>O, σχηματισμό καρβονυλικών,

καρβοξυλικών και υπεροξειδικών ομάδων, έκλυση CO<sub>2</sub> και CO, και καταλήγει στο σχηματισμό στερεού ανθρακούχου υπολείμματος.

Στο σχήμα 3 φαίνεται η πορεία θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης και στο σχήμα 4 η διαδικασία καρβουνοποίησης της κυτταρίνης.[17,20]



Σχήμα 3 - Πορεία θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης



Σχήμα 4 - Διαδικασία καρβουνοποίησης κυτταρίνης

#### 4.4 Πυρόλυση – Καύση Λιγνίνης

Η πυρόλυση της λιγνίνης, είναι αργή, σε σχέση με αυτή του ξύλου και της κυτταρίνης. Μετά την αρχική απώλεια της υγρασίας, η απώλεια βάρους που οφείλεται στην πυρόλυση της λιγνίνης αρχίζει κοντά στους 220°C. Στους 360°C, το ποσό της λιγνίνης που δεν έχει διασπαστεί είναι 73%, ενώ στους 420°C το ποσοστό αυτό πέφτει στο 56%.

Η σχετική γρήγορη διάσπαση της κυτταρίνης σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή και η αργή διάσπαση της λιγνίνης σε μια ευρύτερη περιοχή, δύναται να εξηγηθεί από τη φύση των μορίων τους, ήτοι η κυτταρίνη σαν πολυμερές ενός μονομερούς μετρίου μεγέθους, μπορεί να ακολουθεί ένα συντομότερο και λιγότερο πολύπλοκο δρόμο για να ολοκληρώσει την πυρόλυση, σε αντίθεση με τη λιγνίνη, όπου το μακρομόριο δομείται από αρωματικές νουκλεικές ενώσεις που συνδέονται με δεσμούς ευθείας αλυσίδας [4]. Διαφορές στην πυρόλυση υπάρχουν επίσης και σε διαφορετικά είδη λιγνίνης πχ η λιγνίνη Klason που παρασκευάζεται από εκχυλισμένο τριμμένο ξύλο με 72%  $H_2SO_4$  και υδρόλυση, και η περιοδική λιγνίνη, που παρασκευάζεται με περιοδική υδρόλυση και οξείδωση του ξύλου, παρουσιάζουν διαφορές λόγω της διαφορετικής προετοιμασίας τους και της χημικής κατασκευής τους. Η θερμική σταθερότητα της λιγνίνης εξαρτάται από τη μέθοδο της απομόνωσης της, ενώ το βάρος του στερεού ανθρακούχου υπολείμματος παραμένει ίδιο για κάθε τύπο λιγνίνης [5].

#### *4.5 Επίδραση των χημικών επιβραδυντών στην πυρόλυση και καύση της δασικής ύλης*

Τα εμπορικά επιβραδυντικά φωτιάς χρησιμοποιούν συνήθως ένα άλας φωσφορικού και δευτερεύοντος θειικού οξέος με πτητικά κατιόντα (πχ  $NH_3$ ), που ελευθερώνει το οξύ σε θερμοκρασίες καύσης με φλόγα. Όταν ένα καύσιμο κυτταρινούχου υλικού επεξεργάζεται με αυτά τα επιβραδυντικά, αλλάζει σημαντικά η θερμική αποικοδόμηση του. Οι πιο αξιοσημείωτες αλλαγές που παρατηρούνται είναι :

- Μείωση της θερμοκρασίας πυρόλυσης του καυσίμου λόγω της καταλυτικής δράσης των επιβραδυντικών.
- Αύξηση της ποσότητας των παραγόμενων υδρατμών και του διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία δρουν σαν καταπνικτικά φωτιάς και
- Αύξηση της ποσότητας του στερεού ανθρακούχου υπολείμματος από 10% σε 30-60% του ολικού βάρους του καυσίμου. Η χημική σύσταση του υπολείμματος έχει βρεθεί ότι αποτελείται κυρίως από άνθρακα σε μορφή γραφίτη με εσωτερική ανάμειξη το πρόσθετο επιβραδυντικό.

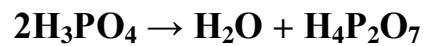
Οι παραπάνω αλλαγές εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του επιβραδυντικού υλικού. Ωστόσο, αύξηση της συγκέντρωσης πάνω από 15% w/w για το  $(NH_4)_2HPO_4$  και 4% για

το  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη θερμοκρασία πυρόλυσης, ενώ τα καθαρά υπολείμματα παραμένουν ίδια.

Οι διαφορές μεταξύ των επιβραδυντικών δράσεων του  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  και του  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  οφείλονται στη διαθεσιμότητα των ανοργάνων που περιέχονται στην αντίδραση ή στο διαφορετικό μηχανισμό με τον οποίο αυτά τα επιβραδυντικά μεταβάλλουν την πυρόλυση.

Το φωσφορικό διαμμώνιο αποσυντίθεται σε αμμωνία και φωσφορικό οξύ στους  $160^\circ\text{C}$  και με τη σειρά του το φωσφορικό οξύ ως ακολούθως

$216^\circ\text{C}$



Η παρουσία του φωσφορικού οξέος και πιθανώς αργότερα του φωσφορικού πεντοξειδίου θα προκαλούσε υποβάθμιση της κυτταρίνης με αντίδραση με ομάδες υδροξυλίου των ομάδων γλυκοζάνης (Browne, 1958). Ο μηχανισμός αφυδάτωσης γίνεται πιθανώς με σχηματισμό οξέος κατά Lewis. Το θειικό αμμώνιο πρέπει να αντιδρά με τον ίδιο μηχανισμό [4].

Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του ξύλου και της κυτταρίνης, η συμπεριφορά της λιγνίτης επηρεάζεται λιγότερο από τις χαμηλές συγκεντρώσεις επιβραδυντικών. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $350^\circ\text{C}$  όλα τα επεξεργασμένα δείγματα λιγνίνης εξατμίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τη μη επεξεργασμένη λιγνίνη, αλλά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από του  $350^\circ\text{C}$  αυτή η τάση αντιστρέφεται και τα επεξεργασμένα είδη λιγνίνης παράγουν περισσότερο κάρβουνο από την μη επεξεργασμένη λιγνίνη. Παρ' όλα αυτά, η μέγιστη διαφορά μεταξύ μη επεξεργασμένης και επεξεργασμένης λιγνίνης είναι μόνο 6% σε σύγκριση με το ποσοστό 17% για το ξύλο και 21% για την κυτταρίνη. Γι' αυτό η επεξεργασία με επιβραδυντικό άλας έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην κυτταρίνη και την μικρότερη στη λιγνίνη [4].

## **5. Αναλυτικές Μέθοδοι**

### *5.1 Η χρησιμότητα των αναλυτικών μεθόδων στην εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τη δράση των επιβραδυντών*

Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αναλυτικές μέθοδοι για τη μελέτη της δράσης των χημικών επιβραδυντών στην πυρόλυση της δασικής ύλης.

Μερικά παραδείγματα είναι : α) DSC [Differential Scanning Calorimetry] β) TGA [ThermoGravimetric Analysis] γ) GC [Gas Chromatography] / MS [Mass Spectrometry] κ.α.

Οι αναλυτικές μέθοδοι πλεονεκτούν στο ότι είναι ταχείς, έχουν χαμηλά όρια ανίχνευσης, και χρησιμοποιούν μικρές ποσότητες δειγμάτων.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικοί οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας.

## **5.2 Πυρολυτικές Μονάδες**

### *5.2.1 Γενικά*

Όλες οι πυρολυτικές μονάδες είναι έτσι σχεδιασμένες ώστε να θερμαίνουν ένα μικρό δείγμα σε μια θερμοκρασία τέτοια που να καταστρέφονται οι χημικοί δεσμοί, χωρίζοντας μ' αυτόν τον τρόπο το αρχικό μόριο σε «τμήματα». Το μικρό μέγεθος του δείγματος είναι σημαντικό για δύο λόγους : για να εξασφαλιστεί η γρήγορη και ομοιόμορφη θέρμανση του και για να είναι συμβατό με τις απαιτήσεις της αναλυτικής συσκευής με την οποία είναι συνδεδεμένη η πυρολυτική μονάδα. Οι περισσότεροι Αέριοι Χρωματογράφοι και φασματομέτρα μάζας αναλύουν πολύ μικρά δείγματα και η πυρολυτική μονάδα πρέπει να σχεδιαστεί ικανοποιώντας αυτήν την απαίτηση για να είναι χρήσιμη στον αναλυτή.

Γενικά, τα πιο αξιόπιστα και αναπαραγωγίσιμα αποτελέσματα τα παίρνουμε θερμαίνοντας ένα μικρό δείγμα στην τελική θερμοκρασία όσο το δυνατόν πιο γρήγορα. Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις, και για μερικά δύσκολα δείγματα, είναι πιο σημαντική η βραδύτερη, ελεγχόμενη θέρμανση για να αποτιμηθεί η σειρά που σχηματίζονται τα προϊόντα και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Παρ' όλα αυτά, είτε στην αργή είτε στη γρήγορη πυρόλυση, ο έλεγχος του ρυθμού θέρμανσης και η θερμοκρασία είναι βασικά στοιχεία για αναπαραγωγίσιμα αποτελέσματα.



### 5.2.2 Διακρίσεις Πυρολυτικών Μονάδων

Οι εμπορικά διαθέσιμες πυρολυτικές μονάδες χωρίζονται σε τρεις τυπούς ανάλογα με τον τρόπο που θερμαίνεται το δείγμα. Οι τρεις τύποι πυρολυτικών μονάδων στο εμπόριο είναι οι ακόλουθοι :

- i. Πυρολυτικές Μονάδες Φούρνου
- ii. Πυρολυτικές Μονάδες Σημείου Curie
- iii. Πυρολυτικές Μονάδες Θερμαινόμενης αντίστασης

#### i. Πυρολυτικές Μονάδες Φούρνου

Σε ένα πυρολυτικό σύστημα φούρνου το δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο ο οποίος θερμαίνεται στη θερμοκρασία πυρόλυσης. Σε αυτό, διαφέρει από τις άλλες μεθόδους στις οποίες το δείγμα τοποθετείται απευθείας πάνω σε θερμαντικό στοιχείο.

Το δείγμα είτε εισάγεται γρήγορα στην πυρολυτική μονάδα η οποία έχει από πριν θερμανθεί με σταθερό ρυθμό, είτε εισάγεται σε φούρνο ο οποίος είναι κρύος και που θερμαίνεται στη συνέχεια. Λόγω της μεγάλης μάζας του, ο φούρνος θερμαίνεται αργά, αλλά έχει καλή σταθεροποίηση της θερμοκρασίας μόλις αυτή φτάσει στην τελική τιμή. Αν το δείγμα μπει σε έναν θερμαινόμενο φούρνο, δεν μπορεί να γίνει κανένας έλεγχος του ρυθμού με τον οποίο στην πραγματικότητα το δείγμα φτάνει στη θερμοκρασία πυρόλυσης. Ένας προγραμματιζόμενος φούρνος χρησιμοποιείται τις περισσότερες φορές για μεγάλα δείγματα, για δείγματα με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο και για την αποτίμηση της συμπεριφοράς του δείγματος καθ'όλη τη διάρκεια του προγράμματος θέρμανσης (όπως στο TGA).

#### ii. Πυρολυτικές Μονάδες Σημείου Curie

Η θέρμανση του δείγματος στην πυρόλυση σημείου Curie επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα σιδηρομαγνητικό σύρμα που τοποθετείται μέσα σε ένα επαγωγικό πηνίο. Το συρμάτινο στοιχείο θερμαίνεται ως τη θερμοκρασία που χάνει τη σιδηρομαγνητική του ιδιότητα – αυτό είναι το σημείο Curie για ένα κράμα – και το νήμα σταματάει να θερμαίνεται. Η επιλογή της θερμοκρασίας εξαρτάται μόνο από τη σύνθεση του κράματος, και για κάθε θερμοκρασία απαιτούνται διαφορετικά σύρματα. Το στοιχείο

θερμαίνεται πολύ γρήγορα και θεωρητικά αυτοπεριορίζεται από το σημείο Curie του χρησιμοποιούμενου κράματος. Κάθε κατασκευαστής παρέχει ένα συγκεκριμένο αριθμό κραμάτων για επιλογή θερμοκρασίας. Σε αυτό το είδος πυρολυτικής μονάδας δεν είναι δυνατή η αργή ή η προγραμματιζόμενη θέρμανση.

### iii. Πυρολυτικές Μονάδες Θερμαινόμενης Αντίστασης

Ο τρίτος τρόπος θέρμανσης ενός δείγματος ώστε να πυρολυθεί είναι η χρήση ενός νήματος από υλικό με υψηλή αντίσταση, όπως το νικέλιο ή ο λευκόχρυσος. Τα θερμαινόμενα νήματα υψηλής αντίστασης πλεονεκτούν στο ότι μπορούν να θερμανθούν σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ελέγχοντας το ρεύμα, έτσι ώστε το δείγμα να θερμαίνεται με προοδευτικά βήματα για βελτιστοποίηση. Επιπλέον, μπορεί να επιλεγεί και να ελεγχθεί ο ρυθμός θέρμανσης. Έτσι το ίδιο νήμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για γρήγορη πυρόλυση φτάνοντας στην τελική θερμοκρασία σε msec ή για προγραμματιζόμενη θέρμανση. Στον καθετήρα της πυρολυτικής μονάδας (pyroprobe) χρησιμοποιείται μια κορδέλα από λευκόχρυσο για απευθείας τοποθέτηση του δείγματος και μια σπείρα από λευκόχρυσο για πυρόλυση μέσα σε σωλήνα χαλαζία ( quartz tube) που καθιστά ευκολότερο το χειρισμό πολυσύνθετων δειγμάτων. Ο Pyroprobe 2000 επιτρέπει τη λειτουργία σε πολλαπλά βήματα, αφήνοντας έτσι το δείγμα να θερμανθεί σε επιλεγμένες θερμοκρασίες σε μια ευρεία ποικιλία ρυθμών. Στους Pyroprobe 1000 και 2000 η τελική θερμοκρασία επιλέγεται ως τους 1000 και 2000°C αντίστοιχα.

### 5.2.3 *Εφαρμογές Πυρολυτικών Μονάδων*

Οι πυρολυτικές μονάδες δύναται να συνδεθούν απευθείας σε έναν αέριο χρωματογράφο, σε ένα φασματόμετρο μάζας ή ένα φασματόμετρο FT-IR. Με βάση αυτά τα δεδομένα είναι δυνατές οι αναλύσεις :

- Pyrolysis – MS
- Pyrolysis- FT-IR
- Pyrolysis – GC-MS
- Pyrolysis – GC-FT-IR
- Pyrolysis – GC σε σύνδεση με οποιοδήποτε άλλο ανιχνευτή.

Η τεχνική της Πυρολυτικής – Αέριας Χρωματογραφίας [Py-GC] χρησιμοποιείται εδώ και τριάντα χρόνια. Σε όλα αυτά τα χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι διάσπασης μακρομορίων που δεν μπορούν να αναλυθούν με τις κλασσικές μεθόδους GC, σε μικρότερα πτητικά μόρια που είναι εύκολο να χρωματογραφηθούν. Όλες αυτές οι μέθοδοι με τη μεγάλη τεχνολογική εξέλιξη δίνουν καλά αποτελέσματα, αλλά παρ'όλα αυτά για κάποιες εφαρμογές πρέπει να προτιμούνται συγκεκριμένες μέθοδοι. Γενικά για ποσοτικές πληροφορίες απαιτείται υψηλός ρυθμός θέρμανσης, οπότε ενδείκνυται η μέθοδος θερμαινόμενης αντίστασης ή σημείου Curie.

Οι κυριότερες εφαρμογές της αναλυτικής μεθόδου Py-GC είναι οι ακόλουθες :

1. Περιβαλλοντικός έλεγχος, ποιοτικός έλεγχος, βιομηχανική υγιεινή
2. Συνθετικά πολυμέρη
  - Ταυτοποίηση και δομή
  - Διάσπαση και μηχανισμοί
  - Περιεχόμενο άζωτο πολυμερών
3. Φυσικά πολυμερή
  - Βιολογικά χαρακτηριστικά
  - Μικροοργανισμοί
4. Υδρογονάνθρακες
  - Ξύλο
  - Χαρτί
  - Κυτταρίνη
  - Βιομάζα
5. Γεωφυσικές επιστήμες
  - Καύσιμα
  - Πετρέλαιο
  - Κηροζίνη
6. Τρόφιμα
  - Λιπαρά
  - Πρόσθετα

### 5.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματογράφος Μάζας

#### Αέρια Χρωματογραφία

Η αέρια Χρωματογραφία έχει ευρεία εφαρμογή σε πλήθος ταυτοποιήσεων και ποσοτικών προσδιορισμών οργανικών ενώσεων. Τα περιθώρια εφαρμογής της μεθόδου είναι μεγάλα, καθώς υπάρχει μεγάλη ποικιλία εξειδικευμένων ανιχνευτών και στηλών με μεγάλη ευαισθησία για συγκεκριμένες αναλύσεις. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας (-196°C έως 500°C) είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν της υγρής χρωματογραφίας ενώ για τα δείγματα οι όγκοι εισαγωγής φτάνουν και κάτω από 0.1 μΙ. Σήμερα προσφέρεται στην αγορά ένα εκπληκτικά ευρύ φάσμα συσκευών αέριας χρωματογραφίας, ανάλογα με τις ανάγκες των αναλύσεων.

Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με κατανομή των συστατικών μεταξύ μιας κινητής αέριας φάσης και μιας στατικής φάσης. Η στατική φάση είναι υγρό προσροφημένο σε στερεό ή στερεό. Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα στη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Το φέρον αέριο περιέχεται σε οβίδα με μεγάλη πίεση και διοχετεύεται στο χρωματογράφο μέσω κατάλληλων ρυθμιστών ροής. Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά ενός φέροντος αερίου είναι το χαμηλό ιξώδες που επιτρέπει τη χρήση στηλών μεγαλύτερου μήκους του συνηθισμένου, με συνέπεια την αύξηση της αποτελεσματικότητας της στήλης και δεύτερον η χημική αδράνεια που επιτρέπει την καθαρή αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του μίγματος και του πληρωτικού υλικού της στήλης χωρίς να αλλάζει η ισορροπία κατανομής στις δύο φάσεις. Ακολουθεί το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, που επιλέγεται κατάλληλα ανάλογα με τον τύπο του δείγματος μέσα στη στήλη που βρίσκεται σε θερμαινόμενο κλίβανο, στη συνέχεια αυτά διαχωρίζονται και τέλος διέρχονται μέσα από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει σήμα στον καταγραφέα-ολοκληρωτή.

Το φέρον αέριο είναι συνήθως Άζωτο, Ήλιο ή Αργό, που σε κανονικές πιέσεις είναι χημικά αδρανή. Έτσι οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δείγματος και φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου παίζει σημαντικότατο ρόλο στην ανάλυση, καθώς ακαθαρσίες και υγρασία δημιουργούν θόρυβο στον ανιχνευτή. Για την κατακράτηση της συνήθους υγρασίας τοποθετούνται φίλτρα (π.χ. παγίδες ζεόλιθου).

Η ταχύτητα ροής του αερίου ρυθμίζεται με μανόμετρα πίεσης. Για να διατηρείται σταθερά η ροή στη συσκευή υπάρχουν διάφορες διατάξεις οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τον κατασκευαστή.

Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνεται στο μικρότερο δυνατό χρόνο και με το μικρότερο δυνατό όγκο. Με την άμεση εισαγωγή αποφεύγονται πιθανές διασπορές ενώ με το μικρό όγκο εισαγωγής αυξάνεται η διαχωριστικότητα του συστήματος.

Ο θάλαμος εισαγωγής πρέπει να θερμαίνεται για τη γρήγορη εξαέρωση του δείγματος, ώστε να μην απλωθεί πριν μεταφερθεί στη στήλη και αρχίσει η διεργασία διαχωρισμού.

Πρέπει επίσης η επιλογή του υποδοχέα δείγματος να είναι τέτοια που να αποκλείει εμφάνιση πεπλατυσμένων κορυφών κατά τη διάρκεια του χρωματογραφήματος. Σε ορισμένες αναλύσεις το δείγμα εισάγεται απ' ευθείας στη στήλη με κατάλληλη διάταξη (on column injection). Το δείγμα εισάγεται με σύριγγα ακριβείας, σε όγκους που ποικίλουν από 0.1 ως 10ml για τα υγρά και από 1 ως 10ml για τα αέρια. Στις τριχοειδείς στήλες οι όγκοι δείγματος πρέπει να είναι της τάξης των 14ml. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται διάταξη διαχωρισμού (split/splitless), που απομακρύνει συγκεκριμένο επιλεγμένο κλάσμα από το δείγμα στην ατμόσφαιρα μετά την εισαγωγή του. Το σύστημα εισαγωγής, η στήλη και ο ανιχνευτής περιλαμβάνονται στον κλίβανο. Η θερμοκρασία του φούρνου και η δυνατότητα θερμοπρογραμματισμού του είναι σημαντικοί παράγοντες που έχουν άμεση επίπτωση στο διαχωρισμό. Ανάλογα με την προέλευση του οργάνου τα στάδια θερμοπρογραμματισμού μπορούν να είναι από δύο (2) ως πέντε (5) και βοηθούν στον καλύτερο διαχωρισμό, στην ελάττωση του χρόνου ανάλυσης και την παραλαβή ενός καλύτερου χρωματογραφήματος με πιο οξείες και ομοιόμορφες κορυφές. Η καρδιά όμως μιας χρωματογραφικής διάταξης είναι η στήλη. Από την επιλογή της θα εξαρτηθεί η δυνατότητα ανίχνευσης, ο διαχωρισμός, ο χρόνος ανάλυσης, η ακρίβεια και η αναπαραγωγιμότητα των ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων. Οι στήλες στην Αέρια Χρωματογραφία είναι δύο (2) ειδών :

### **1) Πληρωμένες (Packed) και 2) Τριχοειδείς (Capillary).**

Οι πληρωμένες έχουν μήκος μέχρι και 20 μέτρα και πάχος ως 3/8 της ίντσας. Κατασκευάζονται από χαλκό, χάλυβα ή γυαλί, πληρώνονται (γεμίζονται) ευκολέτρα, έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και καλύτερη αναπαραγωγιμότητα ποσοτικών αποτελεσμάτων. Συνήθως έχουν μικρό μήκος και μεγάλη εσωτερική διάμετρο. Τα υλικά

που συνήθως χρησιμοποιούνται για το πλήρωμα τους είναι το Chromosorb-P, το Teflon για εξαιρετικά πολικές ουσίες κ.ά. Οι τριχοειδείς έχουν μήκος μέχρι και 60 μέτρα και εσωτερική διάμετρο από 0.2 ως 1.2 χιλιοστά. Λόγω του μικρού μήκους και διαμέτρου, απαιτούν μικρότερη ποσότητα δείγματος και έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στους διαχωρισμούς. Συνήθως κατασκευάζονται από γυαλί ή οργανικά πολυμερή, η κατασκευή τους είναι δύσκολη και είναι ακριβότερες. Δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα ενώ η υγρή φάση σχηματίζεται με τη δίοδο αραιού διαλύματος από τη στήλη με μικρή ταχύτητα. Το διάλυμα παραμένει στα τοιχώματα και εξαερώνεται με τη διέλευση φέροντος αερίου, αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα υγρής φάσης, πάνω στο οποίο τελείται ο διαχωρισμός.

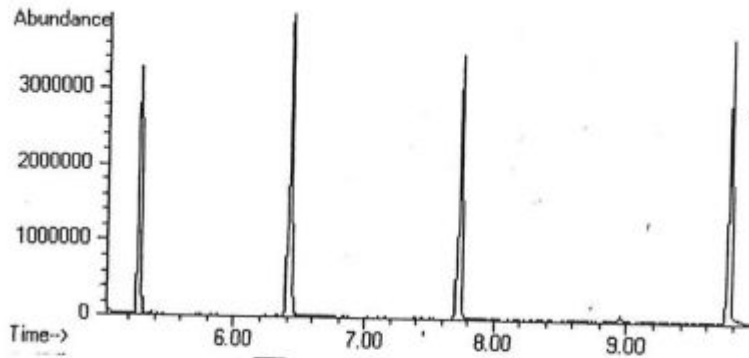
Ο θερμοστατούμενος κλίβανος στηλών χρησιμοποιείται για τη θέρμανση και τη θερμοστάτηση της στήλης. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαχωριστικότητας αλλά και αύξηση του χρόνου ανάλυσης. Έτσι, ο πλήρης διαχωρισμός είναι σχεδόν αδύνατος όταν η στήλη λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά, καθώς οι κορυφές από τα πτητικότερα συστατικά εμφανίζονται πολύ κοντά η μία στην άλλη ή αλληλοκαλύπτονται, ενώ οι κορυφές των συστατικών με υψηλό σημείο ζέσεως είναι μικρού ύψους και μεγάλου πλάτους, με αποτέλεσμα μερικές φορές να μην ανιχνεύονται. Αυτά τα μειονεκτήματα αίρονται με τη δυνατότητα θερμοπρογραμματισμού των περισσότερων συσκευών GC σήμερα. Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του δείγματος που εκκλύονται στη στήλη. Ο ανιχνευτής καταγράφει τη μεταβολή μιας συγκεκριμένης φυσικής ιδιότητας δίνοντας κάποιο ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της συγκέντρωσης (μοριακό κλάσμα) ή της ταχύτητας ροής της ουσίας στο μίγμα. Ο ιδανικός ανιχνευτής θα πρέπει να έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης, γραμμική και ομοιόμορφη απόκριση για μεγάλο εύρος συγκντρώσεων για όλες τις ουσίες, απλή ρύθμιση, μικρό χρόνο απόκρισης, χαμηλό θόρυβο, μικρό εσωτερικό όγκο και μεγάλη σταθερότητα. Επίσης θα πρέπει να είναι απλός, φθηνός, ανθεκτικός και ασφαλής στη λειτουργία του. Σήμερα υπάρχουν διάφορα είδη ανιχνευτών τα οποία ανάλογα με τη φιλοσοφία λειτουργίας τους ανιχνεύουν καλύτερα διαφορετικές ομάδες ουσιών. Ο πιο διαδεδομένος ανιχνευτής είναι ο FID (Flame Ionization Detector – Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας) με φλόγα υδρογόνου. Η λειτουργία του βασίζεται στο ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου λόγω ιονισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης

των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Στον FID το εκλυόμενο από τη στήλη αέριο αναμειγνύεται με το υδρογόνο και καίγεται στον αέρα. Η φλόγα βρίσκεται σε κοίλο χώρο, όπου εφαρμόζεται τάση της τάξης των 100 V μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου πάνω ή γύρω από αυτό. Εφόσον το αέριο δεν περιέχει καύσιμες ουσίες, μετά το άνοιγμα της φλόγας παρατηρείται ασθενέστατο ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των ιόντων που σχηματίζονται από την καύση του υδρογόνου. Όταν όμως το αέριο περιέχει οργανικές ουσίες παρατηρείται σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος λόγω των ιόντων που παράγονται, το οποίο ενισχύεται και μετά αποστέλλεται στο καταγραφικό. Ο FID είναι σχετικά απλός, χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις επειδή έχει μεγάλη περιοχή γραμμικής απόκρισης και είναι πολύ ευαίσθητος. Υπάρχουν παραλλαγές του FID, όπως ο FPD(Flame Photometric Detector) και ο NPD(Nitrogen phosphorous Detector) που χρησιμοποιούνται για επιλεκτική ανίχνευση οργανοφωσφορικών ενώσεων. Άλλα είδη ανιχνευτών είναι :

- ❖ Ο Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας TCD(Thermal Conductivity Detector), που βασίζεται στην αρχή ότι η ταχύτητα απώλειας θερμότητας από ένα θερμό σώμα εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα του αερίου που περιβάλλει το σώμα και επομένως τη χημική του σύσταση.
- ❖ Ο Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων ECD (Electron Capture Detector), ο οποίος βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του αερίου που διέρχεται από αυτόν εξαιτίας των ιόντων που δημιουργούνται από ραδιενεργή πηγή μέσα στον ανιχνευτή.
- ❖ Ο Θερμοιονικός Ανιχνευτής, που είναι μια παραλλαγή του FID, με ενσωματωμένο πλέγμα από πορώδες υλικό το οποίο επικαλύπτεται από αλκοολικό αλογονίδιο και από την επιλογή του οποίου εξαρτάται η ευαισθησία του ανιχνευτή σε αλογονούχες, φωσφορούχες ή θειούχες ενώσεις.

Για τη λήψη του χρωματογραφήματος απαιτείται καταγραφικό/ολοκληρωτής ταχείας απόκρισης με υψηλή σταθερότητα στα ηλεκτρονικά μέρη. Συνήθως το καταγραφικό είναι αυτόνομη μονάδα μη ενσωματωμένη στο κύριο όργανο και καταγράφει το χρωματογράφημα που είναι ένα διάγραμμα χρόνου (τετμημένη) – έντασης ή αφθονίας (τεταγμένη).

Στο σχήμα 6 φαίνεται το χρωματογράφημα όπως έχει προκύψει από τη βαθμονόμηση ενός αερίου χρωματογράφου του οίκου Hewlett Packard.



Σχήμα 6 "Χρωματογράφημα από βαθμονόμηση αερίου χρωματογράφου του οίκου Hewlett Packard

Τα σύγχρονα συστήματα Αέριας Χρωματογραφίας διαθέτουν ως επί το πλείστον, μικροπολογιστική μονάδα ολοκλήρωσης και καταγραφής του χρωματογραφήματος για τον ακριβέστερο υπολογισμό των κορυγών και την εμβαδομέτρηση της επιφάνειας τους για την εξαγωγή των ποσοτικών αποτελεσμάτων.

Εκτός από τα αναφερθέντα βασικά μέρη που συνιστούν μια αεριοχρωματογραφική συσκευή, υπάρχουν και ορισμένα ειδικά προχωρημένα συστήματα εισαγωγής που βοηθούν σε εξειδικευμένες αναλύσεις ή αυτοματοποιούν τη διαδικασία σε αναλύσεις ρουτίνας. Ως παράδειγμα, αναφέρονται ο αυτόματος εγχυτής δείγματος (auto sampler) με ικανότητα διαδοχικών εγχύσεων από διαφορετικά δείγματα σε προεπιλεγμένα χρονικά διαστήματα, η αναλυτική συσκευή headspace, στην οποία λαμβάνεται και αναλύεται αέριο από θερμαινόμενα στερεά ή υγρά δείγματα, ο εξαντλητής (stripper) υγρών δειγμάτων για ανάλυση αερίων κ.α.

### **Φασματογράφος Μάζας**

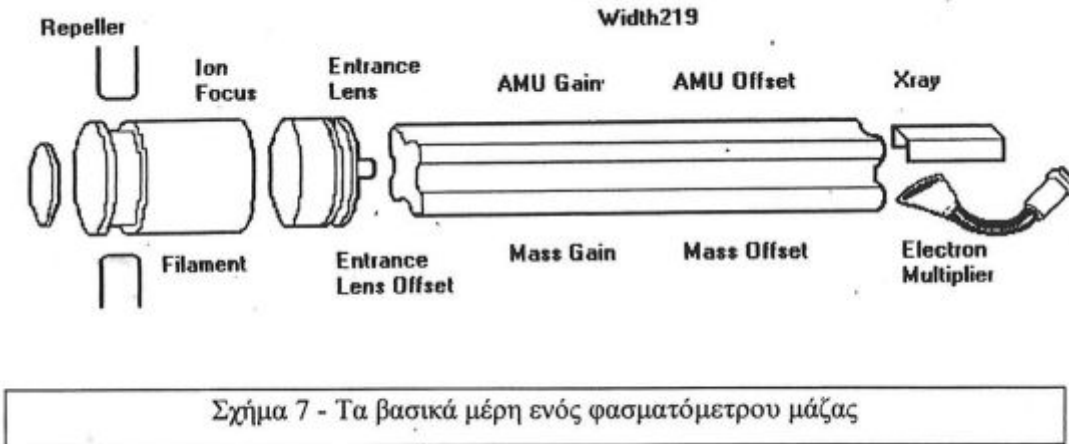
Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τέσσερα τμήματα :

1. Πηγή Ιονισμού
2. Αναλυτής Μαζών
3. Ανιχνευτής Ιόντων



#### 4. Τμήμα Ελέγχου του Αναλυτικού Οργάνου

Ένα διάγραμμα με τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας στο σχήμα 7

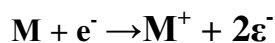


#### 1. Πηγή Ιονισμού (Ion Source)

Στα σύγχρονα συστήματα φασματομετρίας μάζας, οι βασικοί τρόποι παραγωγής ιόντων είναι ο χημικός ιονισμός [chemical ionization (CI)] και ο ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων [electron impact (EI)].

Στο χημικό ιονισμό η παραγωγή ιόντων γίνεται σε δύο στάδια κατά τα οποία ένα αέριο αντιδραστήριο, συνήθως μεθάνιο, αντιδρά σε πρώτη φάση με τα ιόντα για παραγωγή ιόντων. Τα τελευταία σαν ισχυροί δότες πρωτονίων, αντιδρούν με αζωτούχες ή οξυγονούχες ενώσεις που περιέχουν πυρηνόφιλα κέντρα, εμφανίζοντας κορυφές μεγαλύτερες του μοριακού ιόντος κατά μια μονάδα (M+1). Απουσία πυρηνόφιλων κέντρων, έχουμε απόσπαση πρωτονίων και εμφάνιση σήματος στις κορυφές M-1. οι πηγές χημικού ιονισμού προκαλούν μικρό ποσοστό θραύσεως των μορίων, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό μεγαλύτερη ευαισθησία. Με το χημικό ιονισμό δίδεται η δυνατότητα ανάλυσης μειγμάτων ενώσεων παίρνοντας ταυτόχρονα πληροφορίες για το μοριακό βάρος των ουσιών.

Η δεύτερη περίπτωση είναι αυτή του ιονισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων. Δέσμη ηλεκτρονίων με κινητική ενέργεια 70eV βομβαρδίζει μόρια της αναλυόμενης ένωσης M. Από τη σύγκρουση παράγονται θετικά μοριακά ιόντα σύμφωνα με την αντίδραση



Το μοριακό ιόν  $M^+$  της ένωσης είναι ιόν ρίζα και περιέχει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Με χαμηλή κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων (6-14eV) επιτυγχάνεται αποκλειστικά παραγωγή μοριακών ιόντων, από τα σήματα των οποίων υπολογίζεται το ακριβές μοριακό βάρος της ένωσης  $M$  που μας ενδιαφέρει.

## 2. Αναλυτής Μαζών (Mass Analyzer)

Η βασική του λειτουργία είναι να διαχωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Ο διαχωρισμός είναι απαραίτητος αφού το μετρούμενο ιοντικό ρεύμα στον ανιχνευτή ιόντων πρέπει κάθε φορά να αντιστοιχεί σε ιόντα με συγκεκριμένο λόγο  $m/z$ . Από τον αναλυτή μαζών εξεργάται και η διαχωριστική ικανότητα του φασματογράφου μάζας. Χαρακτηριστικό ικανοποιητικής διαχωριστικής ικανότητας είναι το γεγονός ότι δύο ισουψείς κορυφές επικαλύπτονται σε ύψος το οποίο δεν υπερβαίνει το 10% του ύψους των κορυφών. Υπάρχουν αναλυτές απλής εστίασης με μαγνητική εκτροπή, διπλής εστίασης, τετραπολικοί αναλυτές (τετραπολικά φίλτρα μάζας) και αναλυτικές χρόνου πτήσεως.

## 3. Ο Ανιχνευτής Ιόντων (Ions' detector)

Παράγει ηλεκτρικό σήμα (ρεύμα) ανάλογο του αριθμού και του φορτίου των ιόντων που δέχεται. Τύποι ανιχνευτών όπως το κύπελλο Faraday, ο ηλεκτρονιοπολλα-πλασιαστής, η φωτογραφική πλάκα διαφέρουν στην ένταση του σήματος που δίνουν για τον ίδιο αριθμό ιόντων. Ευρέως χρησιμοποιείται το κύπελλο Faraday, λόγω της απλής κατασκευής του.

## 4. Ο Έλεγχος του αναλυτικού οργάνου ( Instrument Control)

Ο έλεγχος του αναλυτικού οργάνου γίνεται από ηλεκτρονικούς υπολογιστές με τους οποίους συνοδεύονται τα όργανα, μέσω κατάλληλων interfaces. Έτσι ο έλεγχος και ο προγραμματισμός του οργάνου γίνεται μέσα από το πληκρολόγιο και την οθόνη του συνδεδεμένου ηλεκτρονικού υπολογιστή και η χρήση πληκρολογίου πάνω στο όργανο τείνει να εξελεيفθεί. Μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, του λογισμικού (software) του

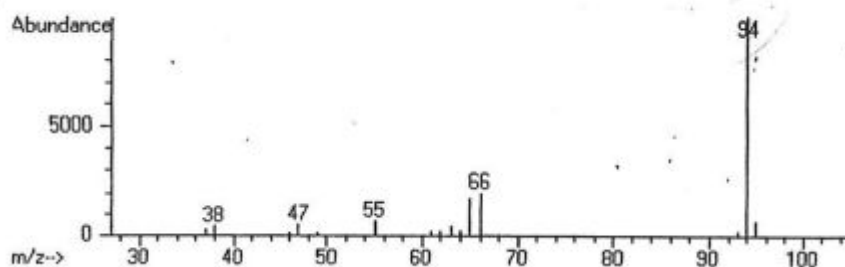
οργάνου που προσφέρεται απο τον οίκο στον οποίο κατασκευάζεται το όργανο και της κάρτας επικοινωνίας οργάνου- ηλεκτρονικού υπολογιστή, μέσω της οποίας μεταφέρονται πληροφορίες απο και προς το όργανο, είναι δυνατή η λειτουργία του οργάνου. Έτσι γίνεται έλεγχος των ροών, των πιέσεων, των θερμοκρασιών καθώς και η συλλογή, καταγραφή, αποθήκευση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

#### *5.5 Η εξέλιξη της συνδυασμένης τεχνικής Αέρας Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας (GC/MS)*

Έχουν περάσει πάνω απο 30 χρόνια απο τότε που χρησιμοποιήθηκε ο πρώτος φασματογράφος μάζας ως ανιχνευτής της αέριας χρωματογραφίας. Η ιδέα της χρήσης της κατάλληλης χρωματογραφικής μεθόδου για τον διαχωρισμό των ουσιών και στη συνέχεια της άμεσης εισαγωγής των διαχωρισμένων αερίων προϊόντων στο φασματογράφο μάζας για ανίχνευση χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία στην ποιοτική ανάλυση. Έτσι ένα σύγχρονο σύστημα GC/MS παρέχει δυνατότητα διαχωρισμού ενός μείγματος απο 25 συστατικά σε λιγότερο απο 30 λεπτά, και τη δυνατότητα για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Η μεγάλη επιτυχία του MS σαν ανιχνευτή της αέριας χρωματογραφίας οφείλεται στο πλήθος των πληροφοριών που μπορεί να δώσει. Συγκεκριμένα, έχει τη δυνατότητα να δίνει σήμα για όλες τις οργανικές ενώσεις, σε αντίθεση με κλασσικούς ανιχνευτές της Αέριας Χρωματογραφίας που δίνουν σήμα για συγκεκριμένες κατηγορίες ενώσεων. Στη φασματομετρία μάζας, η επίδραση δέσμης ηλεκτρονίων (ακτινοβολία β) σε μια οργανική ένωση, επιφέρει σχάση δεσμών σε ορισμένες θέσεις. Τα τμήματα που παράγονται απο τη σχάση αυτή των δεσμών ιονίζονται, και καταγράφονται στον ανιχνευτή με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Τελικά, παράγεται το φάσμα μάζας της ένωσης, ένα διάγραμμα με τετμημένη τις τιμές του λόγου  $m/z$  και τεταγμενη την ένταση του καταγραφόμενου σήματος.

Στο σχήμα 8 φαίνεται το φάσμα μάζας της φαινόλης.



Σχήμα 8 : "Το φάσμα μάζας της φαινόλης"

Μαζί με την ποιοτική ανάλυση, ο φασματογράφος μάζας μπορεί να δώσει και ποσοτικά αποτελέσματα με τους εξής τρόπους :

- Αθροίζοντας τα ηλεκτρικά σήματα απο τα ιόντα και δημιουργώντας ένα διάγραμμα ηλεκτρικού σήματος συναρτήσεως του χρόνου, που ονομάζεται TIC (Total Ion Current)
- Δημιουργώντας ξεχωριστά γραφήματα ηλεκτρικού σήματος με το χρόνο για κάθε σχηματιζόμενο θραύσμα μάζας μέσω της επιλογής Extracted Ion Chromatograms, όπου ο χρήστης επιλέγει το θραύσμα μάζας (m/z) που τον ενδιαφέρει, και που είναι χαρακτηριστικό για την ταυτοποίηση και την ποσοτική μέτρηση μιας συγκεκριμένης ουσίας.

## 6. Οργανολογία – Υλικά

### 6.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας φαίνονται παρακάτω :

α. Φωσφορικό Διαμμώνιο [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] προέλευσης Merk PA

β. Θεικό Αμμώνιο [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] προέλευσης BDH97 – 102%

γ. Πευκοβελόνες

Για τα πειράματα της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε να μελετηθούν οι πευκοβελόνες χαλεπίας πεύκης, που είναι ένα είδος ιδιαίτερα επιρρεπές σε πυρκαγιές στην Ελλάδα αλλά και γενικότερα στις μεσογειακές χώρες. Οι πευκοβελόνες που χρησιμοποιήθηκαν

συλλέχθηκαν στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου – Μαιου, γιατί η χημική τους σύσταση σ' αυτό το χρονικό διάστημα παραμένει σταθερή [6].

### *6.2 Πυρολυτική Μονάδα [6]*

Η πυρολυτική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια ιδιοκατασκευή που φαίνεται στο Σχήμα 9. Περιλαμβάνει θάλαμο πυρόλυσης υψηλής ακρίβειας, με θερμοκρασιακό έλεγχο καλύτερο από 3%, σε περιοχή από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και τους 500°C, με ένα ακριβές πρόγραμμα ρυθμού θέρμανσης μεταξύ 1-60°C/min. Η ροή του αδρανούς αερίου μπορεί να ρυθμιστεί με βελονοειδή βαλβίδα μεταξύ 10 και 50ml/min. Μια στήλη από ανοξείδωτο χάλυβα με διαστάσεις 175 mm x 10mm εσωτερική διάμετρο χρησιμοποιείται για την εναπόθεση των λεπτά τεμαχισμένων πευκοβελόνων.

Περιλαμβάνει επίσης και ηλεκτροχημικό κελί που τοποθετείται όσο το δυνατόν πιο κοντά στη γραμμή μεταφοράς.

2.00gr. Ομοιογενούς δείγματος πυρολύθηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, σύμφωνα με την εξής διαδικασία : Το δείγμα τοποθετήθηκε στο φούρνο σε συνθήκες περιβάλλοντος και θερμάνθηκε μέχρι τους 400°C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Η ροή του αδρανούς αερίου (άζωτο) μέσα από τις πευκοβελόνες ρυθμίστηκε στα 50ml/min.

Κατά τη διαδικασία πυρόλυσης, τα πτητικά προϊόντα πυρόλυσης για κάθε θερμοκρασιακή περιοχή παγιδεύονταν σε υδατικό διάλυμα.

### *6.3 Αέριος Χρωματογράφος*

Ο Αέριος Χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι του οίκου Hewlett Packard. Μοντέλο HP 5890 με τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά :

- Φούρνος στηλών (Column Oven) : Κυβικού σχήματος, όγκου 12lt με δυνατότητα εγκατάστασης μεταλλικών και γυάλινων στηλών διαμέτρου ¼ και 1/8 της ίντσας καθώς και τριχοειδών στηλών. Θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας από +4°C πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 400°C.
- Ανιχνευτής : Σαν ανιχνευτής χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο μάζας (MS).

- Συστήματα Εισαγωγής (Injection System) : υπάρχουν δύο χωριστά θερμοστατούμενα συστήματα εισαγωγής, ένα για τις πληρωμένες και ένα για τις τριχοειδείς στήλες, το οποίο και χρησιμοποιήθηκε.
- Η/Υ : Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πακέτο HPCHEM του οίκου Hewlett Packard κάτω απο περιβάλλον Windows 3.11 και Windows 95 και συγκεκριμένα η Standalone Data Analysis Version C.00.07, Hewlett Packard 1989-1992. για την ερμηνεία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη φασμάτων Wiley.

Ποσότητα 1 μέχρι 3 ml των τελικών δειγμάτων εισήχθησαν στον αέριο χρωματογράφο. Χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη (HP101), μήκους 50m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32'. Το σύστημα διαχωρισμού ήταν splitless για 0,5 min και έπειτα split ratio 1/40.

Το φέρον αέριο ήταν ήλιο, η πίεση κεφαλής της στήλης 4,9 psi και η θερμοκρασία στο εισαγωγέα B (Injector B) 250°C.

Ο θερμοπρογραμματισμός του φούρνου ήταν : Ισοθερμοκρασία για 4 λεπτά στους 60°C και μετά απο τους 60 ως τους 250°C με βήμα 4°C/min. Τέλος για 60 min ισοθερμοκρασία στους 250°C.

#### *6.4 Φασματόμετρο Μάζας*

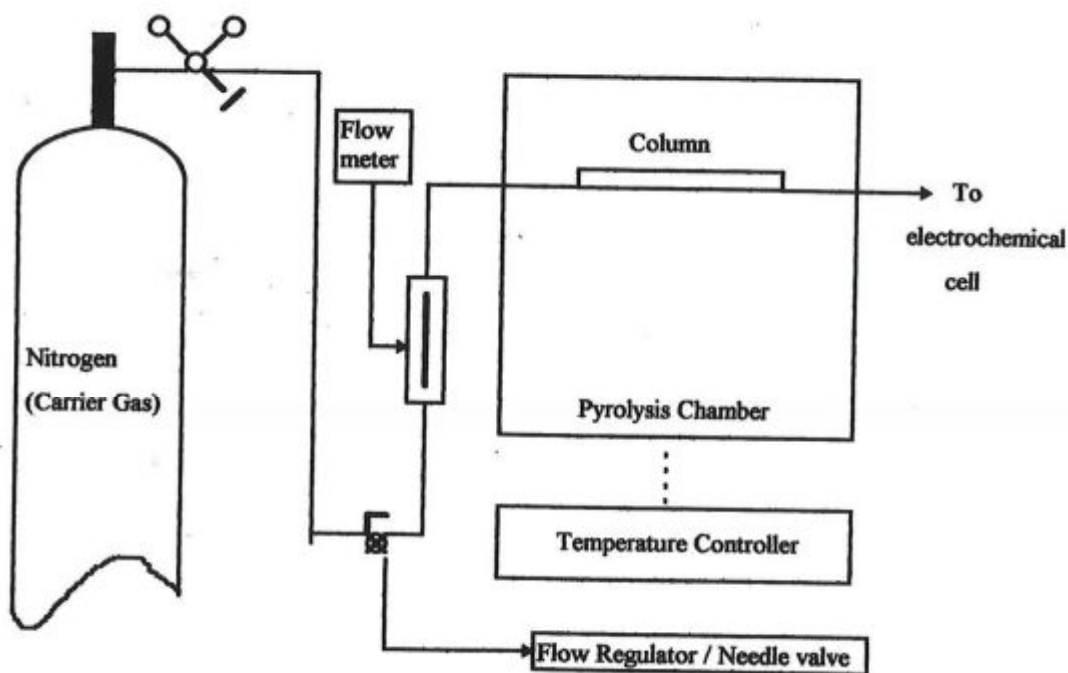
Το Φασματόμετρο Μάζας που χρησιμοποιήθηκε είναι του οίκου Hewlett Packard μοντέλο HP 5972.

Πηγή Ιονισμού : EI

Κινητική Ενέργεια ηλεκτρονίων : 70eV

Όρια μαζών (Mass range) : 18-300

Καταγραφή Φασμάτων (sampling) : 2,5 scan/sec



Σχήμα 9 - Διάγραμμα συσκευής πυρόλυσης των πευκοβελονών.

### 6.5 Άλλες συσκευές

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Rotawap για την συμπύκνωση των εκχυλισμάτων από τα υδατοδιαλυτικά προϊόντα με διχλωρομεθάνιο [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ].

## 7. Πειραματική διαδικασία

### 7.1. Παρασκευή των τελικών δειγμάτων προς ανάλυση

Οι πευκοβελόνες κόπηκαν στο τρίτο του μήκους του, και εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό επί 30 min με ταυτόχρονη ανάδευση. Κατόπιν ξηράθηκαν επί 24h σε θερμοκρασία  $40^\circ\text{C}$ . Έπειτα λειοτριβήθηκαν, κοσκινίστηκαν και επελέγει κλάσμα μικρότερο των 500mm.

### Δείγματα Πευκοβελόνων με επιβραδυντές

Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με κατεργασία 9,00 g πευκοβελόνων που είχαν προπλυθεί με 200 ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιείχε 1,00 g επιβραδυντή επί 24h.

Στη συνέχεια το αιώρημα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε πυριατήριο στους 40°C και παρέμεινε εκεί για 24h επιπλέον. Τέλος, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και χρησιμοποιήθηκε το ανάλογο κλάσμα.

Τα δείγματα υπέστησαν πυρόλυση και τα υδατικά διαλύματα των προϊόντων πυρόλυσης υπέστησαν τρεις (3) φορές εκχύλιση με 100ml διχλωρομεθάνιο, προκειμένου μέρος αυτών να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση με τη συσκευή GC/MS.

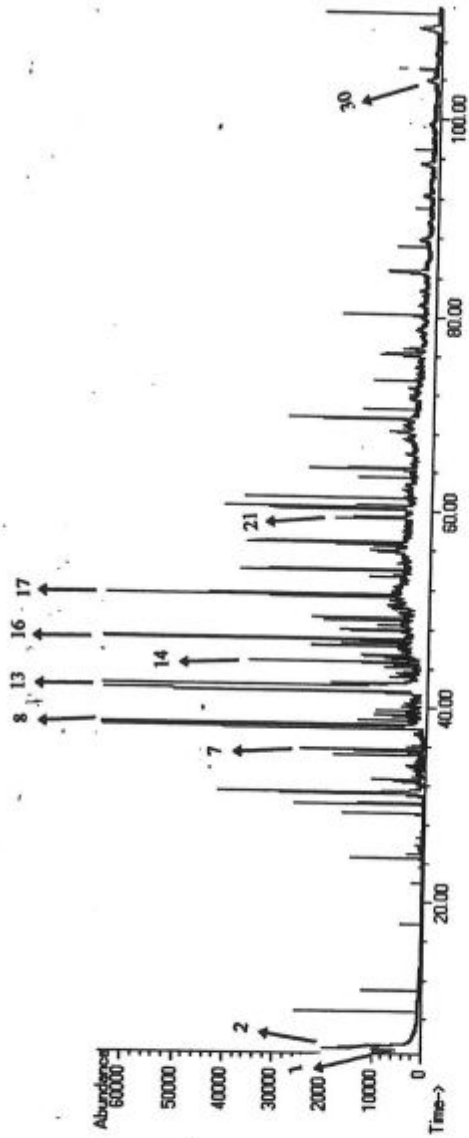
#### *7.2 Αναλυτική μεθοδολογία για την επεξεργασία των GC/MS χρωματογραφήματων.*

Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα οργανικών πτητικών υδατοδιαλυτών προϊόντων πυρόλυσης καθαρών πευκοβελόνων και πευκοβελόνων με επιβραδυντές για διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές μαζί με πίνακες που περιλαμβάνουν τις ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν σε κάθε χρωματογράφημα. Οι πίνακες αυτοί περιλαμβάνουν (απο αριστερά προς τα δεξιά) χρόνο ανάλυσης, ονομασία, μοριακό βάρος, δείκτη ομοιότητας και τέλος βιβλιογραφικές παραπομπές για την επιβεβαίωση της ταυτοποίησης μια ένωσης. Το αρχικό όριο θερμοκρασίας είναι 175°C ενώ το τελικό 400°C. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με τη σύγκριση του φάσματος μάζας σε ένα σημείο του χρωματογραφήματος με τα πρότυπα φάσματα ουσιών, τα οποία είναι καταχωρημένα σε μια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη φασμάτων. Η σύγκριση αυτή γίνεται στα πλαίσια του λογισμικού πακέτου HPCHEM. Απο τη σύγκριση αυτή εξάγεται ένας κατάλογος ενώσεων των οποίων το φάσμα μοιάζει με το άγνωστο και το ποσοστό αυτό ομοιότητας εκφράζεται με ένα δείκτη ομοιότητας, ο οποίος κυμαίνεται απο 0 εως 100. ο δείκτης ομοιότητας αυτός εξάγεται απο την σύγκριση της αναλογίας χαρακτηριστικών λόγων μάζας/φορτίο στο άγνωστο φάσμα και στο πρότυπο φάσμα. Δείκτες ομοιότητας πάνω απο 80 και ιδιαίτερα πάνω απο 90, πιστοποιούν αυξημένη πιθανότητα για την ταυτοποίηση μιας ένωσης. Βέβαια, η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του λογισμικού παραγματοποιείται και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, που αποτελεί επίσης ένα υπολογίσιμο κριτήριο ταυτοποίησης ενώσεων.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει επίσης κάποια συμπεράσματα όσον αφορά την ποιοτική σύσταση των αερίων μιγμάτων, για τη πορεία θερμικής αποικοδόμησης των πευκοβελόνων απουσία και παρουσία επιβραδυντών και τέλος μια αξιολόγηση των χρησιμοποιούμενων επιβραδυντών. Η αξιολόγηση αυτή στην παρούσα

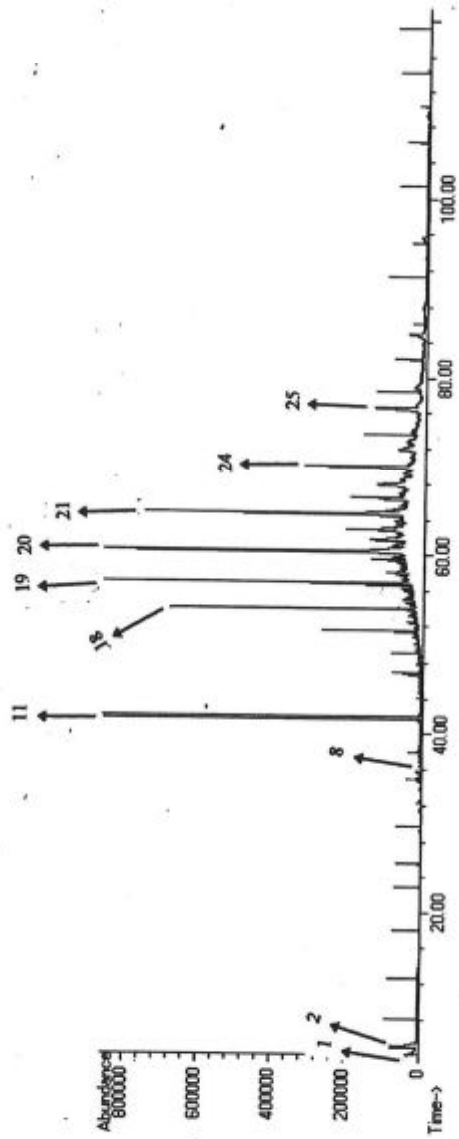


εργασία γίνεται με χρήση των παρακάτω δύο κριτηρίων : α) τη μετατόπιση της θερμοκρασίας έκλυσης των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων προς μικρότερες τιμές και β) η διαφοροποίηση του προφίλ θερμικής διάσπασης των πευκοβελόνων.



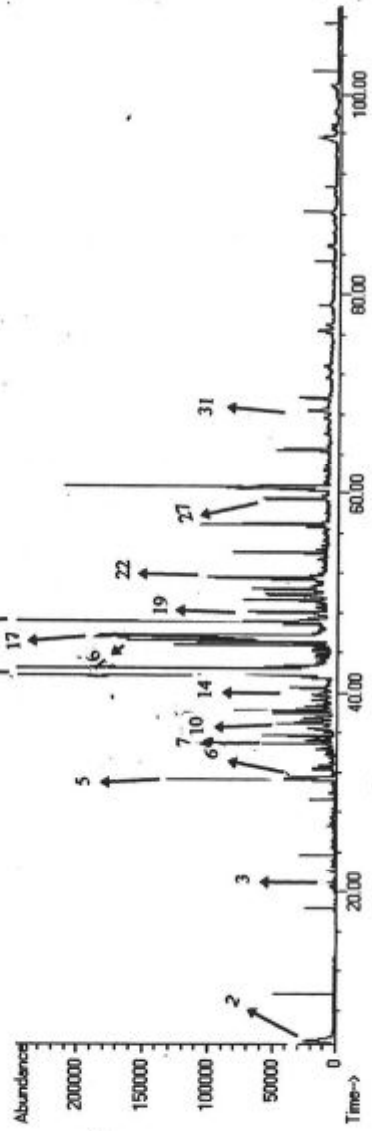
Σχήμα 10α - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Καθαρών Πευκοβελόνων - Θερμοκρασιακή Περιοχή 175-200°C

Πίνακας 8.1 - Ταυτοποίηση Ενώσεων - Καθαρές Πευκοβελόνες / Θερμοκρασιακή Περιοχή 175-200°C					
Χρόνος Ανίχνευσης	Ενώση	MB	ΔQ	BI	
	4,091-4,816	Dichloromethane	84	91	
	4,838-5,542	Chloriodomethane	176	87	
3	29,136-29,273	Tridecane	184	83	7
	31,245	1-Dodecanol	186	90	
	33,771	2-propyldecane-1-ol	200	83	
6	35,065-35,184	Propanoic Acid, 2 methyl, 1-(1,1 dimethylethyl)-2-	286	74	
	35,628-35,746	Hexadecane	226	93	7
8	37,874-38,089	Cyclododecane	168	90	
	38,180-38,290	4,4-dimethyl-3-(1,1 dimethylethyl)-1-pentanol	172	43	
	38,635-38,729	Heptadecane	240	83	7
1	39,206-39,295	Octacosane	394	83	
	39,668-39,776	1,6 dimethyl-3-ethoxy carbonyl-Imidazole [1,5-A]- Pyrimidine	219	38	
4	41,678-42,279	Isopropyl Myristate	270	72	
	44,661-44,835	Vacuum O-ring seals bleeding	N/A	83	8
6	46,76	Hexatriacontane	507	83	
7	46,958-47,108	Hexadecanoic Acid, 1-methyl ethyl ester	298	91	
	51,387	1-Hexadecene	224	96	
9	51,497-51,623	Sum of hydrocarbons	N/A	80-91	
0	53,294-54,077	Sum of hydrocarbons	N/A	50-87	
1	56,708-56,981	Sum of hydrocarbons	N/A	22-72	
2	59,209-59,376	1-Hexacosanol / 1-Tetracosanol	N/A	87	
3	60,103-60,302	Sum of hydrocarbons	N/A	35-86	
4	60,365-60,585	Vacuum O-ring seals bleeding	N/A	37-90	8
5	64,335	Sum of hydrocarbons	N/A	86-91	
6	68,006-68,518	17-Pentatriacontene	491	72	
7	69,559	Sum of Hydrocarbons	N/A	52-91	
8	78,641	2-Octylidodecan-1-ol	298	72	
9	84,629	Sum of hydrocarbons	N/A	25-64	
0	103,443	1-chloro-hexadecane	260	74	

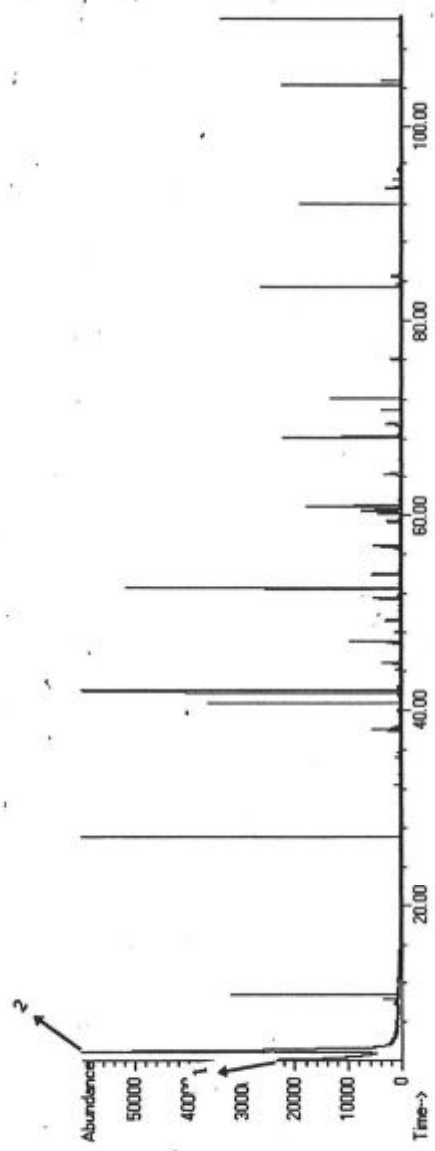


Σχήμα 10β - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Παρόλωσης Καθαρών Πενκοβελόνων - Θερμοκρασιακή Περιοχή 225-250°C

Πίνακας 8.2 - Ταυτοποίηση Ενώσεων - Καθαρές Πευκοβελόνες / Θερμοκρασιακή Περιοχή 225-250°C						
	Χρόνος Ανάσχεσης	Ένωση		ΜΒ	ΔΟ	ΒΠ
1	4,041-4,788	Dichloromethane		84	91	
2	4,789-5,624	Chloriodomethane		176	96	
3	29,199	Butane, 2,2-dimethyl		86	39	
4	31,220-31,404	1-Tetradecanol / 1-Dodecanol		N/A	72	
5	32,3	Phenol 2,6 bis[1,1 dimethylethyl]-4-ethyl		220	90	
6	34,757-34,889	(-)-Caryophyllene oxide	E	220	52	9
7	35,013-35,205	Pentan-1,3-dioldiiso Butyrate, 2,2,4 trimethyl		286	72	
8	35,65	Hexadecane		226	83	7
9	36,937-37,937	Elemol	E	222	53	10
10	39,597-38,695	Ether, hexyl pentyl		172	78	
11	41,588-42,083	Isopropyl Myristate		270	72	
12	46,998	Hexadecanoic Acid, 1 methyl ethyl ester		298	86	
13	49,132-49,234	Heneicosane		296	94	7
14	50,787-51060	Dodecane cyclohexyl derivatives		N/A	>=80	
15	51,418-51,726	Sum of Hydrocarbons		N/A		
16	52,512	Ethanol, 2-(dodecyloxy)-		230	90	
17	53,222-53,356	17-Pentatriacontene		491	87	
18	53,893-54,183	Sum of Hydrocarbons		N/A	68-95	
19	56,794-57,033	Sum of Hydrocarbons		N/A	68-95	
20	60,157-60,873	Sum of Hydrocarbons		N/A	74-95	
21	64,526-65,004	Sum of Hydrocarbons		N/A	74-95	
22	65,891-67,290	Hahnfett		??	93	
23	67,973	Sum of Hydrocarbons		N/A	53-83	
24	69,577-70,260	Sum of Hydrocarbons		N/A	58-90	
25	76,678	Sum of Hydrocarbons		N/A	72-95	
26	84,905	Sum of Hydrocarbons		N/A	80-91	
27	95,280-95,792	Sum of Hydrocarbons		N/A	47-83	



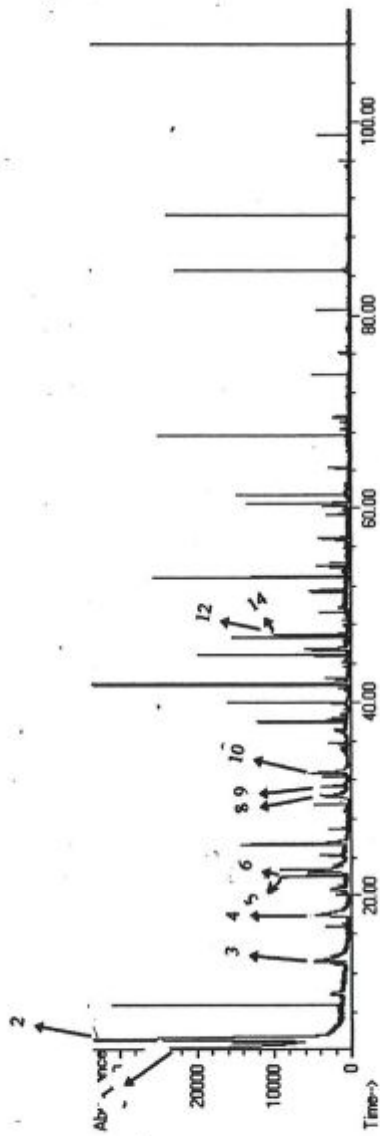
Σχήμα 10γ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδροδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Καθαρών Πευκοβελόνων - Θερμοκρασιακή Περιοχή 250-275°C



Σχήμα 106 - GC/MS Χρωματογράφημα Υδροδιαλυτών Προϊόντων Υπόλυσης Καθαρών Πευκοβελόνων - Θερμοκρασιακή Περιοχή 275-300°C

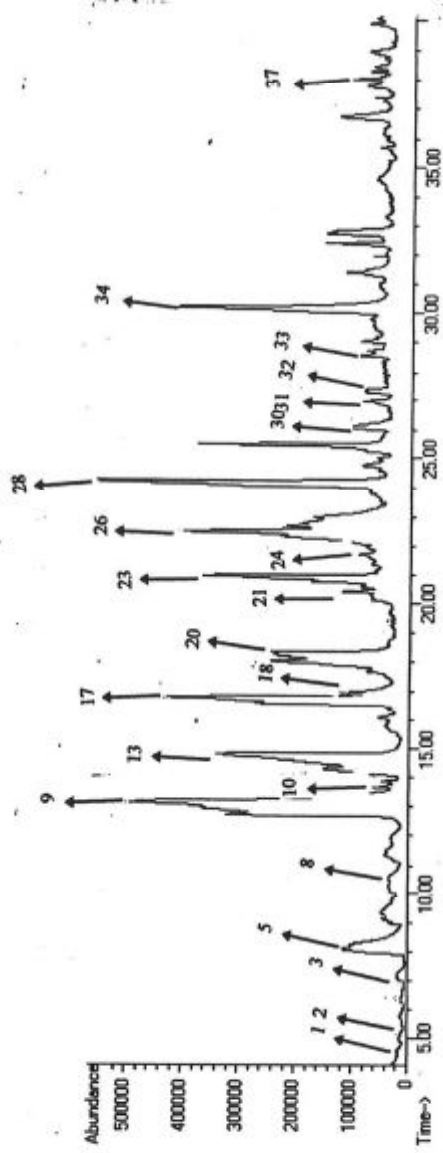
Πίνακας 8.4 - Ταυτοποίηση Ενώσεων - Καθαρές Πευκοβελόνες / Θερμοκρασιακή Περιοχή 275-300°C					
	Χρόνος Ανάπτυξης	Ένωση	MB	ΔΟ	ΒΙΙ
1	4,039-4,871	Dichloromethane	84	91	
2	4,892-5,639	Chloriodomethane	176	94	
3	47,043	Hexadecanoic Acid	256	38	17
4	60,402-60,564	Vacuum O-ring seals bleeding	N/A	N/A	8



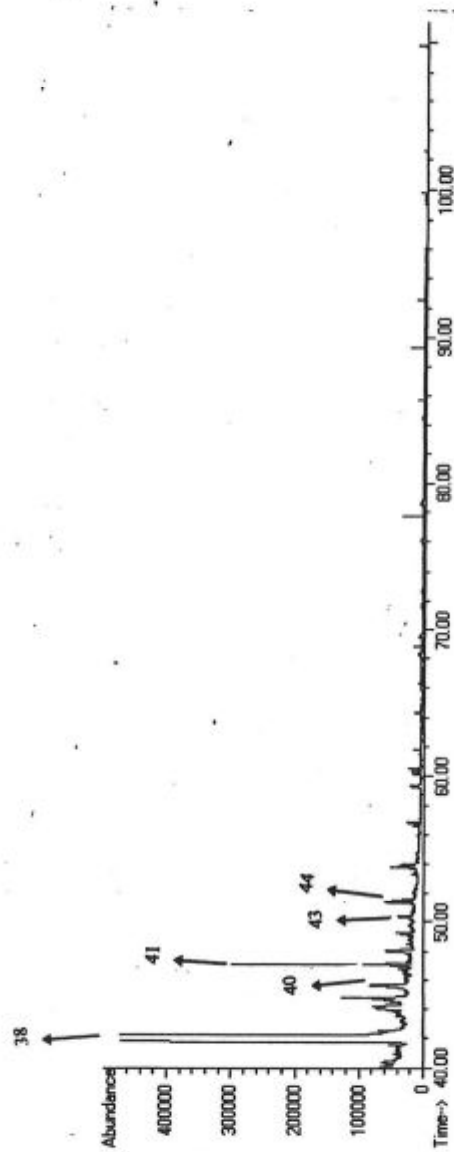


Σχήμα 10ε - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Καθαρών Πευκοβελόνων - Θερμοκρασιακή Περιοχή 300-325°C

Πίνακας 8.5 - Ταυτοποίηση Ενώσεων - Καθαρές Πευκοβελόνες / Θερμοκρασιακή Περιοχή 300-325°C						
	Χρόνος Ανάστασης	Ένωση		MB	ΔQ	BI
1	4,040-4,851	Dichloromethane		84	91	
2	4,872-5,508	Chloriodomethane		176	94	
3	13,115-14,016	Phenol	L	94	49	17, 11
4	17,873-18,116	Benzeneethanol		122	90	17, 11
5	22,045	6-methyl-5-Hepten-2-one		126	43	
6	22,455	Benzofuran, 2,3-dihydro		120	72	17
7	25,362	2,4,6-Trimethyl-1,3-Benzenediamine		150	83	
8	30,399	Benzoic Acid, 3 hydroxy methyl ester		152	80	
9	31,236-31,555	1-Dodecanol		186	72	
10	32,668	2 methoxy 4 propyl Phenol	L	166	40	
11	37,901-38,011	Cyclooctane, 1,4 dimethyl cis, trans??		140	47	
12	45,463	Hexadecanoic Acid		256	72	17
13	46,767	Heptadecane		240	83	7
14	47,038	Hexadecanoic Acid, 1 methyl ethyl ester		298	53	
15	60,386-60,582	Vacuum O-ring seals bleeding		N/A	N/A	8



Σχήμα 10στ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Παρόλωσης Καθάρων Πευκοβελώνων-Θερμοκρασιακή Περιοχή 375-400°C



Σχήμα 10στ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδροδιαλυτών Προϊόντων Παράλυσης Καθαρών Πευκοβελόνων-Θερμοκρασιακή Περιοχή 375-400°C

Πίνακας 8.6 - Ταυτοποίηση Ενώσεων - Καθαρές Πευκοβελόνες / Θερμοκρασιακή Περιοχή 375-400°C						
	Χρόνος Ανάσπασης	Ένωση		MB	AO	BI
1	4,08-4,77	Dichloromethane		84	86	
2	4,78-5,42	Chloriodomethane		176	78	
3	6,39	Propanenitrile		55	38	12, 11
4	7,36	2-Furancarboxaldehyde	C	96	59	
5	7,87-8,86	2-Furanmethanol	C	98	99	17, 11
6	8,95	2(3H)-Furanone		86	74	
7	9,85	2(5H)-Furanone		84	80	12
8	10,02-10,58	Cyclohexanone		98	35	7
9	12,60-13,54	Phenol	L	94	95	17, 11
10	13,67	Ethanone, 1-[1H-Pyrrrol2-yl]		109	91	
11	13,87	2-Cyclohexen-1-one		96	53	
12	14,18-14,38	2-Octene, (E)-		112	70	17
13	14,42-14,97	2-Cyclopenten-1-one, 2 hydroxy, 3 methyl	C	112	90	17, 11
14	15,79	2,4 Hexadien-1-ol		98	90	
15	16,03-16,19	1,2 dimethyl - Cyclobuten-3,4-dione		110	62	
16	16,31-16,45	2,4 Hexadienal (E,E)		96	94	
17	16,46-16,88	2-methoxy phenol or Guaiacol	L	124	95	13, 11
18	16,90-17,03	Phenol, 4 methyl	L	108	97	
19	17,60-17,77	4H Pyranone, 3 hydroxy, 2 methyl		126	80	
20	18,01	Benzeneethanol		122	91	17, 11
21	20,41	Phenol, 4 ethyl	L	122	95	
22	20,76	Benzene, 1,4 dimethoxy		138	95	
23	20,96	2 methoxy, 4 methyl phenol	L	138	95	17, 11
24	21,66-22,36	Benzoic Acid		122	96	17, 11
25	21,66-22,36	Benzoyl Chloride		140	91	
26	22,47	Benzofuran, 2,3 dihydro		120	60	11
27	22,58-23,04	1,2 Benzenediol or Catechol		110	94	13
28	24,19	Phenol, 4 ethyl, 2 methoxy	L	152	86	11
29	24,77	Benzeneacetic Acid		136	46	
30	26,06	4 methyl Catechol		124	53	13
31	26,97	Phenol, 2 methoxy 4-[1or2 propenyl]	L	164	95	13, 11
32	27,32	Phenol, 2 methoxy 4 propyl	L	166	41	
33	28,56	Benzaldehyde, 4 hydroxy, 3 methoxy or Vanillin		152	95	13, 10
34	29,92-30,42	Benzoic Acid, 3 hydroxy methyl ester		152	95	
35	32,78	2-propanone, 1-[4-hydroxy, 3 methoxy phenyl]		180	92	
36	36,71	Benzeneacetic Acid, 4 hydroxy 3 methoxy		182	74	
37	37,96	Cyclododecane		168	93	
38	41,64-42,54	Isopropyl Myristate		270	64	
39	44,80	Vacuum O-ring seals bleeding		N/A	N/A	8
40	45,46	Tetradecanoic / Hexadecanoic Acid		N/A	>=90	17
41	47,07	Hexadecanoic Acid, 1 methyl ester		298	83	
42	49,18	Sum of Hydrocarbons		N/A	22-58	
43	50,39	Octadecanoic Acid		284	96	
44	51,39	1-Hexadecene		229	96	
45	51,58	Sum of Hydrocarbons		N/A	74-90	

## Συμπεράσματα

Απο τη μελέτη των χρωματογραφημάτων των καθαρών πευκοβελόνων μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα :

- Η παρακολούθηση των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για την πορεία πυρόλυσης των πευκοβελόνων. Παρατηρείται, δηλαδή, ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 300°C, η ποιοτική σύσταση του αερίου μίγματος των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης κυριαρχείται από αλκοόλες, οξέα και κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες ποικίλης τάξης μεγέθους. Ωστόσο, από τους 225 μέχρι και τους 275°C εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους και κύρια συστατικά αιθερίων ελαίων. Τέλος, σε θερμοκρασία άνω των 375°C, όπου παρατηρείται και το πιο πλούσιο μίγμα από χρωματογραφικής σκοπιάς, ταυτοποιούνται βάσιμα προϊόντα θερμικής διασπάσεως, δηλ. υδατοδιαλυτικά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης των άλλων δύο κύριων συστατικών των πευκοβελόνων, της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Αυτό το θερμοκρασιακό προφίλ είναι σύμφωνο με τις υπάρχουσες πληροφορίες για τη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των συστατικών των πευκοβελόνων.

Πιο συγκεκριμένα, και με βάση τα συστατικά των πευκοβελόνων, ανιχνεύθηκαν οι εξής ενώσεις :

### Εκχυλίσμα Πευκοβελόνων

1. Caryophellene, με τη μορφή του οξειδίου του (Caryophellene Oxide)
2. Elemol
3. 1-alpha-Terpineol
4. Isolimonene

### Κυτταρίνη Πευκοβελόνων

1. 2-Φουραλδεύδη
2. 2-Φουρανμεθανόλη
3. 2(5H)-Φουρανόνη
4. 2 υδρόξυ, 3 μέθυλο 2-Κυκλοπεντεν-1-όνη

### Λιγνίνη Πευκοβελόνων

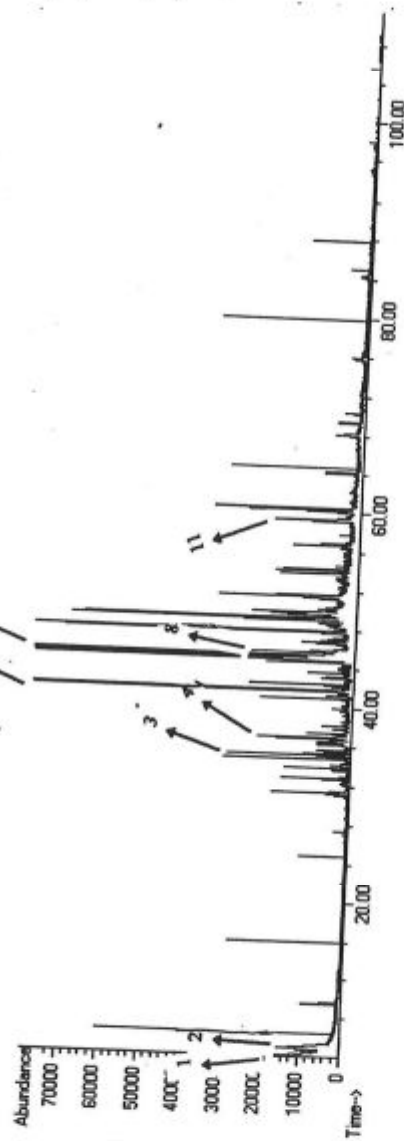
Τα προϊόντα της λιγνίνης είναι κυρίως φαινολικές και μεθόξυ φαινολικές ενώσεις, που έχουν βασική δομική μονάδα το Guaiacyl :  $C_7H_7O_2$

Τέτοιες ενώσεις, που ταυτοποιήθηκαν και στο χρωματογράφημα θερμοκρασιακής περιχής 375-400°C, είναι :

1. Φαινόλη
2. 2-μεθόξυ-Φαινόλη ή Γουαιακόλη
3. 4-μέθυλο-Φαινόλη
4. 4-αίθυλο-Φαινόλη
5. 2-μεθόξυ 4-μέθυλο Φαινόλη
6. 2-μεθόξυ 4-αίθυλο Φαινόλη
7. 2-μεθόξυ 4-[1 ή 2 προπενύλ] Φαινόλη
8. 2-μεθόξυ 4 πρότυλο Φαινόλη

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταυτοποίηση των παραπάνω ενώσεων που είναι και οι αμέσου ενδιαφέροντος, έγινε τόσο με βάση τους σχετικούς χρόνους ανάλυσης τους όσο και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

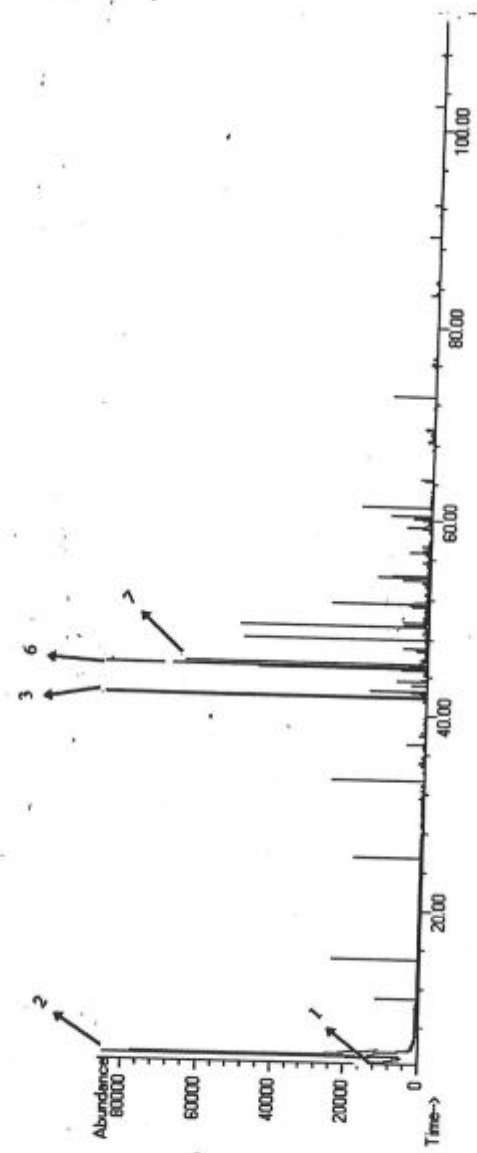
- Ακόμα, στο χρωματογράφημα της θερμοκρασιακής περιοχής 375-400°C ανιχνεύθηκαν και κάποιες ενώσεις οι οποίες κατατάσσονται στα βαρύτερα υδατοδιαλυτικά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης της δασικής ύλης, όπως η απλή Κατεχόλη, η 4 μέθυλο Κατεχόλη, η Βανιλίνη (4 υδρόξυ 3 μεθόξυ Βενζαλδευδη). Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι οι Κατεχόλες και η Βανιλίνη ανήκουν στις ενώσεις-κλειδιά της πυρόλυσης της βιομάζας και χρήζουν λεπτομερέστερης μελέτης [13].
- Τέλος, ανιχνεύθηκαν και κάποια βενζολικά παράγωγα όπως το 1,4 διμεθόξυ βενζόλιο, το βενζοϊκό οξύ, ο μεθυλεστέρας του 3-υδρόξυ Βενζοϊκού Οξέος και το 2,3 διυδρο-βενζοφουράνιο.



Σχήμα 11α - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προτεϊνών Πυρόλυσης Πευκοβελώνων με DAP - Θερμοκρασιακή Περιοχή 200-225°C

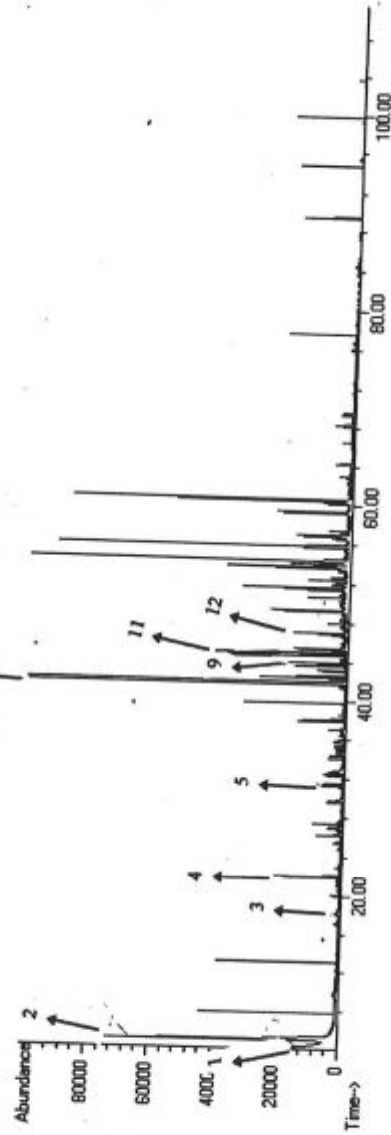


Πίνακας 9.1-Ταυτοποίηση Ενώσεων-Πευκοβελόνες με DAP / Θερμοκρασιακή Περιοχή 200-225°C						
	Χρόνος Ανάγνωσης	Ενώση		MB	ΔΟ	ΒΠ
1	4,197-4,829	Dichloromethane		84	80	
2	4,807-5,370	Chloriodomethane		176	87	
3	35,213-35,359	Guaiol	E	222	95	10
4	36,331	Elemol	E	222	33	10
5	41,680-41,930	Isopropyl Myristate		270	47	
6	44,684-44,795	Vacuum O-ring seals bleeding		N/A	N/A	8
7	44,941-45,233	Cembrene		272	99	
8	45,406	Calarene		204	86	
9	53,892-54,037	Sum of Hydrocarbons		N/A	47-78	
10	56,792	Sum of Hydrocarbons		N/A	38-78	
11	59,255	1-Tetracosanol / 1-Hexacosanol		N/A	87-91	
12	60,414	Vacuum O-ring seals bleeding		N/A	N/A	
13	84,323	1-(2-Hydroxyethoxy)-tridecane		244	83	



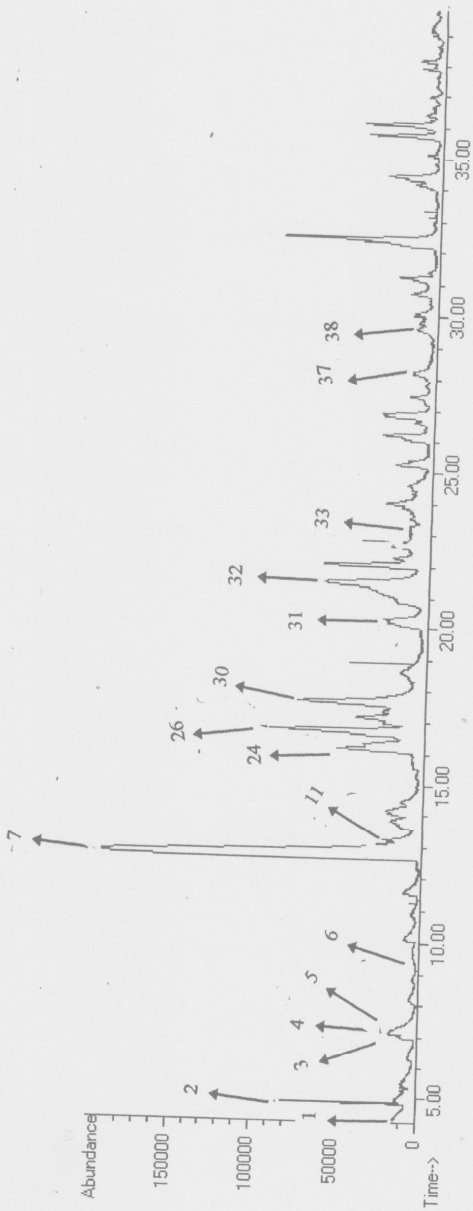
Σχήμα 11β - GC/MS Χροματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Περίλυσης Πενκοβελόνων με DAP - Θερμοκρασιακή Περιοχή 225-250°C

Πίνακας 9.2-Ταυτοποίηση Ενώσεων-Πευκοβελόνες με DAP / Θερμοκρασιακή Περιοχή 225-250°C					
	Χρόνος Ανάσχεσης	Ένωση	MB	ΔQ	ΒΠ
1	4,038-4,808	Dichloromethane	84	91	
2	4,836-5,495	Chloriodomethane	176	86	
3	41,762-41,977	Isopropyl Myristate	270	47	
4	43,143	Cyclododecanol	184	64	
5	44,787	Vacuum O-Ring Seals Bleeding	N/A	N/A	8
6	44,995-45,176	Cembrene	272	95	
7	45,391	Calarene	204	49	
8	47,916	Octanal	128	42	
9	51,656	Neophytadiene	278	94	
10	59,302	Silane, trichloroecosyl	414	50	
11	60,51	Vacuum O-Ring Seals Bleeding	N/A	N/A	8

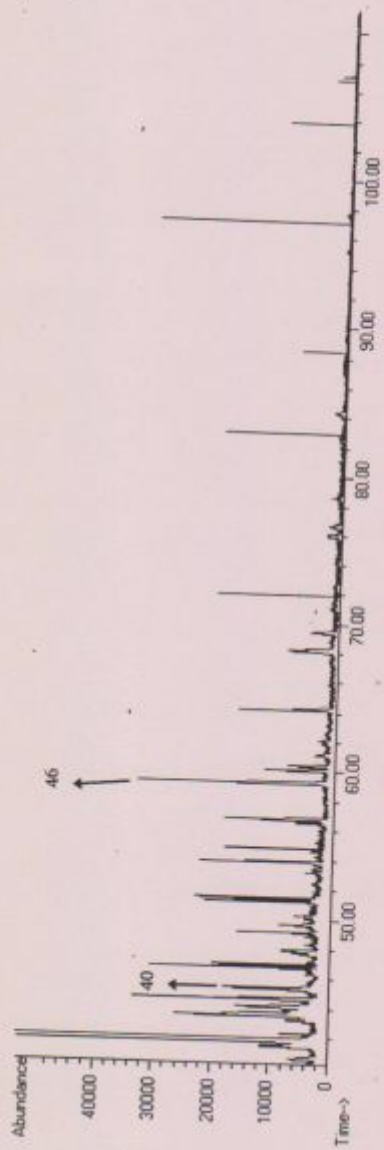


Σχήμα 11γ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Πευκοβελόνων με DAP - Θερμοκρασιακή Περιοχή 250-275°C

Πίνακας 9.3-Ταυτοποίηση Ενώσεων-Πευκοβελόνες με DAP / Θερμοκρασιακή Περιοχή 250-275°C						
	Χρόνος Ανόξυσης	Ένωση		MB	ΔQ	BI
1	4,247-4,885	Dichloromethane		84	64	
2	4,885-5,440	Chloriodomethane		176	94	
3	18,123	Benzenethanol		122	74	
4	21,995	6-methyl-5-hepten-2-one		126	38	
5	31,272	1-Dodecanol		186	43	
6	31,438-31,473	Phenylethyl 2 methyl, Butyrate		206	83	
7	34,859	Caryophyllene Oxide	E	220	50	9
8	41,763-42,047	Isopropyl Myristate		270	50	
9	43,192	trans-Pinane	E	138	38	17, 7
10	44,684-44,822	Vacuum O-Ring Seals Bleeding		N/A	N/A	8
11	45,391	Calarene		204	43	
12	47,029	Hexadecanoic Acid		256	43	
13	51,657	Neophytadiene		278	95	
14	52,406-52,545	2,5-bisdimethylamino-3,9 dimethyl-3H-1,3,4,6		284	83	
15		tetracyclo pent(E)azulene				
16	54,252-54,460	2 (2 Nitrophenyl)-Benzimidazole		239	58	
17	55,854	4-methoxy-6 (trimethylsilyl)-1,3-diazabiphenylene		256	72	
18	56,777-56,888	Sum of Hydrocarbons		N/A	53-90	
19	59,379	Silane, trichloroeicosyl		414	91	
20	60,26	Sum of Hydrocarbons		N/A	43-72	
21	60,58	Vacuum O-Ring Seals Bleeding		N/A	N/A	8
22	64,301	4-Octanone		128	59	



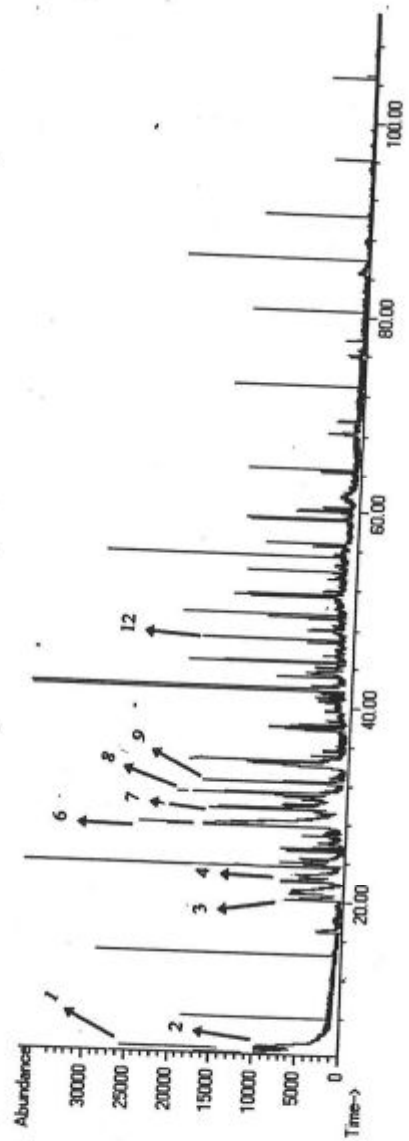
Σχήμα 11δ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Πευκοβελόνων με DAP - Θερμοκραστική Περιοχή 300-325°C



Σχήμα 118 - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Περκοβελόνων με DAP - Θερμοκρασιακή Περιοχή 300-325°C

Πίνακας 9.4-Ταυτοποίηση Ενώσεων-Πευκοβελόνες με DAP / Θερμοκρασιακή Περιοχή 300-325°C						
	Χρόνος Ανάλυσης	Ένωση		MB	ΔO	BU
1	4,04	Dichloromethane		84	91	
2	4,87	Chloriodomethane		176	90	
3	7,09	Furan, 2,5 dimethyl	C	96	90	17, 12
4	7,10	2-Pyridinamine		95	90	17
5	7,11	2-Furancarboxaldehyde	C	96	87	12, 11
6	10,31	2 Butenal, 2 methyl		84	90	
7	12,58	Phenol	L	94	97	17, 11
8	13,18	Ethanone, 1-[1H-Pyrrol-2-yl]		109	91	
9	13,19	Phenol, 4 amino		109	83	
10	13,24	Phenol, 2 amino		109	83	
11	13,25	Benzoic Acid, 4 hydroxy		138	83	17, 13
12	13,57	1H-Pyrrole-2-Carboxaldehyde		95	91	7
13	14,00	2-Pentenal(E)-		84	83	
14	14,03	3-Octene(E)		112	83	17
15	14,07	4-Pentenitrile, 3 hydroxy		97	83	17
16	14,28	Ethanone, 1-Cyclopentyl		112	90	17
17	14,30	Cyclooctane		112	83	17
18	14,31	3 Hexene, 3 ethyl		112	90	17
19	14,34	Cyclopropane		42	90	
20	14,47	3-Butenoic Acid		86	90	
21	16,07	4H Pyran-4one, tetrahydro		100	83	
22	16,10	Furan, 2,5 dihydro	C	70	83	
23	16,13	2H Pyran-2-one, tetrahydro		100	83	
24	16,28	Furancarboxylic Acid		126	90	
25	16,58	2-Cyclohexen-1-one		96	90	17
26	16,61	Levoglucosenone	C	126	N/A	17, 12
27	16,67	1,3-Cyclopentanedione		98	83	17
28	16,88	Acetic Acid, Cyano, ethyl ester		113	83	
29	16,92	2(5H) Furanone, 5 methyl (identity?)		98	90	
30	17,55	Benzeneethanol		122	94	17
31	20,16	Phenol, 3 ethyl		122	83	
32	21,05	Benzoic Acid		122	97	17, 11
33	23,45	(-)-CARYOHELLENE OXIDE	E	220	83	9
34	23,50	2,4 Hexadien-2-ol		98	83	
35	23,52	3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde		110	91	
36	25,22	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)		150	83	
37	28,15	Benzaldehyde, 4-hydroxy, 3-methoxy		152	95	13, 10
38	29,76	Benzoic Acid, 3 Hydroxy methyl ester		152	86	
39	44,66	Vacuum O-ring seals bleeding		N/A	N/A	
40	45,41	Hexadecanoic Acid		256	95	17
41	49,17	Sum of Hydrocarbons		N/A	86-91	
42	51,42	2-Octyldodecan-1-ol		298	83	





Σχήμα 11ε - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Πευκοβελόνων με DAP - Θερμοκραστική Περίοδη 375-400°C

Πίνακας 9.5-Ταυτοποίηση Ενώσεων-Πευκοβελόνες με DAP / Θερμοκρασιακή Περιοχή 375-400°C						
	<u>Χρόνος Ανόσωσης</u>	<u>Εύωση</u>		<u>ΜΒ</u>	<u>ΔΟ</u>	<u>ΒΠ</u>
1	4,038-4,773	Dichloromethane		84	91	
2	4,724-5,307	Chloroiodomethane		176	80	
3	20,197	Phenol, 4-ethyl	L	122	90	
4	22,827	1,2 Benzenediol or Catechol		110	25	
5	24,034	1,2 Benzenediol, 3-methoxy		140	38	
6	27,725-28,017	Benzonitrile, hydroxy derivatives		119	81	
7	29,543-29,682	Benzoic Acid, 3 hydroxy methyl ester		152	90	
8	31,174-21,285	1-Dodecanol		186	43	
9	32,423	Phenol, 2 methoxy 4 propyl	L	166	59	
10	41,762-42,012	Isopropyl Myristate		270	50	
11	44,683-44,752	Vacuum O-Ring Seals Bleeding		N/A	N/A	
12	46,993	Hexadecanoic Acid		256	46	17
13	59,302	Silane, trichloroecicosyl		414	86	

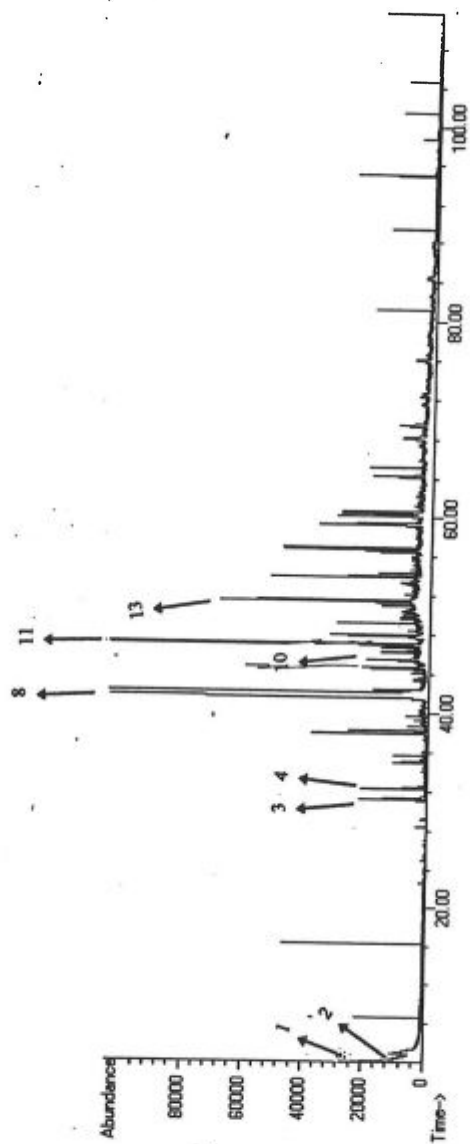
## Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των χρωματογραφημάτων των πευκοβελόνων με φωσφορικό διαμμώνιο, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα :

- Η πορεία πυρόλυσης των πευκοβελόνων δεν φαίνεται να τροποποιείται με την παρουσία του φωσφορικού διαμμωνίου. Δηλαδή, πρώτα εμφανίζονται υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης εκχυλισίμων και μετά τα υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα θερμικής διασπάσεως. Επιπλέον, η ποιοτική σύσταση του αερίου μίγματος μέχρι και τους 300°C παραμένει η ίδια. Ωστόσο πάνω από τους 300°C υπάρχει σαφής διαφοροποίηση μεταξύ των χρωματογραφημάτων των καθαρών πευκοβελόνων και των πευκοβελόνων με επιβραδυντή.
- Ωστόσο, επισημαίνεται το γεγονός ότι στα υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα που ταυτοποιούνται και στις καθарές πευκοβελόνες αλλά και στις πευκοβελόνες με τον επιβραδυντή, οι χρόνοι ανάλυσης είναι ταυτόσημοι, δηλαδή οι επιβραδυντές δεν επηρεάζουν τους χρόνους έκλυσης των προϊόντων πυρόλυσης.
- Στο χρωματογράφημα πευκοβελόνων με φωσφορικό διαμμώνιο, και σε θερμοκρασιακή περιοχή 300-325°C ταυτοποιήθηκε η *λεβογλυκοζενόνη* (*Χρ.Ανάσχ. 16,58*). Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι το φάσμα μάζας της ένωσης αυτής δεν υπάρχει στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη Wiley. Η βιβλιοθήκη στο χρόνο αυτό δίνει σαν αποτέλεσμα της σύγκρισης τη *2-Φουρανμεθανόλη*, η οποία όμως ανιχνεύεται από τη βιβλιοθήκη και σε μικρότερο χρόνο (7,87-8,86). Η ταυτοποίηση της πιστοποιήθηκε αρχικά από δεδομένα φασματομετρίας μάζας [12]. Το πρότυπο φάσμα της λεβογλυκοζενόνης αποτελείται από τις εξής μάζες : **39 (100), 98 (52), 96(43), 68 (61), 53 (58), 42 (43), 29 (75)**. Η κανονικοποίηση του φάσματος στον χρόνο 16,58 έδειξε πολύ μικρή απόκλιση από το πρότυπο φάσμα. Με βάση αυτό το δεδομένο και τους σχετικούς χρόνους ανάλυσης από τη βιβλιογραφία [12] έγινε η ταυτοποίηση της λεβογλυκοζενόνης. Αυτή η ένωση αποτελεί προϊόν αφυδάτωσης της λεβογλυκοζάνης, μιας ένωσης-κλειδί για τη διάσπαση της κυτταρίνης. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η κυτταρίνη ακολουθεί δύο ανταγωνιστικούς δρόμους διάσπασης [16], όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Το

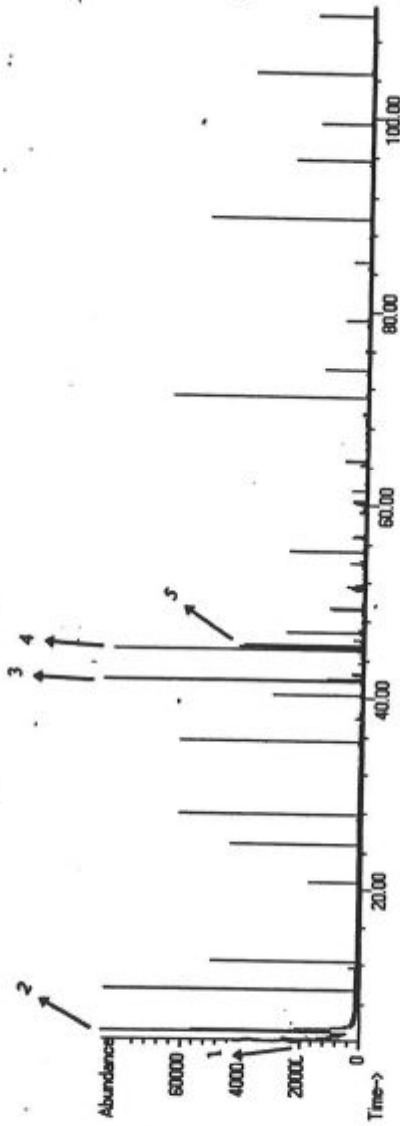
ένα στάδιο είναι αυτό της αφυδάτωσης με τελικά προϊόντα CO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O και κάρβουνο. Ο δεύτερος δρόμος είναι αυτός του αποπολυμερισμού που οδηγεί σε λεβογλυκοζάνη, η οποία και διασπάται προς αέρια και κάρβουνο. Η παρουσία της λεβογλυκοξενόνης στο χρωματογράφημα πευκοβελόνων με φωσφορικό διαμμώνιο, στη περιοχή των 300-325°C, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φωσφορικό διαμμώνιο ευνοεί τον μηχανισμό αποπολυμερισμού της κυτταρίνης. Ωστόσο, αυτό το στοιχείο δεν μπορεί να δώσει κάποιες πληροφορίες για την χημική δράση του επιβραδυντή στο μηχανισμό, αλλά ούτε μπορεί να οδηγήσει σε μια αξιολόγηση του επιβραδυντή.

- Σε μια προσπάθεια τώρα αξιολόγησης του φωσφορικού διαμμωνίου, όσον αφορά το πρώτο κριτήριο που αναφέρθηκε, δηλαδή τη μετατόπιση της έκλυσης των προϊόντων θερμικής διασπάσεως σε μικρότερες θερμοκρασίες, παρατηρείται ότι το φωσφορικό διαμμώνιο μετατοπίζει την έκλυση των προϊόντων θερμικής διασπάσεως κατά 50°C, καθώς το πιο πλούσιο χρωματογράφημα στις πευκοβελόνες με φωσφορικό διαμμώνιο εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 300-325°C. Επομένως, σε αυτήν την περίπτωση ευνοείται η έκλυση προϊόντων σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτήν της ανάφλεξης τους, και έτσι επιβραδύνεται η καύση. Ωστόσο, σε ότι αφορά το δεύτερο κριτήριο δηλαδή τη διαφοροποίηση των προϊόντων πυρόλυσης, το φωσφορικό διαμμώνιο δεν φαίνεται να επηρεάζει ποιοτικά την έκλυση των προϊόντων της πυρόλυσης. Συνεπώς, με τα υπάρχοντα δεδομένα δεν μπορεί να αξιολογηθεί με βάση αυτό το κριτήριο.



Σχήμα 12α - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Πευκοβελώνων με AS - Θερμοκρασιακή Περιοχή 175-200°C

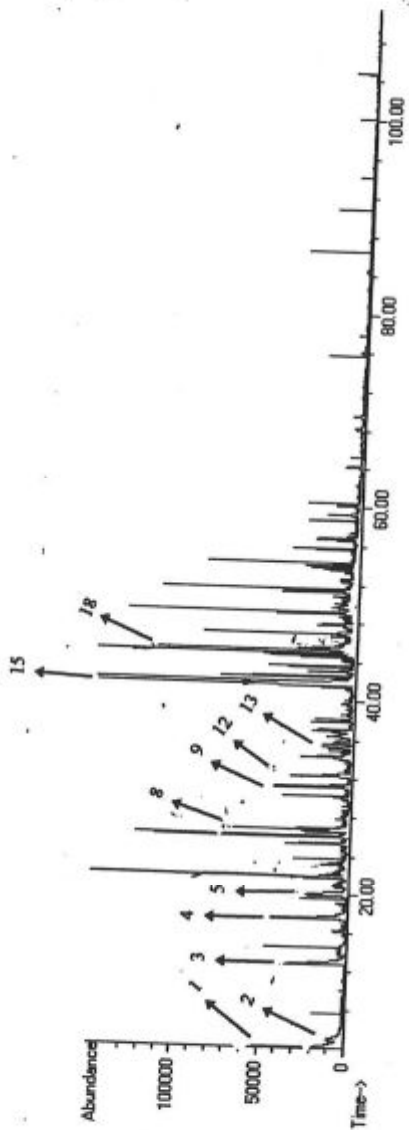
Πίνακας 10.1-Τυποποίηση Ενώσεων - Πευκοβελόνες με AS / Θερμοκρασιακή Περιοχή 175-200°C					
Χρόνος Ανόξυσης	Ενώση		MB	ΔQ	BU
4,298-4,852	Dichloromethane		84	50	
4,859-5,664	Chloriodomethane		176	80	
31,183-31,440	1-Dodecanol		186	72	
32,328	Phenol, 2,6 bis[1,1 dimethylethyl]-4-methyl		220	90	
35,672	Sum of Hydrocarbons		N/A	50-86	
37,906	Cyclododecane		168	53	
38,628	Ether, hexyl pentyl		172	78	
41,674-42,175	Isopropyl Myristate		270	72	
44,651-44,720	Vacuum O-Ring seals bleeding		N/A	N/A	8
45,331-45,546	Hecadecanoic Acid		256	94	17
46,947-47,058	Hexadecanoic Acid, 1 methyl ethyl ester		298	58	
49,174	Sum of Hydrocarbons		N/A	80-91	
51,36	1-Hexadecene		224	96	
51,533	Sum of Hydrocarbons		N/A	80-91	
53,976	Sum of Hydrocarbons		N/A	80-91	
56,779	Sum of Hydrocarbons		N/A	72-91	
59,325	Silane, trichloroecosyl		414	91	
60,20	Sum of Hydrocarbons		N/A	80-91	
60,435	Vacuum O-Ring seals bleeding		N/A	N/A	8
64,279	Sum of Hydrocarbons		N/A	59-72	



Σχήμα 12β - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πυρόλυσης Πενκοβελόνης με AS - Θερμοκρασιακή Περιοχή 250-275°C

Πίνακας 10.2-Ταυτοποίηση Ενώσεων - Πευκοβελόνες με AS / Θερμοκρασιακή Περιοχή 250-275°C						
	<b>Χρόνος Ανάπτυξης</b>	<b>Ενώση</b>		<b>MB</b>	<b>ΔΟ</b>	<b>ΒΙΙ</b>
1	4,274-4,794	Dichloromethane		84	64	
2	4,850-5,412	Chloroiodomethane		176	94	
3	41,730-41,945	Isopropyl Myristate		270	91	
4	44,928-45,143	Cembrene		272	97	
5	45,392	Calarene		204	53	
6	46,78	Sum of Hydrocarbons		N/A	72-96	
7	60,437	Vacuum O-Ring seals bleeding		N/A	N/A	8





Σχήμα 12γ - GC/MS Χρωματογράφημα Υδατοδιαλυτών Προϊόντων Πορώδους Πενκοβελώνος με AS - Θερμοκραστική Περιοχή 275-300°C

Πίνακας 10.3-Ταυτοποίηση Ενώσεων - Πευκοβελόνες με AS / Θερμοκρασιακή Περιοχή 275-300°C						
	Χρόνος Ανάσχεσης	Ένωση		MB	ΔΟ	ΒΠ
1	4,040	Dichloromethane		84	91	
2	4,935	Chloroiodomethane		176	87	
3	12,741	Phenol	L	94	87	17, 11
4	17,570	Benzeneethanol		122	94	17
5	19,970-20,005	Endo-Borneol / 1-Borneol	E	154	90	7
6	23,544	Hexanenitrile		97	83	
7	23,564	1,3-Octadiene		110	90	
8	26,888	Phenol, 2 methoxy 4-(1 or 2 propenyl)	L	164	95	17, 13
9	31,204	Cyclododecane		168	81	
10	31,231	Cyclopentane, 1-ethyl, 2-methyl		112	83	
11	31,384	Butanoic Acid, 3-methyl, 2-phenylethyl		206	80	
12	32,298	Phenol 2,6 bis[1,1 dimethylethyl]-4-ethyl		220	95	
13	35,276	Calarene		204	90	
14	38,642	Hexadecane		226	83	
15	41,993	Isopropyl Myristate		270	90	
16	44,678	Vacuum O-Ring seals Bleeding		N/A	N/A	8
17	45,011	Cembrene		272	99	
18	45,441	Hexadecanoic Acid		256	99	
19	45,497	Pentadecanoic Acid		242	87	
20	45,566	Tridecanoic Acid		214	80	
21	45,622	9-Octadecanoic Acid		284	81	
22	49,230	2 Hexadecen-1-ol, 3,7,11,15 Tetramethyl		296	97	
23	51,609	Neophytadiene		278	96	
24	56,785	Sum of Hydrocarbons		N/A	86-91	
25	56,806	Sum of Hydrocarbons		N/A	91	
26	61,483	2 Propyldecan-1-ol		200	83	

Πίνακας 10.4-Ταυτοποίηση Ενώσεων - Πευκοβελόνες με AS / Θερμοκρασιακή Περιοχή 375-400°C						
	Χρόνος Ανάσχεσης	Ένωση		MB	ΔΟ	ΒΙΙ
1	4,040-4,887	Dichloromethane		84	81	
2	4,997-5,366	Chloriodomethane		176	80	
3	12,658-13,532	Phenol	L	94	95	17, 11
4	15,641-15,981	1-Pentene, 2 methyl		84	83	
5	16,432-16,911	Phenol, 4 methyl	L	108	95	
6	17,785	Benzeneethanol		122	35	17, 11
7	19,70	Furan, 2,5 dihydro	C	70	43	
8	20,013-20,262	Phenol ethyl derivatives (isomers)	L	122	81-90	
9	20,686-20,824	Phenol, 2 methoxy 4 methyl / Benzene 1,4 dimethoxy	L	138	95/90	
10	21,109-22,302	Benzoic Acid		122	96	17, 11
11	22,379-22,760	1,2 Benzenediol or Catechol		110	90	13
12	23,787	1,2 Benzenediol, 3 methoxy		140	93	
13	24,037	Phenol, 2 methoxy 4 ethyl	L	152	70	11
14	25,126-25,445	Phenol, 2 methoxy 6 vinyl	L	150	35	17
15	25,688	Cathechol methyl derivatives (isomers)		124	90-93	13
16	27,27	Phenol, 2 methoxy 4 propyl	L	166	50	
17	28,325	Benzonitrile, 3 hydroxy		119	46	
18	28,753	1,3 Benzenediol, 4 ethyl		138	64	
19	29,664-29,914	Benzoic Acid, 3 hydroxy methyl ester		152	97	
20	29,983-30,163	Phenol, 2 methoxy 4-(1 or 2 propenyl)		164	86-96	17, 13
21	31,176	Ethanone, 1 (4 hydroxy, 3 methoxy phenyl)		166	53	
22	31,322	Cyclodecane		140	93	
23	32,377	Phenol 2,6 bis[1,1 dimethylethyl]-4-ethyl		220	97	
24	41,688-42,125	Isopropyl Myristate		270	64	
25	43,686	3,9 Diazatricyclo[7.3.0.0(3,7)]dodecan-2,8-dione		194	93	
26	44,686-44,824	Vacuum O-Ring seals Bleeding		N/A	N/A	8
27	45,359-45,678	Hexadecanoic Acid		256	99	17
28	47,065	Hexadecanoic Acid, 1 methyl ethyl ester		298	43	17
29	49,23	Sum of Hydrocarbons		N/A	90-97	
30	50,306-50,521	Octadecanoic Acid		284	92	
31	51,624	Sum of Hydrocarbons		N/A	87-95	
32	54,08	Sum of Hydrocarbons		N/A	87-94	
33	56,987	Sum of Hydrocarbons		N/A	87-95	
34	59,45	Silane, trichloroicosyl		414	90	
35	60,394	Sum of Hydrocarbons		N/A	83-95	
36	64,675	Sum of Hydrocarbons		N/A	83-95	
37	67,867	Tetratetracontane		619	83	
38	68,519	1-Dotriacontanol		467	70	
39	69,969	Sum of Hydrocarbons		N/A	83-95	

40	76,54	Sum of Hydrocarbons		N/A	64-91	
41	85,039	Sum of Hydrocarbons		N/A	47-80	

## Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των χρωματογραφημάτων των πευκοβελόνων με θειικό διαμμώνιο, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα :

- Η πορεία πυρόλυσης των πευκοβελόνων δεν φαίνεται να τροποποιείται με την παρουσία του φωσφορικού διαμμωνίου. Δηλαδή, και σε αυτήν την περίπτωση, πρώτα εμφανίζονται υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης εκχυλισίμων και μετά τα υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα θερμικής διασπάσεως. Επιπλέον, η ποιοτική σύσταση του αερίου μίγματος μέχρι και τους 300°C παραμένει η ίδια, ενώ, και σε αυτά τα χρωματογραφήματα, πάνω από τους 300°C υπάρχει σαφής διαφοροποίηση μεταξύ των χρωματογραφημάτων των καθαρών πευκοβελόνων και των πευκοβελόνων με επιβραδυντή. Τέλος, οι χρόνοι ανάσχεσης των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων της πυρόλυσης δεν επηρεάζονται ούτε από την παρουσία του θειικού αμμωνίου.
- Όσον αφορά το πρώτο κριτήριο δηλαδή τη μετατόπιση της έκλυσης των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης σε μικρότερες θερμοκρασίες, το πλουσιότερο χρωματογράφημα στα δείγματα πευκοβελόνων με θειικό αμμώνιο παρουσιάζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 375-400°C, δηλαδή, ίδια με αυτήν των καθαρών πευκοβελόνων. Επομένως, το θειικό αμμώνι δεν επηρεάζει θερμοκρασιακά την έκλυση των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης και με βάση αυτό το κριτήριο μειονεκτεί έναντι του φωσφορικού αμμωνίου.
- Ωστόσο, όσον αφορά το δεύτερο κριτήριο, δηλαδή την αλλαγή του προφίλ της πυρόλυσης, όσον αφορά την διαφοροποίηση των υδατοδιαλυτών οργανικών προϊόντων πυρόλυσης, θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι το πιο πλούσιο χρωματογράφημα των πευκοβελόνων με θειικό αμμώνιο (θερμοκρασιακή περιοχή: 375-400°C) κυριαρχείται από φαινολικά παράγωγα. Είναι γνωστό [1] ότι τα φαινολικά παράγωγα αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα, των οποίων η επανένωση οδηγεί στη δημιουργία του στερεού υπολείμματος που καίγεται με πυράκτωση και όχι με φλόγα. Επομένως, η παρουσία κυρίως φαινολικών παραγώγων στο χρωματογράφημα πευκοβελόνων με θειικό αμμώνιο της θερμοκρασιακής περιοχής 375-400°C δρα με τέτοιο τρόπο ώστε να οδηγεί σε

σταθεροποίηση των προϊόντων πυρόλυσης. Το τελευταίο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από την υπάρχουσα βιβλιογραφία[14].

## 11. Συμπεράσματα

Η διαφοροποίηση στα υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης που παρατηρήθηκαν στα χρωματογραφήματα των πευκοβελόνων με φωσφορικό διαμμώνιο και θεικό αμμώνιο έδωσε την ιδέα της παρακολούθησης των προφίλ κάποιων χαρακτηριστικών υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης και την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την δράση των επιβραδυντών σε συγκεκριμένες ενώσεις. Κι αυτό γιατί ενώ αποδείχθηκε παραπάνω ότι η δράση του φωσφορικού διαμμωνίου είναι σαφώς πιο εμφανής, τουλάχιστον όσον αφορά το πρώτο κριτήριο, τα προφίλ έκλυσης συγκεκριμένων ενώσεων μπορούν να δώσουν κάποια λεπτομερέστερα στοιχεία για τη δράση των επιβραδυντικών.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα προφίλ έκλυσης των ενώσεων :

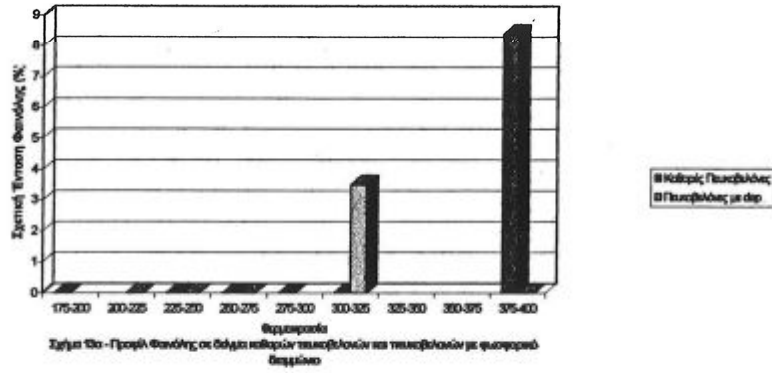
1. Φαινόλη
2. Βενζοϊκό Οξύ
3. Ευγενόλη
4. Ισο-ευγενόλη

Η έκλυση των παραπάνω ενώσεων, που αποτελούν και κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά υδατοδιαλυτά οργανικά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης των πευκοβελόνων, παρουσιάζει διαφοροποιήσεις οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση του τρόπου δράσης των εξεταζόμενων επιβραδυντών και τη σύγκριση τους.

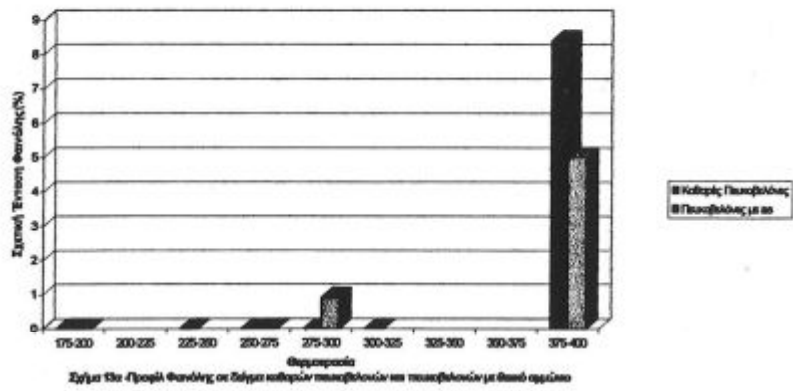
Τα προφίλ παρουσιάζονται σε στυλ ραβδογραμμάτων και έχουν για τετμημένη θερμοκρασιακές περιοχές και για τεταγμένη τη σχετική ένταση της ένωσης στο χρωματογράφημα για κάθε θερμοκρασιακή περιοχή. Η σχετική αυτή ένταση υπολογίζεται ως εξής : υπολογίζεται η απόλυτη ένταση της κορυφής της ένωσης και διαιρείται με το άθροισμα των εντάσεων των 10 μεγαλύτερων χαρακτηριστικών κορυφών του χρωματογραφήματος. Το αποτέλεσμα της διαίρεσης, για πρακτικούς λόγους, εκφράζεται σε ποσοστό %.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ραβδογράμματα σχολιάζονται καθαρά από ποιοτική σκοπιά και όχι από ποσοτική σκοπιά.

Προφίλ Φαινόλης - Καθαρός Πευκοβελόνες, Πευκοβελόνες με DAP

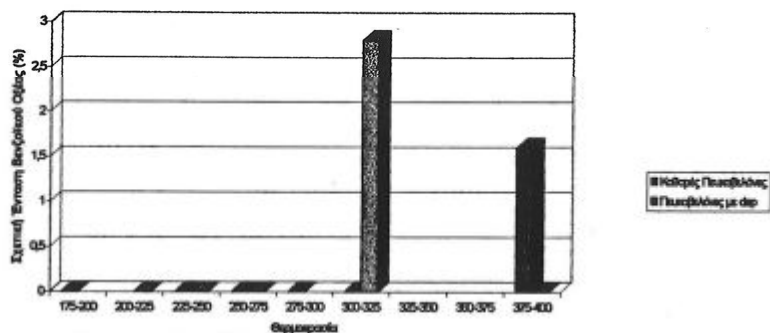


Προφίλ Φαινόλης - Καθαρές Πευκοβελόνες, Πευκοβελόνες με AS



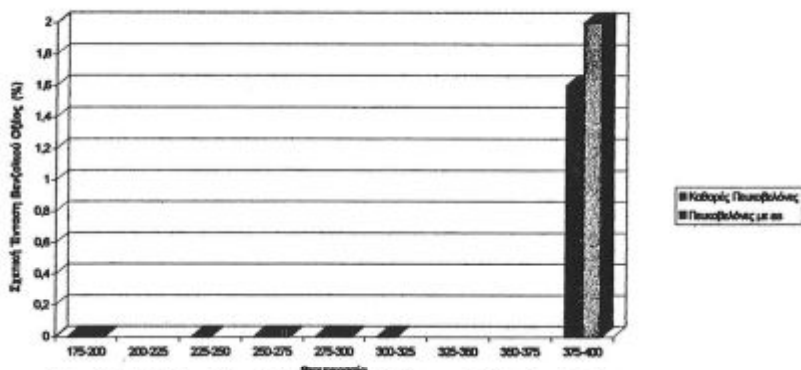


Προφίλ Βελγικού Οξέος - Καθαρές Παικτοβλόνας, Παικτοβλόνας με DAP

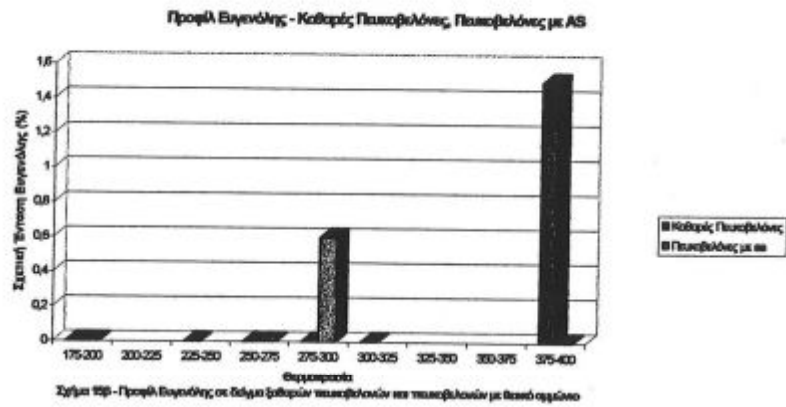
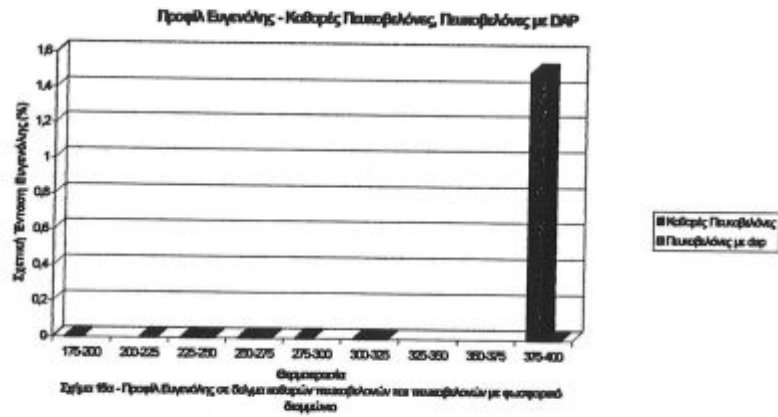


Σχήμα 14α - Προφίλ Βελγικού Οξέος σε δείγμα καθαρών παικτοβλοτών και παικτοβλοτών με φασφορικό-διεργασμένο

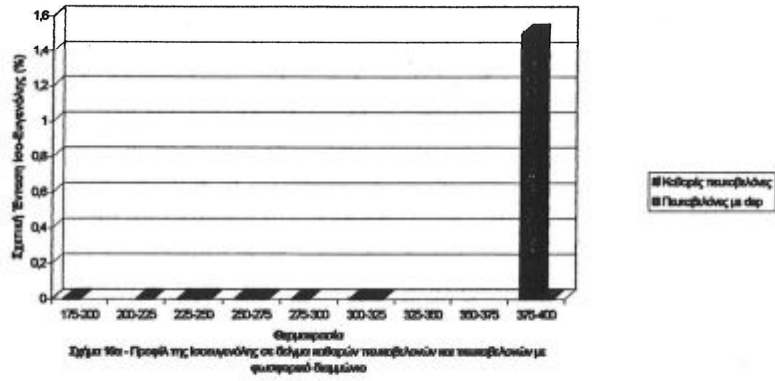
Προφίλ Βελγικού Οξέος - Καθαρές Παικτοβλόνας, Παικτοβλόνας με AS



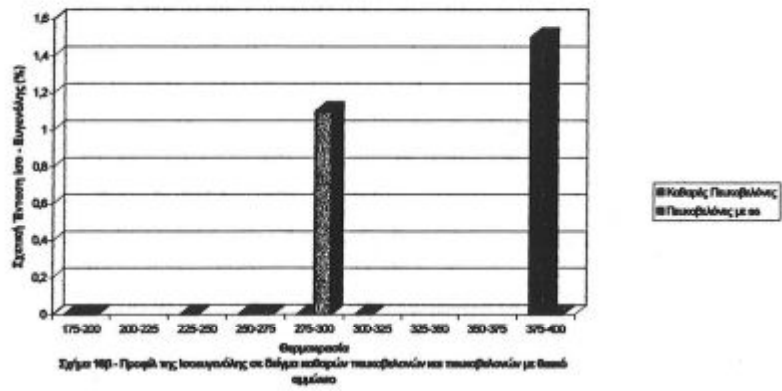
Σχήμα 14β - Προφίλ Βελγικού Οξέος σε δείγμα καθαρών παικτοβλοτών και παικτοβλοτών με βασικό αργίλιο



Προφίλ Ισο - Ειλεγονόλης - Καθαρές Πικνοβελόνες, Πικνοβελόνες με DAP



Προφίλ Ισο - Ειλεγονόλης - Καθαρές Πικνοβελόνες, Πικνοβελόνες με AS



Τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουν κατ'αρχήν τη δράση του φωσφορικού διαμμωνίου όσον αφορά την μετατόπιση των προϊόντων πυρόλυσης προς μικρότερες θερμοκρασίες.

Πράγματι, στις πευκοβελόνες με φωσφορικό διαμμώνιο η φαινόλη και το βενζοϊκό οξύ εμφανίζουν μέγιστες τιμές σχετικής αφθονίας στην θερμοκρασιακή περιοχή των 300-325°C, ενώ στις πευκοβελόνες με θειικό αμμώνιο στην περιοχή 375-400°C. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα όμως από τα παραπάνω προφίλ έκλυσης, είναι ότι στις πευκοβελόνες με θειικό αμμώνιο η παραγωγή Ευγενόλης και Ισο-ευγενόλης, δύο χαρακτηριστικών φαινολικών παραγώγων της πυρόλυσης των πευκοβελόνων, ξεκινά από τους 275°C και συνεχίζεται μέχρι τους 400°C.

Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι, μπορεί το θειικό αμμώνιο να μην μετατοπίζει την έκλυση προϊόντων προς μικρότερες θερμοκρασίες, αλλά επιταχύνει την έκλυση φαινολικών παραγώγων και συνεπώς και την σταθεροποίηση των προϊόντων πυρόλυσης, καθώς τα φαινολικά που παράγονται επανασυμπυκνώνονται και δημιουργούν στερεό υπόλειμμα το οποίο καίγεται με πυράκτωση και όχι φλόγα.

## 12. Προοπτικές

Η χρήση της μεθόδου *Pγ-GC-MSD* αποδεικνύεται για άλλη μια φορά μια ισχυρή μέθοδος και για τη μελέτη των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης των πευκοβελόνων χαλεπίας πεύκης αλλά και για τη μελέτη της δράσης των επιβραδυντών στο φαινόμενο αυτό.

Ο συνδυασμός της με άλλες μεθόδους σε παλαιότερες εργασίες, έχει οδηγήσει σε αρκετά ενδιαφέροντα συμπεράσματα όσον αφορά την συμπεριφορά των επιβραδυντών, αν και η μέθοδος που δίνει εν γένει τις περισσότερες πληροφορίες [11].

Ωστόσο, ο συνδυασμός της με μεθόδους όπως οι ηλεκτροχημικές [14], είναι ικανός να δώσει εναύσματα για την ανάπτυξη καινούριων κριτηρίων επιλογής χημικών επιβραδυντικών ουσιών αλλά και κριτηρίων για το σχεδιασμό νέων χημικών επιβραδυντικών ουσιών.

Ακόμα, η μελέτη των προφίλ υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης αποδείχθηκε ενδιαφέρουσα, αφού μπορεί να διαφοροποιήσει ως ένα σημείο την δράση των επιβραδυντών.

Θα αποτελούσε επομένως άλλο ένα ενδιαφέρον βήμα, η μελέτη και άλλων κατηγοριών ενώσεων, εκτός από τα φαινολικά παράγωγα, από ποιοτικής απόψεως αλλά και η εν γένει μελέτη από ποσοτικής σκοπιάς των υδατοδιαλυτών οργανικών πτητικών προϊόντων πυρόλυσης των πευκοβελόνων χαλεπίας πεύκης..

### 13. Βιβλιογραφία

1. A.A. Pappa, N.E. Tzamtis, M.K. Stathetopoulos, G.K. Parissakis "Thermal Analysis of Pinus Halepensis Pineneedles and their main components in the presence of  $(\text{MH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ", *Thermochimica Acta* 261 (1995) 165-173.
2. Α.Παππά, Ν.Τζαμπζής, Μ.Σταθερόπουλος, Σ.Λιοδάκης, Σ. Κυριακού, Γ.Παρισάκης "Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των εκχυλισίμων (σε τολουόλιο-αιθανόλη) των πευκοβελόνων Χαλεπίας Πεύκης παρουσία ανοργάνων αλάτων", Πρακτικά Συνεδρίου Χημείας, Χημεία και Οικονομική Ανάπτυξη, Θεσσαλονίκη, Τόμος Α(1994) 93-96.
3. H.L. Vandersall "Wildland Fire Retardant Systems – A state of art comparison to future needs" *Progress in Fighting Fires and Catastrophe from the Air*, 2<sup>nd</sup> International Scientific – Technical Symposium, March 1984, Bremen.
4. W.K. Tang "Forest Products" *Differential Thermal Analysis, Voll.II*, RC Mackenzie Academic Press, London – NY 1978, Third Edition.
5. MV Ramiah "Thermogravimetric and Different Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin", *Journal of Analytical and Applied Polymer Science*, Vol.14, 1970, pp. 1323-1337.
6. S.Liodakis, D.Gakis, M.Statheropoulos, N. Tzamtzis, A.Pappa "Electrochemical.Methods for monitoring the volatile pyrolysis products of Pinus Halepensis pineneedles" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.43,1997.
7. Walter Jenning, Takayuki Shibamoto "Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography" Academic Press, 1980.
8. Hewlett Packard "Hardware Manual for MSD HP5972A & HP6890"
9. Yoshiro Masada "Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry", John Wiley & Sons Inc, 1976.
10. Kurt Bauer, Dorothea Garbe "Common Fragrance and Flavor Materials" VCH, 1985.

11. M. Statheropoulos, S.Liodakis, N.Tzamtzis, A.Pappa, S. Kyriakou “A study of the thermal behavior of Pinus Halepensis pine needles by various pyrolytic methods” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.43, 1997.
12. AD Pouwels, GB Eijkel, JJ Boon “Curie-Point Pyrolysis-Capillary Gas Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry of Microcrystalline Cellulose” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 14, 1989, pp 237-280.
13. PyNE Network “Analysis and Characterization of Bio-oil product from pine wood with a rotating cone reactor and with fluidized bed reactor PyNE Newsletter, Energy Research Group, Aston University, UK-web : <http://www.ceac.aston.ac.uk/erg/PyNe/gcms.html>
14. Γάκη Β.Δημητρίου “Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι για την εξιολόγηση χημικών επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών” Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 1998.
15. O. Faix, D.Meier, I.Fortmann, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol 14, 1988, pp 135-148.
16. A.A. Pappa, N.E Tzamtzis, M.K. Statheropoulos, SE Liodakis, G.K. Parissakis “A Comparative Study of the Effects of Fire Retardants on the pyrolysis of cellulose and Pinus Halepensis Pineneedles” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 31, (1995) pp 85-100.
17. Μουρίκη Φ.Ανέστη Πυρολυτική –Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία μάζας για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων πυρόλυσης πευκοβελόνων παρουσία και απουσία χημικών επιβραδυντών, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, Ιούνιος 1997.
18. Μπάρμπη Αποστόλου “Δράση επιβραδυντικών φλογών για την κατάσβεση πυρκαγιών στα δάση” Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, Δεκέμβριος 1992.
19. Ahlgvist Karita Irene “Μελέτη της επίδρασης επιβραδυντικών ουσιών στην πυρόλυση πευκοβελόνων”, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, Σεπτέμβριος 1996.
20. Κυριακού Α.Στυλιανού “Μελέτη της επίδρασης χημικών ουσιών στην πυρόλυση δασικής ύλης και των συστατικών της” Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, Ιούνιος 1995.

21. Φραγκίσκου Φ. Αργυρώς “Μελέτη επιβραδυντικών καύσης φυτικών ουσιών”,  
Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, Ιανουάριος 1994.
22. Χριστοφοράκη Αργυρώς “Επίδραση του  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  και του  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  στην  
πυρόλυση των πευκοβελόνων και των κυρίων συστατικών τους” Διπλωματική  
Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 1996.