

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (Ι)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



Τίτλος διπλωματικής εργασίας
**Επίδραση χημικών επιβραδυντών στην ευφλεκτότητα κυτταρίνης με χρήση
της μεθόδου Limiting Oxygen Index (L.O.I.)**

ΓΙΑΝΝΑΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΛΙΟΔΑΚΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Λιοδάκη Στυλιανό και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Ι της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κατά το χρονικό διάστημα 2009-2011.

Στο θεωρητικό μέρος της μελέτης γίνεται αναφορά στα ελληνικά δάση και παρουσιάζονται οι παράγοντες που επιδρούν στην έναρξη και εξάπλωση των δασικών πυρκαγιών, οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά της καύσης τους, καθώς και τα μέσα που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση και καταστολή τους. Επιπλέον γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τη κυτταρίνη και τις χημικές επιβραδυντικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται τα όργανα και οι συσκευές του εργαστηρίου στα οποία έλαβε χώρα η πειραματική διαδικασία και γίνεται αναφορά στη διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία των μετρήσεων και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε διαγράμματα, στα οποία φαίνεται η επίδραση των χρησιμοποιούμενων επιβραδυντών στους δείκτες οξυγόνου της κυτταρίνης και γίνεται παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Στο τελευταίο μέρος της εργασίας, που αφορά τα συμπεράσματα, παρουσιάζονται οι διαπιστώσεις, οι παρατηρήσεις, και τα ειδικά συμπεράσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον Καθηγητή κ. **Λιοδάκη Στυλιανό** για την ανάθεση του θέματος, και τη βοήθειά του κατά την εκπόνηση της εργασίας.
- Τη **Βασιλική Τσαπάρα** για την καθοδήγηση, τη βοήθεια και τις συμβουλές της για την πραγματοποίηση της Διπλωματικής Εργασίας.

Αθήνα, Ιούλιος 2012

Γεώργιος Γιανναδάκης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε μέσα στα πλαίσια ευρύτερης ερευνητικής μελέτης της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και σχετίζεται με το μεγάλο πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών.

Οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν μια κύρια οικολογική διεργασία, η οποία ασκεί μια σημαντική επίδραση στο φυσικό κύκλο διαδοχής της βλάστησης καθώς και στη δομή και λειτουργία των οικοσυστημάτων. Η επίδραση των δασικών πυρκαγιών στη δυναμική των φυσικών οικοσυστημάτων μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της πυρκαγιάς όπως η ένταση της, η συχνότητα εμφάνιση και άλλα. Όμως ο υψηλός αριθμός των δασικών πυρκαγιών που εκδηλώνονται κάθε χρόνο και συχνά στις ίδιες περιοχές, το οποίο συνεπάγεται με εκατοντάδες χιλιάδες στρέμματα καμένων εκτάσεων αποτελεί μια πραγματική απειλή για τα φυσικά οικοσυστήματα.

Οι οικονομικές, κοινωνικές, οικολογικές, ατμοσφαιρικές και κλιματικές συνέπειες που σχετίζονται με τη πυρική δραστηριότητα δεν αναδεικνύουν μόνο τη σημαντικότητα του προβλήματος αλλά επιβάλλουν την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου πληροφοριακού συστήματος και διαχειριστικού σχεδιασμού για τη πρόληψη, έγκαιρη επέμβαση και καταστολή.

Στα παραπάνω πλαίσια κινείται και η παρούσα διπλωματική εργασία. Στόχος λοιπόν είναι η μελέτη της καύσης κυτταρίνης με τη μέθοδο Limiting Oxygen Index (L.O.I.) καθώς και η μελέτη και αξιολόγηση της καύσης της κυτταρίνης με χρήση επιβραδυντών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η καύση της κυτταρίνης. Η καύση της έγινε με τη μέθοδο Limiting Oxygen Index και καταγράφηκε ο δείκτης ελαχίστου οξυγόνου της κυτταρίνης. Η καύση της κυτταρίνης επαναλήφθηκε μετά την εφαρμογή επιβραδυντών. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις επιβραδυντές: όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP), υδρομαγνησίτης και χουντίτης σε συγκεντρώσεις 2% w/w, 5% w/w και 10% w/w.

Κατά τη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις κυρίως συσκευές. Η συσκευή Limiting Oxygen Index αποτέλεσε τη κύρια πειραματική διάταξη καθώς χρησιμοποιήθηκε για τη καταγραφή του δείκτη ελαχίστου οξυγόνου της κυτταρίνης. Έπειτα το πυριαντήριο, ρυθμισμένο σε κατάλληλες συνθήκες, ήταν απαραίτητο για τη ξήρανση των δειγμάτων πριν αυτά οδηγηθούν στη συσκευή L.O.I. Τέλος το conditioning box, ειδικός θάλαμος για τη διατήρηση καθορισμένων συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας χρησιμοποιήθηκε μόνο στις περιπτώσεις που ήταν απαραίτητη η παραμονή των δειγμάτων για αρκετές ώρες πριν τη καύση τους προκειμένου να διατηρηθεί το επίπεδο υγρασίας τους σταθερό. Από την επεξεργασία των δειγμάτων μετρήθηκαν οι δείκτες ελαχίστου οξυγόνου πριν και μετά τη χρήση των επιβραδυντών.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του πειράματος, με βάση τους αντίστοιχους δείκτες οξυγόνου που μετρήθηκαν, είναι πως η κυτταρίνη συγκαταλέγεται στις ουσίες που αργοκαίγονται. Σχετικά με τους επιβραδυντές που μελετήθηκαν, όλοι τους παρουσίασαν σχετικά καλή επιβραδυντική δράση. Καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισε ο επιβραδυντής δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) με ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου από 9,82% έως 44,64%. Ο επόμενος καλύτερος επιβραδυντής ήταν το όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), το οποίο εμφάνισε ποσοστά από 4,46% έως 36,90%. Ακολούθως, ο υδρομαγνησίτης με ποσοστά από 1,79% έως 10,72%. Τα μικρότερα ποσοστά αύξησης στο δείκτη οξυγόνου εμφάνισε ο επιβραδυντής χουντίτης, με ποσοστά τα οποία κυμαίνονται από 0,89% έως 6,25%.

Τέλος η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ιδιαίτερα απλή, αξιόπιστη και σχετικά φθηνή σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές μεθόδους.

ABSTRACT

In the present work the combustion of cellulose was studied. The limiting oxygen index method was used for studying the combustion of cellulose and the minimum oxygen index of cellulose was recorded. The combustion of cellulose was repeated after the use of four chemical retardants: diammonium phosphate (DAP), monoammonium phosphate (MAP), hydromagnesite and huntite at 2%, 5% and 10% w/w concentrations.

During the experimental procedure three main devices were used. The Limiting Oxygen Index device was the main experimental arrangement as it was used for the recording of the minimum oxygen index of cellulose. An oven was also used, set to suitable conditions, so that the samples were dried before they were used in the L.O.I device. Finally, the conditioning box, a special chamber for the maintenance of specified temperature and moisture conditions, was used only in cases where the samples needed to maintain their level of humidity stable before they were burned. After the process of the samples, the minimum oxygen indexes were calculated before and after the use of the retardants.

After running the experiment, the results showed that cellulose is included in the substances that are burning slowly. As it concerns the retardants that were used, all of them showed a fairly good retardant effectiveness. The retardant monoammonium phosphate (MAP) had the best results, with a growth rate of 9.82% - 44.64%. The next best retardant was diammonium phosphate (DAP), with a growth rate of 4.46% - 36.90%. Hydromagnesite showed a smaller growth in rates of oxygen index between 1.79% - 10.72%. The lowest increase in the oxygen index had huntite with a growth rate of 0.89% - 6.25%.

Finally, the L.O.I method that was used in this project could be described as particularly simple, credible and relatively cheap compared to other similar methods.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
ΤΑ ΔΑΣΗ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ	8
1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΑΣΟΥΣ	8
1.2. Η ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΔΑΣΟΥΣ.....	9
1.3. ΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΔΑΣΗ.....	10
1.4. ΖΩΝΕΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	11
1.5. ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΥΠΟΣΤΟΥΝ ΤΑ ΔΑΣΗ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	16
ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ.....	16
2.1. ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΦΩΤΙΑ.....	16
2.2. ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΦΩΤΙΑΣ-ΚΥΡΙΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ.....	16
2.3. ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ.....	18
2.4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ.....	19
2.4.1. Καύσιμη ύλη.....	19
2.4.2. Καιρός.....	20
2.4.3. Τοπογραφική διαμόρφωση.....	21
2.5. ΕΙΔΗ ΔΑΣΙΚΗΣ ΠΥΡΚΑΓΙΑΣ.....	21
2.5.1. Επιφανειακή ή έρπουσα πυρκαγιά.....	22
2.5.2. Υπόγεια πυρκαγιά.....	22
2.5.3. Επικόρυφη πυρκαγιά.....	22
2.5.4. Σημειακή ή πυρκαγιά καύτρας.....	22
2.5.5. Πυρκαγιά αστραπών.....	22
2.6. ΑΙΤΙΑ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ.....	23
2.7. ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ.....	24
2.8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ.....	26
2.9. ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ.....	28
2.9.1. Αντιμετώπιση με πρόληψη.....	28
2.9.2. Αντιμετώπιση με κατάσβεση.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	31
ΔΑΣΙΚΕΣ ΥΛΕΣ.....	31

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΛΑΣΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	31
3.2. ΞΥΛΟ	32
3.2.1. Χημική σύσταση ξύλου	32
3.2.1.1. Λιγνίνη	33
3.2.1.2. Κυτταρίνη.....	34
3.2.1.3. Απομόνωση κυτταρίνης από το ξύλο.....	36
3.2.1.4. Χημική δομή κυτταρίνης.....	37
3.2.1.5. Ημικυτταρίνες.....	39
3.3. ΦΛΟΙΟΣ.....	42
3.4. ΦΥΛΛΩΜΑ.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	44
ΚΑΥΣΗ	44
4.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	44
4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΩΣ 200°C.....	44
4.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΤΩΝ 200°C	46
4.3.1. Πυρόλυση.....	46
4.3.2. Καύση	49
4.3.3. Καύση δομικών συστατικών ξύλου.....	51
4.4. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΥΣΗ.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	54
ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ.....	54
5.1. Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΗ.....	54
5.2. ΕΙΔΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ.....	56
5.3. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΤΟΛΗΣ.....	57
5.4. Η ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΗ	59
5.5. ΧΗΜΙΚΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ.....	61
5.5.1. Οι επιβραδυντές MAP και DAP	61
5.5.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες των επιβραδυντών MAP και DAP	62
5.5.3. Επίδραση MAP και DAP στην κυτταρίνη.....	63
5.5.4. Προσδιορισμός κινδύνων	64
5.5.5. Μέτρα πρώτης βοήθειας	64
5.5.6. Έλεγχος έκθεσης/Προσωπική προστασία.....	65
5.5.7. Στοιχεία τοξικότητας.....	65
5.6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ.....	65
5.7. ΟΡΥΚΤΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ.....	66
5.8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΩΝ ΥΔΡΟΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΚΑΙ ΧΟΥΝΤΙΤΗ.....	68

5.8.1.	Χαρακτηριστικά υδρομαγνησίτη.....	68
5.8.2.	Η δομή του υδρομαγνησίτη.....	69
5.8.3.	Ιδιότητες υδρομαγνησίτη.....	70
5.8.4.	Θερμική αποικοδόμηση υδρομαγνησίτη.....	70
5.8.5.	Χαρακτηριστικά χουντίτη.....	71
5.8.6.	Η δομή του χουντίτη.....	72
5.8.7.	Ιδιότητες χουντίτη.....	72
5.8.8.	Θερμική αποικοδόμηση χουντίτη.....	73
5.8.9.	Εναποθέσεις υδρομαγνησίτη-χουντίτη.....	74
5.9.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΥΔΡΟΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΚΑΙ ΧΟΥΝΤΙΤΗ.....	75
5.9.1.	Εφαρμογες υδρομαγνησίτη.....	75
5.9.2.	Εφαρμογες υδρομαγνησίτη ως επιβραδυντικό πυρός.....	76
5.9.3.	Εφαρμογές χουντίτη.....	76
5.9.4.	Εφαρμογές χουντίτη ως επιβραδυντικό πυρός.....	77
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	78
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	78
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	78
6.1.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	78
6.1.1.	Μέθοδοι οξυγόνου και L.O.I.....	78
6.1.2.	Οργανολογία.....	79
6.1.3.	Διαδικασία εύρεσης δείκτη οξυγόνου.....	81
6.1.4.	Δημιουργία παστίλιας.....	81
6.1.5.	Προετοιμασία δειγμάτων κυτταρίνης.....	82
6.1.6.	Προετοιμασία επιβραδυντών.....	82
6.1.7.	Ευφλεκτότητα - Καύση δειγμάτων.....	82
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	84
	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΛΟΜΕΝΩΝ.....	84
7.1.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	84
7.2.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	84
7.2.1.	Μεταβολή δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης.....	84
7.2.2.	Μεταβολή δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης συναρτήσει ίδιας συγκέντρωσης επιβραδυντών.....	88
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	90
	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΠΡΟΤΑΣΗ.....	91
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	92
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	97

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΑ ΔΑΣΗ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΑΣΟΥΣ

Το δάσος είναι ένα πολύπλοκο οικοσύστημα, ένας βιολογικός οργανισμός κοινοβίωσης με φυτά και ζώα που χαρακτηρίζεται από την επικράτηση δέντρων. Σύμφωνα με ερμηνευτική δήλωση από το Σύνταγμα της Ελλάδας, άρθρο 24, ως δάσος ή δασικό οικοσύστημα νοείται το οργανικό σύνολο άγριων φυτών με ξυλώδη κορμό πάνω στην αναγκαία επιφάνεια του εδάφους, τα οποία μαζί με την εκεί συνυπάρχουσα χλωρίδα και πανίδα, αποτελούν μέσω της αμοιβαίας αλληλεξάρτησης και αλληλοεπίδρασής τους, ιδιαίτερη βιοκοινότητα (δασοβιοκοινότητα) και ιδιαίτερο φυσικό περιβάλλον (δασογενές). Δασική έκταση υπάρχει όταν στο παραπάνω σύνολο η άγρια ξυλώδης βλάστηση, υψηλή ή θαμνώδης, είναι αραιή. [H1]

Πιο συγκεκριμένα, ένα δασικό οικοσύστημα χαρακτηρίζεται από δύο βασικά και προσδιοριστικά στοιχεία:

α) τους αβιοτικούς παράγοντες: Ένα σύνολο μη ζωντανών φυσικών ή χημικών περιβαλλοντικών παραγόντων που συνίσταται από το έδαφος, το νερό, το κλίμα, τα ανόργανα στοιχεία και ενώσεις, τις οργανικές ενώσεις κ.α.

β) τους βιοτικούς παράγοντες: Το σύνολο των ζωντανών οργανισμών που με τη σειρά τους διακρίνονται σε:

- Κοινότητα των φυτών, όπου κυριαρχούν ανώτερα είδη φυτών (δένδρα, θάμνοι, ποώδη, φυτά), οι λεγόμενοι παραγωγοί.
- Κοινότητα των ζώων, που αποτελείται από το σύνολο των ζωικών οργανισμών που απαντώνται στην περιοχή (φυτοφάγοι και σαρκοφάγοι), οι λεγόμενοι καταναλωτές.
- Κοινότητα των μικροοργανισμών ή αποικοδομητών που αποτελείται από ετερότροφους οργανισμούς, κυρίως βακτήρια και μύκητες που διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και τη μετατρέπουν σε ανόργανα μόρια, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πάλι από τους παραγωγούς.

Οι αβιοτικοί και οι βιοτικοί παράγοντες βρίσκονται σε συνεχή αλληλεπίδραση, με αδιάκοπη μεταφορά ενέργειας μεταξύ των δύο συνόλων, αλλά και στο εσωτερικό τους. Το δάσος είναι ένα από τα πολυπλοκότερα συστήματα που απαντώνται στη φύση και αντιπροσωπεύει το είδος του χειρσαίου οικοσυστήματος με τη μεγαλύτερη κατανομή στον πλανήτη (καλύπτει το 32% της γήινης επιφάνειας) [E1].

Ένα δάσος ανάλογα με την ανθρώπινη παρέμβαση που έχει υποστεί μπορεί να διακριθεί σε παρθένο, φυσικό και τεχνητό δάσος.

- **Παρθένο** είναι το δάσος που δημιουργείται και αναπτύσσεται χωρίς καμία ανθρώπινη επέμβαση. Εξελίσσεται σύμφωνα με τους νόμους της φύσης, κάτω από τις επιδράσεις του βιοτικού και αβιοτικού περιβάλλοντος.

- **Φυσικό δάσος** είναι αυτό που κάποτε ήταν παρθένο αλλά ο άνθρωπος το χρησιμοποίησε για να καλύψει τις ανάγκες του.
- **Τεχνητό** είναι το δάσος που δημιουργείται με την επέμβαση του ανθρώπου μέσω αναδάσωσης σε γυμνό έδαφος ή σε εκτάσεις που προϋπήρχε δάσος αλλά καταστράφηκε για διάφορους λόγους και δεν μπόρεσε να αναγεννηθεί. Κύριος σκοπός της δημιουργίας ενός τεχνητού δάσους είναι η αντιπλημμυρική προστασία, η σταθεροποίηση του εδάφους, η αποκατάσταση του περιβάλλοντος και η ισορροπία αυτού. [H1]

1.2. Η ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΔΑΣΟΥΣ

Οι κυριότερες λειτουργίες και τα κυριότερα οφέλη που προκύπτουν από το δάσος παρατίθενται στη συνέχεια. Είναι οι λόγοι μέσα από τους οποίους γίνεται αντιληπτή, η χρησιμότητα του δάσους.

- Τα δασικά οικοσυστήματα αποτελούν βασικό παράγοντα διατήρησης της ζωής. Η προσφορά του δάσους είναι πολύπλευρη και συγκεντρώνεται στις λειτουργίες του που ακολουθούν:
- Το δάσος παράγει το απαραίτητο για την ύπαρξη ζωής οξυγόνο και παράλληλα δεσμεύει το επικίνδυνο για τη ζωή διοξείδιο του άνθρακα.
- Το δάσος είναι ένας ανανεώσιμος φυσικός πόρος με τεράστια οικονομική σημασία. Το ξύλο αποτελεί σήμερα την πρώτη ύλη για πολλά βιομηχανικά χημικά προϊόντα και από αυτό παράγεται επίσης τεχνητό μετάξι. Τα εκχυλίσματα του ξύλου, του φλοιού και του φυλλώματος αποτελούν βάση για το 40% περίπου των φαρμάκων.
- Το δάσος μειώνει την ένταση του φωτός και επιδρά στη σύνθεσή του, δημιουργώντας ένα ιδιαίτερο φωτοκλίμα
- Το φύλλωμα του δάσους απορροφά περισσότερο την ερυθρά και λιγότερο την πράσινη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα το φως στο δάσος να είναι πλουσιότερο σε πράσινη ακτινοβολία κι έτσι πιο ευχάριστο και ξεκούραστο, με ηρεμιστική δράση. Έτσι δημιουργούνται υγιεινές συνθήκες εργασίας και διαβίωσης.
- Το δάσος αμβλύνει τις ακραίες θερμοκρασίες: μειώνει τις μεγάλες, αυξάνει τις μικρές και παρεμποδίζει το σχηματισμό δροσιάς και πάχνης.
- Το δάσος μειώνει την ένταση του ανέμου.
- Το δάσος μειώνει τους θορύβους.
- Το δάσος αυξάνει τις βροχές, μετατρέπει σε βροχή (βροχοομίχλη) την υγρασία του αέρα και υγρασιάζει την ομίχλη.
- Το δάσος συγκρατεί το νερό της βροχής και δεν το αφήνει να πέφτει με δύναμη στο έδαφος και να το διαβρώνει. Το φύλλωμα μπορεί να συγκρατήσει μέχρι και 3 χιλιοστά ή μέχρι και το 50% της βροχής ενώ ένα πολύ μικρό μέρος απορρέει επιφανειακά (περίπου 10-20%) αποτρέποντας έτσι το σχηματισμό πλημμύρων.
- Το δάσος ενισχύει τα υπόγεια νερά.
- Το δάσος βελτιώνει την ποιότητα του νερού, ενεργεί σαν μικροβιολογικό χημικό και φυσικό φίλτρο του νερού.

- Το δάσος συγκρατεί το έδαφος και εμποδίζει τη διάβρωση.
- Το δάσος εμποδίζει την εξάτμιση του εδάφους και αυξάνει την υγρασία του.
- Το δάσος εξασφαλίζει κατάλληλες συνθήκες για την προστασία, διατροφή και διατήρηση πολλών ζωικών οργανισμών.
- Το δάσος παράγει σημαντικές ποσότητες βιομάζας, μας προσφέρει διάφορα δασικά προϊόντα και δεσμεύει ενέργεια.
- Το δάσος δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες διατήρησης διαφόρων φυτικών ειδών.
- Το δάσος προσφέρει ευκαιρίες απασχόλησης, δημιουργίας, άθλησης, ψυχαγωγίας.
- Το δάσος βοηθά στη διατήρηση της βιολογικής ισορροπίας στη φύση.
- Το δάσος συμβάλλει στην οικονομική, κοινωνική και πολιτιστική ανάπτυξη. [H2]
-

Όλοι αυτοί οι παράγοντες κάνουν τα δάση να μη αποτελούν μόνο εθνική ιδιοκτησία ορισμένων χωρών, αλλά να έχουν παγκόσμια σημασία. Ιδιαίτερος δε τεράστια δάση όπως το τροπικό δάσος του Αμαζονίου-ο πνεύμονας του πλανήτη όπως έχει χαρακτηριστεί, είναι ζωτικής σημασίας για την οικολογική και κλιματική ισορροπία ολόκληρης της γης.

Κι όμως, αυτός ο πλούτος ολόκληρης της ανθρωπότητας βρίσκεται σε κίνδυνο. Γιατί τα δάση γενικά, αποτελούν ένα ευαίσθητο σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία και λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα. Κάθε σημαντικής έκτασης παρέμβαση μπορεί να ανατρέψει την ισορροπία και να προκαλέσει τεράστια καταστροφή. Θα πρέπει κάποτε να γίνει απολύτως σεβαστή η πολυτιμότητα του δάσους για την ζωή ως ένα απαραίτητο φυσικό αγαθό με πολύπλευρη σημασία.

1.3. ΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΔΑΣΗ

Η Ελλάδα βρίσκεται στο νοτιοανατολικό μέρος της Ευρώπης, μεταξύ του 34ου και 42ου παραλλήλου και ταυτόχρονα στα παράλια της Μεσογείου θαλάσσης που της δίνει και ένα χαρακτηριστικό στο κλίμα της, το λεγόμενο μεσογειακό κλίμα. Η Ελλάδα είναι χώρα ορεινή με πολλά νησιά, χαρακτηρίζεται δηλαδή από έντονο ανάγλυφο. [E4]

Περιοχές με πολλά δάση είναι η Μακεδονία, η Θράκη, οι ορεινές περιοχές της Κρήτης, της Πελοποννήσου και της Κεντρικής Στερεάς Ελλάδας καθώς και η βόρεια Εύβοια.

Η ελληνική χλωρίδα εξαιτίας των γεωιστορικών και οικολογικών αιτιών, είναι κατά πολύ πλουσιότερη από εκείνη της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης. Η ποικιλία των ελληνικών δασών είναι μοναδική και δύσκολα συναντάται σε άλλες χώρες με παρόμοια έκταση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η Ελλάδα είναι τέταρτη χώρα σε δασικό πλούτο στην Ευρώπη. Βόρεια της Ελλάδας υπάρχουν εύκρατα δάση, από εκείνα που είναι κοινά της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, ενώ στα νότια υπάρχουν μεμονωμένες συστάδες από τροπικά δέντρα.

Αυτή η ποικιλομορφία συστημάτων οφείλεται στο έντονο ανάγλυφο, στη γεωγραφική θέση της χώρας ανάμεσα σε τρεις ηπείρους, και στο γεγονός ότι στη διάρκεια των τελευταίων παγετώνων η Ελλάδα δεν είχε καλυφθεί από πάγους.

Έτσι, αποτέλεσε «καταφύγιο» για πολλά βορειοευρωπαϊκά είδη δέντρων, των οποίων η ζώνη εξάπλωσης μεταφέρθηκε εδώ, όπου διασταυρώθηκαν με τα ντόπια είδη και προσαρμόστηκαν στις ιδιαίτερες κλιματικές συνθήκες.

Τα Ελληνικά δάση είναι φυσικά, ενώ τα Ευρωπαϊκά δάση είναι φυτείες και είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η Ελλάδα βρίσκεται τέταρτη σε δασικό πλούτο σε σχέση με άλλες χώρες της Ευρώπης. Τα περισσότερα ελληνικά δάση χαρακτηρίζονται ως μεσογειακά: πρόκειται για οικοσυστήματα που είναι προσαρμοσμένα σε ξηρά, ζεστά καλοκαίρια και σε ήπιους και μέτρια βροχερούς χειμώνες. [E5]

1.4. ΖΩΝΕΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ

Παρακάτω γίνεται μια διάκριση-ταξινόμηση, ανάμεσα στις διάφορες ζώνες βλάστησης που συναντώνται στην Ελλάδα, που στηρίζεται κυρίως στις συνθήκες του κλίματος και του εδάφους, αλλά και το υψόμετρο που συναντώνται αυτές :

- **Βλάστηση των μεσογειακών περιοχών :** Μεσογειακά δάση κωνοφόρων, είναι χαρακτηριστικά συστήματα στις παράλιες ζώνες της χώρας, όπου κατά περίπτωση κυριαρχεί ένα μόνο είδος κωνοφόρου. Τα πιο κοινά είναι τα δάση με χαλέπιο πεύκη (*Pinus halepensis*), που εμφανίζονται κυρίως σε ασβεστολιθικά αλλά και αμμώδη εδάφη μέχρι το υψόμετρο των 1200m. Σε κάποιες περιοχές τη θέση της χαλεπίου πεύκης παίρνει ένα άλλο είδος η τραχεία πεύκη ή θασίτικο πεύκο (*Pinus brutia*), είδος που παρουσιάζει ανθεκτικότητα τόσο στους ανέμους και τη ξηρασία, όσο και στο ψύχος. Ο υπόροφος που σχηματίζεται στα δάση αυτών των δύο κωνοφόρων, ανάλογα με τη περιοχή εμφάνισης τους, κυριαρχείται από είδη των μακί και των φρύγανων. Τα δάση κουκουναριάς (*Pinus pinea*) απαντώνται κυρίως σε αργιλοαμμώδη εδάφη και η έκτασή τους είναι εξαιρετικά περιορισμένη στη χώρα μας. Σε ακόμη μικρότερη έκταση παρουσιάζονται τα δάση κυπαρισσιού (*Cupressus sempervirens*).
- **Μικτά φυλλοβόλα δάση :** Αποτελούν φυτικές διαπλάσεις όπου κυριαρχούν είδη βελανιδιάς (είδη *Quercus*). Τα δάση με τη πλατύφυλλη βελανιδιά (*Quercus conferta*) είναι τα πιο εκτεταμένα. Στη συμπαγή και συνεχή τους μορφή απαντώνται στη βόρειο Ελλάδα, όπου επικρατούν σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ στη νότιο Ελλάδα σχηματίζουν αραιές συστάδες. Τα δάση με χνοώδη δρυ (*Quercus pubescens*) απαντώνται αμιγή μόνο στις ξηρές περιοχές και ανάμικτα με τη πλατύφυλλο στις υπόλοιπες. Η χνοώδης και η ήμερη βελανιδιά (*Quercus macrocarpa*) απαντώνται εκτός από την ηπειρωτική Ελλάδα και στα νησιά. Κύρια προσαρμογή των δασών αυτών είναι η φυλλόπτωση το φθινόπωρο σαν μέσο εξοικονόμησης ενέργειας και προστασίας στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.
- **Ορεινά δάση κωνοφόρων :** Πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και συχνές χιονοπτώσεις χαρακτηρίζουν τα ψηλά σημεία των ελληνικών βουνών. Σε υψόμετρα πάνω από τα 800 m επικρατούν είδη κωνοφόρων που αντέχουν στο ψύχος όπως η μαύρη πεύκη (*Pinus nigra*), η κεφαλληνιακή ελάτη (*Abies cephalonica*), η δασική

πεύκη (*Pinus sylvestris*), το ρόμπολο (*Pinus leucodermis*), και η υβριδογενής ελάτη (*Abies borisii-regis*).

- **Ηπειρωτικές κεντροευρωπαϊκές δενδρώδεις διαπλάσεις :** Παρουσιάζονται σε περιοχές που η θερμοκρασία το χειμώνα πέφτει κάτω από το όριο του παγετού. Οι βροχοπτώσεις κατανέμονται σχετικά ομοιόμορφα σε όλη τη διάρκεια του χρόνου και κυμαίνονται από 600 μέχρι 1500 mm. Αποτελούν τα πλουσιότερα αποθέματα ξύλου της χώρας. Διακρίνονται δύο κύριες ζώνες :
 - i. Κυριαρχία της πλατύφυλλης βελανιδιάς και κυριαρχία της ευθύφυλλης βελανιδιάς (*Quercus cerris*). Στα δάση αυτά είναι έντονη και η παρουσία του γάβρου (είδη *Carpinus*) και συχνά ονομάζονται δάση βελανιδιάς-γάβρου. Στην ίδια ζώνη απαντά και η καστανιά (*Castanea sativa*) που φύεται στις ορεινές περιοχές της χώρας.
 - ii. Τα αμιγή δάση δασικής οξιάς (*Fagus sylvatica*) πάνω από τα 700 και μέχρι τα 1700 m και ανατολικής οξιά (*Fagus orientalis*). Τα δάση αυτά έχουν πολύ φτωχό υπόροφο.
- **Υποαλπικά και αλπικά συστήματα :** Στις κορυφές των βουνών και σε υψόμετρα πάνω από 1700 έως 2900 m απαντώνται φυτά και ζώα που συνθέτουν τα ελληνικά αλπικά συστήματα. Η θερμοκρασία στις περιοχές αυτές δεν ξεπερνά τους 0°C από τον Οκτώβριο μέχρι τον Μάιο και καλύπτονται από χιόνι το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου. Τα δέντρα αναπτύσσονται μεμονωμένα μέχρι κάποιο ύψος και ψηλότερα δίνουν τη θέση τους σε θάμνους και ποώδη φυτά που σχηματίζουν τα αλπικά λιβάδια. Οι συνηθέστεροι θάμνοι είναι η ξεραγκαθιά (*Berberis cretica*), οι τετραγκαθιές (είδη *Astragalus*), ο κοινός αγριόκεδρος (*Juniperus communis*) και η σκλήθρα (*Alnus viridis*). Στα αλπικά λιβάδια που είναι πανέμορφα την εποχή της ανθοφορίας τους συνήθως απαντώνται διάφορα είδη αγριολούλουδων καθώς και είδη αγρωστωδών. [H3]
- **Υποτροπικά συστήματα :** Υποτροπική βλάστηση στη χώρα μας παρουσιάζεται κατά θέσεις μόνο στη Κρήτη και συγκεκριμένα στο περίφημο φοινικόδασος του Βάι με το φοίνικα του Θεόφραστου (*Phoenix theophrastii*), που είναι εύρωτο είδος και προστατευόμενο από την ελληνική νομοθεσία και τη σύμβαση της Βέρνης. Φοινικόδαση απαντώνται σε πολύ μικρότερη όμως έκταση και σε άλλες περιοχές της Κρήτης. [H3]

Μερικά χαρακτηριστικά των δασικών δέντρων στην Ελλάδα

- *Χαλέπιος πεύκη (Pinus halepensis) :* Είναι δένδρο που αντέχει στην ξηρασία και επιβιώνει σε δύσκολες συνθήκες. Είναι όμως εξαιρετικά εύφλεκτη. Η εξάπλωση του δάσους πεύκων γίνεται από το άνοιγμα του κουκουναριού με τη θερμότητα. Αν όμως έχουμε συχνές πυρκαγιές δεν προλαβαίνουν τα πεύκα να ωριμάσουν ώστε να δώσουν σπόρο και έτσι καταστρέφεται το δάσος. Γενικά είναι επιθυμητή η αναδόμηση του δάσους είναι επιθυμητή μετά από 60 χρόνια για ανανέωση του.
- *Μαύρο πεύκο (Pinus nigra):* Δένδρο όμοιο με τη χαλέπιο πεύκη που φτάνει σε ύψος 20-30 μέτρα Καίγεται και ξεραίνεται όρθιο.

- *Κοκκουναριά (Pinus pinea)*: Η κοκκουναριά είναι είδος κωνοφόρου. Στην Ελλάδα παραθαλάσσια δάση της βρίσκονται στην Ηλεία (Δάσος Στροφυλιάς), στην Σκιάθο και στο Σχοινιά. Το δάσος του Σχοινιά κινδυνεύει άμεσα λόγω της κατασκευής ολυμπιακών έργων (κωπηλατοδρομίου) στην περιοχή.
- *Έλατο (Abies sp.)*: Δένδρο που το συναντάμε σε μεγάλα υψόμετρα. Χρειάζεται υγρασία και δεν καίγεται εύκολα. Αν καούν όμως δεν ξαναβγαίνουν. Το Κεφαλλονίτικο έλατο βρίσκεται στην νότια Ελλάδα, είναι σπάνιο και μετά την πυρκαγιά παίρνει μελανό χρώμα.
- *Δρυς (βελανιδιά) (Quercus sp.)*: 14 περίπου είδη δρυός αυτοφύονται στην Ελλάδα. Είναι συνήθως φυλλοβόλο δένδρο με μικρά φύλλα. Φυτρώνει σε υψόμετρα από 200 έως και 1500 μ. Σε πολλά μέρη ανταγωνίζεται τις καλλιέργειες γι' αυτό και οι γεωργοί τις καταστρέφουν. Στις βελανιδιές ανήκει και το πουρνάρι.
- *Οξιά (Fagus sylvatica)*: Δένδρο φυλλοβόλο και ανθεκτικό με χαρακτηριστικό το πράσινο χρώμα.
- *Πλάτανος (Platanus orientalis)*: Δένδρο πλατύφυλλο που αναπτύσσεται κυρίως δίπλα στα ποτάμια [H3].

1.5. Διαταραχές που μπορούν να υποστούν τα δάση

Κάθε οικοσύστημα, με διάφορους μηχανισμούς ελέγχου που διαθέτει, μπορεί να ξεπεράσει ικανοποιητικά κάποιες απότομες μεταβολές οι οποίες προκαλούνται από ενδογενείς ή εξωγενείς παράγοντες, εφόσον οι μεταβολές αυτές δεν ξεπερνούν τα όρια "ευστάθειας" του οικοσυστήματος. Με τον όρο ευστάθεια εννοούμε την ικανότητα του συστήματος να επαναφέρει σε κατάσταση ισορροπίας τη δομή και τη λειτουργία του σε σχέση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Η διαταραχή μπορεί να θεωρηθεί ως "φυσικό γεγονός" κι αποτελεί αναπόσπαστο στοιχείο στην εξελικτική δυναμική που χαρακτηρίζει τα οικοσυστήματα, όταν η έκταση, η συχνότητα και η ένταση με τις οποίες εκδηλώνεται δεν ξεπερνά τα όρια της ευστάθειας του οικοσυστήματος.

Ένας συνδυασμός όμως αυξημένης έντασης και συχνότητας διαταραχής και το κυριότερο, ένας συνδυασμός διαταραχών, οδηγεί σε υποβάθμιση του οικοσυστήματος.

Για το δάσος, αιτία διαταραχών μπορεί να είναι η ξηρασία, οι ισχυροί άνεμοι, οι χιονοπτώσεις, τα παθογόνα έντομα και οι μικροοργανισμοί, η φωτιά, η βόσκηση, η ρύπανση και η κακή διαχείρισή του από τον άνθρωπο. Οι διαταραχές αυτές μπορεί να καταταγούν σε βιοτικές ή αβιοτικές, ενδογενείς ή εξωγενείς. Οι εξωγενείς προκαλούνται κυρίως από τον άνθρωπο και οδηγούν στην υποβάθμιση του οικοσυστήματος του δάσους. Έτσι, έχουμε:

Διαταραχές από ενδογενείς βιοτικούς παράγοντες

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται παθογόνοι μικροοργανισμοί και έντομα. Οι οργανισμοί αυτοί μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στα δέντρα, όταν επικρατούν δυσμενείς συνθήκες ή όταν αλλοιωθεί η δομή του οικοσυστήματος με την

προσθήκη ξενικών ειδών ή ακόμη χειρότερα με τη δημιουργία τεχνητών αμιγών δασών. Τα δάση της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, όπου το κλίμα είναι υγρότερο, προσβάλλονται από περισσότερες φυτοπαθολογικές ασθένειες συγκριτικά μ' αυτά της χώρας μας. Είναι βέβαιο ότι οι επιδημίες που προκαλούνται από μικροοργανισμούς εξαπλώνονται πολύ πιο γρήγορα από αυτές των εντόμων και είναι πολύ δύσκολη η καταπολέμησή τους.

Διαταραχές από εξωγενείς βιοτικούς παράγοντες

Ορισμένα ζώα, όπως τα αιγοπρόβατα και τα βοοειδή τα οποία ο άνθρωπος εκτρέφει, αποτελούν τον υπ' αριθμό ένα κίνδυνο για τα ελληνικά φυσικά οικοσυστήματα.

Τα ζώα αυτά βόσκουν στο δάσος και προκαλούν ζημιές στη υψηλή, βλάστηση, καταστρέφουν τη φυσική αναγέννηση, ποδοπατούν το έδαφος και υποβαθμίζουν τις φυσικές του ιδιότητες. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η μείωση της διαπερατότητας και της κάλυψης του εδάφους, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροής των νερών και την πρόκληση διάβρωσης. Τη μεγαλύτερη ζημιά προξενεί η βόσκηση των γιδιών χωρίς αυτό να σημαίνει ότι και άλλα φυτοφάγα δεν προξενούν ζημιές. Όταν μετά τη βόσκηση ακολουθήσει φωτιά, τότε το σύστημα οδηγείται σε κατάρρευση, γιατί είναι αδύνατη η αναγέννηση του.

Διαταραχές από εξωγενείς αβιοτικούς παράγοντες

Ο άνθρωπος πολλές φορές είτε με την κακή διαχείριση των δασών είτε από απροσεξία ή άγνοια επιφέρει την καταστροφή των δασικών οικοσυστημάτων.

Σαν κακή διαχείριση θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τη ληστρική υλοτομία, την απόρριψη σκουπιδιών, τις κακές κατασκευές έργων υποδομής, το διαμελισμό των δασικών εκτάσεων κ.ά. Μια από τις χειρότερες ανθρωπογενείς επιδράσεις στα δασικά οικοσυστήματα είναι η πρόκληση πυρκαγιάς. Τεράστιες δασικές εκτάσεις έχουν χαθεί εξαιτίας της. Τα τελευταία δέκα χρόνια οι πυρκαγιές των δασών στον τόπο μας έχουν εξελιχτεί σε πραγματική μάστιγα. Παρατηρήθηκαν πυρκαγιές όχι μόνο στη ζώνη της μεσογειακής βλάστησης, αλλά και στις ζώνες των ορεινών κωνοφόρων δασών σε δάση μαύρης και λευκόδερμης πεύκης (Πίνδος) όπως και στη ζώνη της οξιάς.

Οι πυρκαγιές βέβαια δεν θεωρούνται πάντα καταστροφικές. Καταστροφικές είναι οι επικόρυφες πυρκαγιές, γιατί καταστρέφουν όχι μόνο τα δέντρα αλλά και τους σπόρους τους με αποτέλεσμα η αναγέννηση του δάσους να είναι σχεδόν αδύνατη. Λιγότερο επικίνδυνη είναι η έρπουσα πυρκαγιά, η οποία όμως μετατρέπεται σε καταστροφική, όταν σε μικρό χρονικό διάστημα ακολουθήσει κι άλλη. Πολλοί επιστήμονες συμφωνούν σήμερα ότι τα φυτά εξαιτίας της επανειλημμένης δράσης της φωτιάς έχουν αναπτύξει τέτοιους μηχανισμούς προσαρμογής, ώστε να επιβιώνουν και το σύστημα να αναγεννάται. Βεβαίως αυτά ισχύουν μόνο για τα είδη της μεσογειακής βλάστησης και όχι για τα είδη άλλων ζωνών.

Το πουρνάρι, ο σχίνος, η κουμαριά, η αγριελιά κ.ά. σχηματίζουν νέους βλαστούς και φύλλα στη βάση του καμένου κορμού τους. Τα περισσότερα είδη των φρυγάνων και τα πεύκα μπορούν να αναγεννηθούν με το φύτρωμα των σπερμάτων τους, τα οποία είτε προστατεύθηκαν από τη φωτιά εξαιτίας του σκληρού τους

περιβλήματος είτε έμειναν στους κόνους, οι οποίοι άνοιξαν όταν θερμάνθηκαν στους 70 -80 βαθμούς Κελσίου.

Παρόλα αυτά είναι αποδεδειγμένο ότι ο συνδυασμός φωτιά - βόσκηση - φωτιά οδηγεί σε κατάρρευση του συστήματος και διάβρωση των εδαφών. Ιδιαίτερα αν ο κύκλος επανάληψης είναι μικρός (1-10 χρόνια).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την ευστάθεια του οικοσυστήματος είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση. Η όξινη βροχή, αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, βλάπτει τα κύτταρα των φύλλων, παρεμποδίζει τη φωτοσύνθεση και μειώνει την αντίσταση των δέντρων στα έντομα και τους ιούς. Επηρεάζει το έδαφος αρνητικά, γιατί δημιουργεί όξινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η αποικοδόμηση των οργανικών υλικών.

Τα ελληνικά δάση προσβάλλονται από την όξινη βροχή λιγότερο από τα δάση της κεντρικής Ευρώπης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και οι αέριοι ρύποι στην πατρίδα μας είναι λιγότεροι, αλλά κυρίως στο γεγονός ότι τα ασβεστολιθικά εδάφη που κυριαρχούν στη χώρα μας εξουδετερώνουν την όξινη βροχή [E2].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ

2.1. Τι είναι η φωτιά;

Η φωτιά είναι μια χημική αντίδραση. Είναι η οξείδωση, δηλαδή η αντίδραση του οξυγόνου από τον αέρα με ένα καύσιμο βασισμένο στον άνθρακα, όπως το ξύλο, για να παράγει κυρίως διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμό και θερμότητα. Η έναρξη μιας φωτιάς δεν είναι εύκολη και πολλοί παράγοντες πρέπει να είναι σωστοί, όπως μπορεί να πιστοποιήσει. Για να ανάψει μια φωτιά χρειάζεται μια πηγή ανάφλεξης, όπως ο σπινθήρας και ένα αναφλέξιμο υλικό.

Πρέπει έπειτα να διατηρηθεί αυτή η φλόγα για αρκετό χρόνο έτσι ώστε να θερμανθεί σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία και να αρχίσει να παράγει αέρια που είναι καύσιμα και παράγουν πιο πολύ θερμότητα και μια μεγαλύτερη φλόγα. Υπό τον όρο ότι το ξύλο έχει ζεσταθεί αρκετά η φωτιά θα είναι αυτό-στηριζόμενη και η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί με τη θέρμανση του υπόλοιπου ξύλου, το οποίο εκπέμπει περισσότερα αέρια κλπ. Όταν τα αέρια εξαντλούνται, το ξύλο μετατρέπεται σε ξυλάνθρακα που καίει τον υπόλοιπο άνθρακα σε μια αντίδραση στερεού-αερίου η οποία δίνει πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες (πάνω από 800 βαθμούς Κελσίου). Όταν έρθει αυτό το σημείο είναι πολύ πιο δύσκολο να τεθεί η φωτιά υπό έλεγχο με μικρά ποσά νερού επειδή με την επαφή με τον πυρακτωμένο ξυλάνθρακα το νερό θα εξατμιστεί αμέσως σπέρνοντας τον ξυλάνθρακα γύρω χωρίς να σβήσει την φωτιά [H4].

2.2 Θεμελιώδη στοιχεία της φωτιάς- Κύριοι παράγοντες ελέγχου μιας πυρκαγιάς

Συγκεντρώνοντας τα παραπάνω γενικά στοιχεία, προκύπτουν οι κύριοι παράγοντες ελέγχου μιας πυρκαγιάς, που είναι οι ακόλουθοι:

- **Καύσιμο**, δηλαδή κάποιο υλικό που να καίγεται όπως για παράδειγμα: ξύλο, χαρτί, πανί, αέριο ή σκόνη.
- **Οξυγόνο**, που μπορεί να βρίσκεται στον αέρα ή να απελευθερώνεται από κάποιο οξειδωτικό υλικό.
- **Πηγή θερμότητας** που θα θερμάνει το καύσιμο και θα το φέρει σε κατάσταση ανάφλεξης. Το καύσιμο φτάνει σε κατάσταση ανάφλεξης όταν αποκτήσει θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία αναφλέξεώς του (Flash Point), στην οποία έχουν παραχθεί από την επιφάνεια του αρκετοί εύφλεκτοι ατμοί, που μπορούν να αναφλεγούν με την παρουσία μιας πηγής ανάφλεξης, απαραίτητης για την έναρξη μόνο.

Αυτοί οι παράγοντες είναι γνωστοί στους πυροσβέστες ως τρίγωνο της πυρκαγιάς και απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 2.1. Το τρίγωνο της φωτιάς

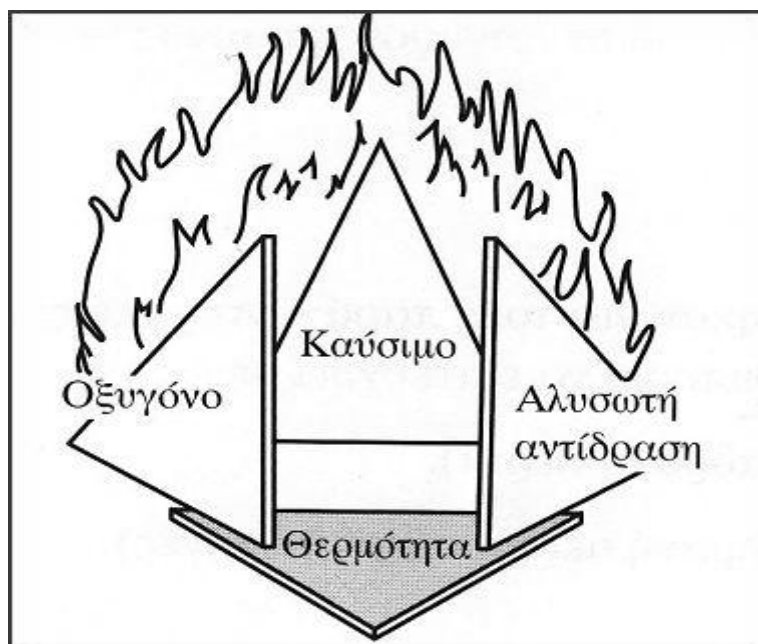
Η συνύπαρξη τους όμως δε σημαίνει ότι η φωτιά έχει ήδη ξεσπάσει αλλά απλώς ότι είναι πολύ πιθανή. Τα τρία αυτά στοιχεία μπορούν να διαφέρουν ή να αλλάξουν κάθε φορά, με αποτέλεσμα να αλλάξει και η συμπεριφορά της πυρκαγιάς [E3].

Αν κάποιος από αυτούς τους συντελεστές εξαληφθεί, η πυρκαγιά σβήνει. Οι μέθοδοι πυρόσβεσης εξαρτώνται, λοιπόν, από την απομάκρυνση ή το σταμάτημα της παροχής καυσίμου, τον αποκλεισμό του αέρα (οξυγόνου) ή την απομάκρυνση θερμότητας από τη φωτιά με ρυθμό μεγαλύτερο από όσο παράγεται.

Ένας τέταρτος παράγοντας έχει αναγνωριστεί επίσης σήμερα. Οι φωτιές από χημική άποψη βασίζονται σε αλυσωτές αντιδράσεις με ενδιάμεσες τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται και καταναλώνονται συνεχώς. Αν οι ελεύθερες ρίζες απομακρυνθούν ή εμποδιστούν να συνεχίσουν την αλυσωτή αντίδραση, η φωτιά σβήνει. Έτσι, το τρίγωνο της πυρκαγιάς γίνεται πυραμίδα και περιλαμβάνει επιπλέον τον παράγοντα:

- **Συντήρηση της αλυσωτής αντίδρασης με ελεύθερες ρίζες.**

Τα παραπάνω στοιχεία συγκεντρωτικά απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα :



Εικόνα 2.2. Η πυραμίδα της πυρκαγιάς

2.3 Μετάδοση της θερμότητας σε δασικές πυρκαγιές

Η θερμότητα της φλόγας μεταδίδεται στη γύρω καύσιμη ύλη και την προθερμαίνει μέχρι να φθάσει και αυτή σε θερμοκρασία ανάφλεξης. Έτσι η φλόγα προχωρά σε νέα θέση και η πυρκαγιά εξαπλώνεται. Η μετάδοση της θερμότητας γίνεται και με τους τρεις γνωστούς τρόπους δηλαδή:

- **με επαφή**, από ένα σημείο της καύσιμης ύλης σε ένα άλλο χάρη στην αγωγιμότητα αυτής στη θερμότητα.
- **με επαγωγή**, δηλαδή με μεταφορά και διάχυση των θερμών αερίων της καύσης και
- **με ακτινοβολία** που προέρχεται από τη φλόγα.

Από τους τρεις αυτούς τρόπους η επαφή έχει πολύ μικρό ρόλο στην εξάπλωση της πυρκαγιάς λόγω της μικρής αγωγιμότητας της καύσιμης ύλης. Η μεταφορά θερμότητας με επαγωγή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική όπως μπορεί να πιστοποιήσει εύκολα κανείς εάν περάσει το χέρι του επάνω από μία φλόγα κεριού. Η συνεισφορά της επαγωγής στη συνολική θερμότητα που προθερμαίνει την καύσιμη ύλη στις δασικές πυρκαγιές είναι εξαιρετικά μεταβλητή. Σε πυρκαγιές επιφανείας σε επίπεδες περιοχές χωρίς άνεμο το σύνολο των θερμών αερίων ανέρχεται προς τα επάνω και διαχέεται στην ατμόσφαιρα χωρίς να έρθει σε επαφή με την καύσιμη ύλη μπροστά από τη φλόγα. Όταν όμως καίγεται επιεδάφια καύσιμη ύλη κάτω από κόμες δένδρων, τότε οι κόμες δέχονται μεγάλες ποσότητες θερμότητας από την επαγωγή των θερμών αερίων. Η συνεισφορά της επαγωγής στη μεταφορά θερμότητας για την προθέρμανση της καύσιμης ύλης και την εξάπλωση της πυρκαγιάς αυξάνεται σημαντικά στο μέτωπο της πυρκαγιάς όταν φυσάει ισχυρός άνεμος που μεταφέρει τα θερμά αέρια μπροστά από τη φωτιά και γίνεται μεγαλύτερη όσο υψηλότερη είναι η καύσιμη ύλη. Η ύπαρξη μεγάλης κλίσης στο έδαφος αυξάνει αυτή τη συνεισφορά ακόμη περισσότερο.

Η ακτινοβολία που προέρχεται από τη φλόγα είναι ο σημαντικότερος τρόπος μεταφοράς θερμότητας και παίζει πάντοτε σημαντικό ρόλο στην εξάπλωση της πυρκαγιάς. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της απόστασης από την πηγή. Π.χ. εάν η προσπίπτουσα ακτινοβολία στην καύσιμη ύλη σε απόσταση 20 μέτρων από τη φλόγα έχει ένταση A τότε εάν η φλόγα πλησιάσει στα 10 μέτρα η ένταση της ακτινοβολίας θα είναι τετραπλάσια. Η αρχή αυτή έχει μεγάλη σημασία για την κατανόηση της σημαντικότητας αύξησης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην καύσιμη ύλη όταν μειώνεται η απόσταση της φλόγας από αυτήν, είτε λόγω της κλίσης του εδάφους είτε λόγω της κλίσης της φλόγας με την επίδραση του ανέμου. Το ίδιο βέβαια συμβαίνει και με τη θερμότητα που δέχονται οι δασοπυροσβέστες όταν τους πλησιάζει η φλόγα [H5].

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις δασικές πυρκαγιές.

Ενώ είναι αλήθεια ότι οι αρχές της καύσης εφαρμόζονται σε όλες τις φωτιές είναι επίσης αλήθεια ότι αυτές διαφέρουν αρκετά στην συμπεριφορά και στα χαρακτηριστικά της καύσης. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που καθορίζουν μια φωτιά μόλις ανάψει, πώς θα κάψει. Στην περίπτωση των δασικών πυρκαγιών μιλάμε για 7 συνθήκες που μπορούν να επηρεάσουν την συμπεριφορά μιας φωτιάς και οι οποίες ομαδοποιούνται σε 3 βασικές: στην καύσιμη ύλη, στον καιρό και στις τοπογραφικές συνθήκες.

2.4.1 Καύσιμη ύλη

Το δάσος στο σύνολό του αποτελεί καύσιμη ύλη. Κάθε δέντρο, κλαδί, φύλλο, πόα και γράστης είναι υλικά αναφλέξιμα. Παρόλα αυτά αυτό εξαρτάται από την εποχή, γιατί με αυτήν ποικίλουν οι συνθήκες καύσης και η σύνθεση της καύσιμης ύλης, άρα ο βαθμός αναφλεξιμότητας διαφέρει τοπικά και χρονικά. Έτσι η συμπεριφορά μιας δασικής πυρκαγιάς εξαρτάται από τον τύπο του καυσίμου και τις συνθήκες καύσης αυτού. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο πιο ομοιόμορφη και συνεχόμενη κατανομή της καύσιμης ύλης υπάρχει, τόσο μεγαλύτερη και γρηγορότερη ανάφλεξη και πλήρη καύση αναμένεται, ενώ αντίθετα όσο πιο πολλά διάκενα βλάστησης υπάρχουν τόσο περισσότερες είναι οι αλλαγές στην ταχύτητα εξάπλωσης και στην διάδοση μιας πυρκαγιάς.

Τύποι Καύσιμης Ύλης

Οι τύποι της καύσιμης ύλης στα ελληνικά δάση παίζουν σημαντικό ρόλο γιατί κατά κύριο λόγο καθορίζουν τον τύπο συμπεριφοράς μιας δασικής πυρκαγιάς. Η καύσιμη ύλη διακρίνεται σε τρεις ομάδες :

- στο αναφλέξιμο καύσιμο υλικό
- στο βαρύ καύσιμο υλικό
- στο πράσινο καύσιμο υλικό

Αναφλέξιμο καύσιμο υλικό :Η αναφλέξιμη καύσιμη ύλη συναντάται στον υπόροφο των δασών μας. Η σύνθεσή της συνίσταται από βελόνες πεύκης, φύλλα, φλοιό απφλοιώσης, ξηρούς κλάδους, ξερά πρέμνα κτλ. Τυπικά δάση στον ελλαδικό χώρο με αυτό το είδος της καύσιμης ύλης είναι τα αείφυλλα, τα πλατύφυλλα και τα διφυή δάση με ανόροφο από πεύκα (χαλέπιο, τραχεία, μαύρη) και υπόροφο με αείφυλλα πλατύφυλλα. Αυτό το υλικό αναφλέγεται αμέσως γιατί περιέχει ρητίνη και είναι ξερό όλο το καλοκαίρι. Η κρίσιμη αυτή ύλη μετά την ανάφλεξή της εξαπλώνεται ταχύτατα και μεταδίδει τη θερμότητά της στη βαριά και στην πράσινη καύσιμη ύλη που με τη σειρά της αναφλέγεται. Όταν οι φωτιές καίνε τον υπόροφο τότε συνήθως ελέγχονται αλλά όταν μεταπηδήσουν στην κοσμοστέγη τους δάσους τότε η ταχύτητά τους και η εξάπλωσή τους είναι μεγάλη. Το ίδιο αναφλέξιμο υλικό το συναντάμε σε δάση Δρυός-Πεύκης, Καστανιάς-Ερυθρελάτης-Οξυάς.

Βαρύ καύσιμο υλικό :Η ύλη αυτή καίει αργά και το κάψιμό της διαρκεί πολύ χρόνο. Η σύνθεσή της συνίσταται από κατακείμενους κορμούς, χοντρά κλαδιά, πρέμνα, ανεμορρίματα ή ακόμα και από βαριά υπολείμματα υλοτομιών. Αυτό το υλικό

συνήθως παραμένει υγρό και σπάνια αναφλέγεται μόνο του, αλλά χρειάζεται και αναφλέξιμη καύσιμη ύλη για να καεί. Μόλις το υλικό αυτό αναφλεγεί συνεχίζει να καίει για μέρες και είναι δύσκολο να σβηστεί. Όταν η φωτιά αυτή συνεχίζει να καίει για πολύ χρόνο οι καιόμενοι κορμοί σπάνε και πέφτουν στο έδαφος ακόμα και όταν σβηστούν.

Πράσινο καύσιμο υλικό: Αυτές οι συνθέσεις της καύσιμης ύλης συνίστανται από ζωντανό πράσινο υλικό δέντρων, κλαδιών, θάμνων, γραστέων κ.τ.λ. και καίγεται μόνο όταν ξεραθεί ή στεγνώσει γρήγορα και όταν έλθει σε επαφή με φλόγες άλλου καιόμενου υλικού. Εν τούτοις οι πράσινες βελόνες του πεύκου καίγονται γρήγορα γιατί περιέχουν ρητίνη.

Η Συνθήκη Καύσης του Καύσιμου Υλικού.

Η συνθήκη καύσης ενός δασικού υλικού αναφέρεται στην περιεχόμενη υγρασία του, η οποία καθορίζεται από τις καιρικές συνθήκες. Φυσικό ξερό ξύλο με ποσοστό υγρασίας μικρότερο του 13% καίγεται γρηγορότερα από ένα υγρό ξύλο. Η αναφλέξιμη καύσιμη ύλη χάνει την υγρασία της γρηγορότερα από την βαριά καύσιμη ύλη. Η πράσινη καύσιμη ύλη έχει υψηλότερο περιεχόμενο υγρασίας την άνοιξη και το καλοκαίρι (αυξητική περίοδος) από ότι το φθινόπωρο και τον χειμώνα. Είναι σημαντικό οι συνθήκες καύσης της καύσιμης ύλης να είναι γνωστές σε μια φωτιά γιατί αυτές καθορίζουν την συμπεριφορά της.

2.4.2. Καιρός

Οι καιρικές συνθήκες που αφορούν τις δασικές πυρκαγιές είναι αυτές που επηρεάζουν την περιεχόμενη υγρασία της καύσιμης ύλης. Οι συνθήκες αυτές είναι :

- τα κατακρημνίσματα
- η σχετική υγρασία
- η θερμοκρασία
- οι άνεμοι.

Κατακρημνίσματα

Τα κατακρημνίσματα (βροχή, χιόνι) ή η απουσία αυτών επηρεάζουν την περιεχόμενη υγρασία της καύσιμης ύλης. Μια παρατεταμένη ξηρασία μειώνει πολύ την περιεχόμενη υγρασία αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο για φωτιά. Αντίθετα αποτελέσματα επιφέρει μια παρατεταμένη περίοδος βροχών. Επίσης αν βρέξει κατά την διάρκεια της πυρκαγιάς η φωτιά σβήνει.

Σχετική Υγρασία

Η σχετική υγρασία αναφέρεται στην ποσότητα της υγρασίας που περιέχεται στον αέρα. Μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και μάλιστα αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει αύξηση της σχετικής υγρασίας. Όσο η σχετική υγρασία είναι μεγάλη και διατηρείται κοντά στο σημείο κορεσμού τόσο η υγρασία της καύσιμης ύλης αυξάνεται. Έτσι ο υγρός αέρας δεν απορροφά υγρασία από την καύσιμη ύλη και ο κίνδυνος πυρκαγιάς είναι μειωμένος.

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία σχετίζεται με την σχετική υγρασία άμεσα. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της σχετικής υγρασίας. Για παράδειγμα η ομίχλη ή η πάχνη σχηματίζεται τις βραδινές κυρίως ώρες, όταν ο αέρας που έχει θερμανθεί την ημέρα από τον ήλιο ξαφνικά ψύχεται αυξάνοντας τη σχετική υγρασία μέχρι το σημείο κορεσμού. Συνεπώς η θερμοκρασία και άρα η σχετική υγρασία μπορούν να επηρεάσουν την δυναμική πορεία καύσης της καύσιμης ύλης και γενικότερα την ανάφλεξή της ή όχι.

Άνεμοι

Οι άνεμοι επηρεάζουν με διάφορους τρόπους την καύσιμη ύλη και την πορεία μιας πυρκαγιάς. Ανάλογα την ταχύτητά τους αφαιρούν από την καύσιμη ύλη υγρασία και όταν είναι ξεροί ευνοούν την ανάφλεξη γιατί τροφοδοτούν την καύσιμη ύλη με οξυγόνο. Οι άνεμοι μεγάλων ταχυτήτων μεταφέρουν καύτρες οι οποίες πολλές φορές υπερπηδούν ακόμα και την αντιπυρική ζώνη και δημιουργούν στα μετόπισθεν νέες εστίες. Ακόμα μια αιφνίδια αλλαγή της διεύθυνσης του ανέμου αλλάζει το μέτωπο της φωτιάς προκαλώντας προβλήματα στο πυροσβεστικό σώμα.

2.4.3 Τοπογραφική διαμόρφωση

Όσον αφορά την τοπογραφική διαμόρφωση εδώ αφορά κυρίως η κλίση του εδάφους γιατί επηρεάζει πολύ την συμπεριφορά της πυρκαγιάς. Η φωτιά καίει με μεγαλύτερη ένταση και ταχύτητα όταν κινείται στις πλαγιές ενός λόφου από κάτω προς τα πάνω, παρά προς τα κάτω, γιατί η φωτιά που καίει ανερχόμενη δημιουργεί ανοδικά θερμά ρεύματα και μεγάλες φλόγες. Η καύσιμη ύλη που βρίσκεται ψηλότερα στην πλαγιά θερμαίνεται γρήγορα και αναφλέγεται. Βέβαια όταν η φωτιά φτάσει στην κορυφή αμέσως μειώνεται η έντασή της και η ταχύτητά της για αυτό και συνηθισμένη τακτική της πυροσβεστικής είναι να τοποθετεί την αντιπυρική ζώνη λίγα μέτρα πίσω από την κορυφή του λόφου.

Επίσης όσο αυξάνεται το υψόμετρο αυξάνει η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και μεταβάλλεται η διαμόρφωση της βλάστησης. Τέλος, η έντονη διαμόρφωση του εδάφους (ράχες, στενά φαράγγια, κοιλάδες ανάμεσα σε κορυφογραμμές) μπορούν να δημιουργήσουν τοπικά αύξηση της ταχύτητας του ανέμου με συνέπεια την πρόκληση άκρως επικίνδυνης συμπεριφοράς φωτιάς [E5].

2.5. ΕΙΔΗ ΔΑΣΙΚΗΣ ΠΥΡΚΑΓΙΑΣ

Ανάλογα με τους παράγοντες από τους οποίους δημιουργήθηκε μια δασική πυρκαγιά και το τρόπο με τον οποίο εξελίσσεται αυτή, υπάρχουν διάφορα είδη δασικών πυρκαγιών. Στη πράξη ξεχωρίζουμε πέντε είδη : [E1][E2]

- i. Επιφανειακή ή έρπουσα πυρκαγιά**
- ii. Υπόγεια πυρκαγιά**
- iii. Επικόρυφη πυρκαγιά**
- iv. Σημειακή ή πυρκαγιά καύτρας**
- v. Πυρκαγιά αστραπών ή δέντρων**

2.5.1. Επιφανειακή ή έρπουσα πυρκαγιά

Πυρκαγιές αυτού του είδους, το οποίο είναι κοινό στη χώρα μας, συμβαίνουν στα αείφυλλα πλατύφυλλα και στα διφυή δάση Τραχείας και Χαλεπίου Πεύκης. Στα φυλλοβόλα δάση καστανιάς, δρυός και οξιάς, οι πυρκαγιές αυτές συμβαίνουν το φθινόπωρο ή το χειμώνα. Το είδος αυτό της πυρκαγιάς καίει πολύ γρήγορα και επηρεάζεται πού από τον αέρα. Υπό κανονικές συνθήκες η επιφανειακή πυρκαγιά ελέγχεται εύκολα. [E1]

2.5.2. Υπόγεια πυρκαγιά

Το είδος αυτό πυρκαγιάς εμφανίζεται κατά κανόνα υπόγεια και καίει συνήθως σηπόμενη οργανική ύλη όπως τύρφη, χούμο ή φύλλωμα. Οι πυρκαγιές αυτές εμφανίζονται σε βάθος 1 – 2 m και η ταχύτητα καύσης τους είναι μικρή, γιατί η καύσιμη ύλη τροφοδοτείται με ελάχιστο οξυγόνο του αέρα. Ωστόσο η ανακάλυψη τους γίνεται μετά από τη πάροδο των ημερών, όταν πλέον έχει εξαπλωθεί σε αρκετές εκατοντάδες μέτρα. Η καταπολέμηση αυτού του είδους πυρκαγιάς είναι αρκετά δύσκολη επειδή κάθε εστία πρέπει πρώτα να αποκαλυφθεί. Οι υπόγειες πυρκαγιές συμβαίνουν ως επί το πλείστον καλοκαίρι και τις αντιλαμβανόμαστε από τον έντονο καπνό και την έλλειψη φλόγας. Εύκολα μπορούν να μετατραπούν από υπόγεια σε επιφανειακή. [E1]

2.5.3. Επικόρυφη πυρκαγιά

Οι πυρκαγιές αυτές καίνε τη κόμη των δέντρων και των θάμνων. Συμβαίνουν στα αείφυλλα πλατύφυλλα και στα διφυή δάση Τραχείας, Χαλεπίου και μαύρης Πεύκης. Η ταχύτητα των πυρκαγιών στα κωνοφόρα μας δάση είναι εξαιρετικά μεγάλη, όταν συνδυάζεται κυρίως με τους ισχυρούς ανέμους του Αυγούστου.

Από τις επικόρυφες πυρκαγιές προέρχονται πολλές σημειακές πυρκαγιές και δημιουργούνται πολλές νέες εστίες. Οι πυρκαγιές αυτές είναι αρχικά έρπουσες και στη συνέχεια γίνονται μικτές (έρπουσες και επικόρυφες). [E1]

2.5.4. Σημειακή ή πυρκαγιά καύτρας

Σημειακή πυρκαγιά μπορεί να γίνει οποιοδήποτε είδος πυρκαγιάς. Ωστόσο τη χαρακτηρίζουμε σαν ξεχωριστό είδος πυρκαγιάς λόγω του τρόπου έναρξης της. Δημιουργείται από εκσφενδονιζόμενες καύτρες που με τη σειρά τους δημιουργούν νέες εστίες μέχρι και 300m μπροστά από το κυρίως μέτωπο της πυρκαγιάς. Οι καινούργιες αυτές εστίες καίνε αυτοτελώς και στη συνέχεια ενώνονται με το κυρίως μέτωπο της πυρκαγιάς. Είναι επικίνδυνες επειδή μπορούν να περικυκλώσουν τους δασοπυροσβέστες και επειδή εμφανίζονται στα μετόπισθεν υπερπηδώντας την αντιπυρική ζώνη. [E1]

2.5.5. Πυρκαγιά αστραπών

Οι πυρκαγιές αυτές εμφανίζονται πάνω σε μεμονωμένα δέντρα κατά τη διάρκεια μιας θύελλας και προέρχονται κυρίως από αστραπές. Συμβαίνουν επίσης από κάπνισμα μελισσών και κάπνισμα κουναβιού από κυνηγούς. Γενικά ελέγχονται γρήγορα χωρίς να προλάβουν να επεκταθούν.[E1]

2.6. Αίτια δασικών πυρκαγιών

Οι δασικές πυρκαγιές μπορούν να προκληθούν από εμπρησμούς με πρόθεση, από αμέλεια, από φυσικά αίτια και από άγνωστα αίτια. Πιο συγκεκριμένα :

□ Οι κακόβουλοι εμπρησμοί.

Όπως διαπιστώνεται από τα στοιχεία της βιβλιογραφίας, ένα σημαντικό αίτιο των δασικών πυρκαγιών είναι οι εμπρησμοί, με ποσοστό που φτάνει συνολικά το 29,3%. Το ποσοστό αυτό αποτελεί το πιο σοβαρό αίτιο των δασικών πυρκαγιών στην Ελλάδα, και μάλιστα δείχνει μια τάση αύξησης, η οποία είναι συνιστώσα πολλών παραγόντων και παραμέτρων που είναι άμεσα συνυφασμένες με την εποχή μας. Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται οι φωτιές που ανάβουν από κτηνοτρόφους, για την δημιουργία βοσκοτόπων αλλά και την αναγέννηση των παλαιότερων, προκαλώντας έτσι ερήμωση διαφόρων περιοχών. Επίσης εμπρηστικές απόπειρες πυρκαγιάς από διάφορους επιτήδειους οικοπεδοφάγους είναι πολύ συχνές, καθώς δυστυχώς ακόμα η Ελλάδα δεν έχει εθνικό κτηματολόγιο και έτσι είναι φυσικό τα όμορφα δάση να τυγχάνουν εκμετάλλευσης [E7].

□ Οι πυρκαγιές από αμέλεια.

Οι περισσότερες πυρκαγιές στα δάση προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και απ' αυτές, ίσως οι πιο πολλές, από αμέλεια. Όπως:

- Πέταμα αναμμένων τσιγάρων και σπύρτων
- Αναμμα απρόσεκτα και εγκατάλειψη εστιών φωτιάς μέσα ή κοντά σε δάση.
- Οι διάφορες γεωργικές δραστηριότητες όπως καθάρισμα χωραφιών (κάψιμο καλαμιών, χόρτων, κλπ.)
- Κάψιμο βοσκοτόπων
- Κάψιμο σκουπιδιών
- Σπινθήρες μηχανημάτων
- Οι δραστηριότητες κυνηγών κυρίως κατά τους θερινούς μήνες.

□ Πυρκαγιές από φυσικά αίτια

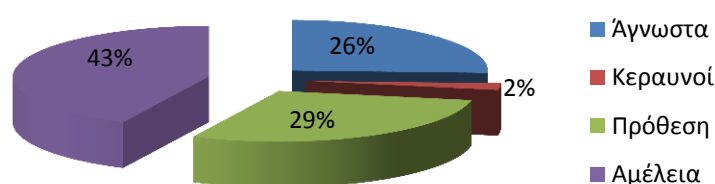
Το πιο βασικό φυσικό αίτιο πυρκαγιάς είναι οι κεραυνοί. Γενικά είναι παραδεκτό πως η πτώση κεραυνού μπορεί να προκαλέσει φωτιά σε πτητικές ουσίες και λεπτά τεμαχίδια μεγαλύτερα των 3 mm από ξύλο και φλοιό βελονών, με αποτέλεσμα το άναμμα φωτιάς στην κόμη ή τον φυλλοτάπητα.

Στην Ελλάδα, το 2,2% των πυρκαγιών προκαλούνται από κεραυνούς, ενώ στις πάνω από 1000 στρέμματα πυρκαγιές, οι κεραυνοί αποτελούν το 0,89% μόνο των αιτίων. Συνολικά τα φυσικά αίτια αποτελούν το 12,7% των αιτίων πυρκαγιών στη χώρα μας. Οι κεραυνοί, σε συνδυασμό με την αυτανάφλεξη, είναι τα κύρια μέσα με τα οποία η φύση προκαλεί καύση των δασικών εκτάσεων της. Σε κανονικές συνθήκες, τα μεσογειακά δάση καίγονται από κεραυνό κάθε 100 με 150 χρόνια. Αυτή η περιοδική τους καύση είναι ουσιαστικά μια φυσική μέθοδος αναγέννησης του δάσους [E2,E8].

□ Πυρκαγιές από άγνωστα αίτια

Υπάρχει ένα ποσοστό πυρκαγιών (25,7%), των οποίων τα αίτια σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα και που δεν μπορούν να εξηγηθούν λογικά, ή δεν μπορούν να αποδοθούν σε κάποιο γνωστό αίτιο [E2].

ΑΙΤΙΑ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ



Εικόνα 2.3. Αίτια δασικών πυρκαγιών στη χώρα μας [E2]

2.7. Συνέπειες δασικών πυρκαγιών

Άμεσες Συνέπειες

Είναι εκείνες που προκαλούνται από τη μερική ή ολική καταστροφή του ξυλώδους κεφαλαίου ή της βλάστησης των βοσκοτόπων. Εδώ θα πρέπει να καταταγούν και οι ζημιές από την απώλεια ρητίνης από τα ρητινευμένα δάση και κάθε άλλου δασικού προϊόντος, η καταστροφή της μικροχλωρίδας και μικροπανίδας της περιοχής που σε ορισμένες περιοχές συμβαίνει ακόμα και σε μεγάλα βάθη κάτω από το έδαφος, καθώς και οι καταστροφές που προκαλούνται στα μη νεκρωθέντα φυτά από μύκητες ή έντομα λόγω της μειωμένης ζωτικότητας των προσβληθέντων από την πυρκαγιά φυτών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται η ρύπανση, από τον καπνό που εκλύεται από τις πυρκαγιές των δασών και οι ζημιές που προκαλούνται σε γεωργικές καλλιέργειες, ποιμνιστάσια, από την απώλεια του ζωικού κεφαλαίου ή των κυψελών, σε κατοικίες, σε βιομηχανικές και βιοτεχνικές εγκαταστάσεις, σε μονάδες των Ενόπλων Δυνάμεων κτλ από τη μετάδοση σ' αυτές των πυρκαγιών. Εκτός όμως από τα παραπάνω στις πυρκαγιές των δασών μπορεί να έχουμε κάψιμο και τέλεια καταστροφή νεοφυτειών και ανώριμων συστάδων, που είμαστε υποχρεωμένοι να υλοτομήσουμε έστω και αν δεν παίρνουμε χρήσιμο υλικό ή και υποτιμημένο, ενώ στη συνέχεια είμαστε υποχρεωμένοι να το ξαναφυτέψουμε. Οι πυρκαγιές μπορούν να δρουν άμεσα και κατά των ζώων, δηλαδή, μπορούν να νεκρώσουν μικρά και μεγάλα άγρια θηλαστικά ζώα, αλλά και μικρά πουλιά ή τις φωλιές με τα αυγά τους, οπότε γενικά θεωρούνται καταστρεπτικές για τα ζώα. Έχει

παρατηρηθεί ότι το πιο εύκολο θύμα σε πυρκαγιές δασών χαλεπίου πεύκης είναι οι βραδυκίνητες χελώνες. Επίσης είναι σκόπιμο να συμπληρωθεί ότι μετά από δασικές πυρκαγιές κυρίως χαλεπίου και τραχείας πεύκης και ενώ στο δάσος φαινομενικά δεν υπάρχουν φλοιοφάγα και ξυλοφάγα έντομα, ξαφνικά δημιουργείται μεγάλος πληθυσμός εντόμων που προσβάλλουν δευτερογενώς τα καμένα δέντρα. Τέλος, συχνότατα είναι τα φαινόμενα τραυματισμών και απωλειών ζώων πυροσβεστών και πολιτών λόγω της πυρκαγιάς, ή από τις ρίψεις των πυροσβεστικών αεροπλάνων [E9].

Έμμεσες συνέπειες

□ Οικολογικές

Ως επακόλουθο μιας δασικής πυρκαγιάς έχουμε την καταστροφή της φυτοκοινωνικής ένωσης «κλίμαξ», δηλαδή του τελικού σταδίου κατά το οποίο η βιοκοινότητα αυτοδιατηρείται και βρίσκεται σε άριστη εναρμόνιση με το βιότοπο. Συνήθως μετά από μια δασική πυρκαγιά έχουμε οπισθοδρόμηση και εγκατάσταση ειδών μικρότερης οικολογικής αξίας και η οικολογική διαδοχή μέχρι την εγκατάσταση μιας νέας φυτοκοινωνικής ένωσης «κλίμαξ», αν αυτό είναι δυνατόν να γίνει, απαιτεί πολύ χρόνο. Επίσης μετά από μια δασική πυρκαγιά έχουμε σαν επακόλουθο, την καταστροφή της ζωοκοινότητας. Αν η πυρκαγιά κατακαύσει μεγάλη έκταση, πολλά ζώα θανατώνονται και από αυτά που επιζούν πολλά πεθαίνουν εξαιτίας της καταστροφής των φωλεών τους, αδυναμίας εύρεσης τροφής κτλ.

□ Υδρολογικές

Λόγω καταστροφής του χούμου από μια δασική πυρκαγιά καταστρέφεται το πορώδες και η διαπερατότητα του εδάφους από το νερό γίνεται μικρή. Έτσι το περισσότερο νερό απορρέει επί του εδάφους, παρασύροντας αυτό και προκαλώντας καταστροφές στα χαμηλότερα μέρη με πλημμύρες, αποθέσεις φερτών υλικών κτλ.

□ Απώλεια θέσεων εργασίας

Μετά την καταστροφή του δάσους έχουμε απώλεια εργασίας τόσο των δασεργατών όσο και των ρητινοσυλλεκτών που εργάζονται σε αυτό. Οι πληθυσμοί αυτοί, συνήθως, δεν έχουν εναλλακτικές πηγές εσόδων πέραν από την εργασία τους, οπότε αναγκάζονται μετά από μια εκτεταμένη καταστροφή του δάσους από πυρκαγιά να καταφύγουν για εργασία στις πόλεις. Πρέπει να περάσουν πολλά χρόνια ώστε το δάσος να μπορέσει να ξαναδώσει προϊόντα.

□ Υπερβόσκηση

Από τη καταστροφή των βοσκότοπων εξαιτίας μιας πυρκαγιάς έχουμε την ανάγκη διατροφής των κοπαδιών με ζωοτροφές ή την μετακίνηση των κοπαδιών σε άλλη περιοχή, μέχρι να φυτρώσει καινούργια βλάστηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζημιών σε μεγαλύτερη έκταση και σε άλλη περιοχή λόγω του συνωστισμού πολλών κοπαδιών σε σχετικά μικρή περιοχή. Η κατάσταση αυτή οδηγεί συχνά στην υποβάθμιση και την καταστροφή του βοσκότοπου.

□ Καταστροφή αισθητικών, τουριστικών και πολιτιστικών αξιών των δασών

Η καταστροφή ενός δάσους από μια πυρκαγιά αφαιρεί από τον άνθρωπο της σημερινής βιομηχανικής κοινωνίας τη δυνατότητα της αναζωογόνησης που του δίνει η παραμονή του στη φύση

□ *Υγειονομικές*

Οι επιπτώσεις από την καταστροφή του δάσους στην υγεία του πληθυσμού είναι μεγάλες. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το δάσος φιλτράρει το μολυσμένο αέρα και επιπλέον παράγει το απαραίτητο για τον άνθρωπο οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια των δασικών πυρκαγιών, εκτός από την απώλεια των υγιεινών επιδράσεων που προαναφέρθηκαν, έχουμε και μόλυνση της ατμόσφαιρας από τους καπνούς με επιπτώσεις στην υγεία του πληθυσμού και ιδιαίτερα των ευαίσθητων ομάδων.

□ *Αύξηση του κοινωνικοοικονομικού κόστους*

Η τελευταία προκαλείται από την ανάγκη της πολιτείας να διαθέτει οικονομικούς πόρους για την καταστολή των πυρκαγιών και τη διατήρηση αξιόμαχων και εξοπλισμένων δυνάμεων καταστολής [E8].

2.8. Μέθοδοι πρόβλεψης των δασικών πυρκαγιών

Είναι δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών σε βραχυπρόθεσμη, μεσοπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη. Έτσι έχουμε:

• **Βραχυπρόθεσμη Πρόβλεψη**

Η βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη αποτελείται κύρια από την εξειδίκευση των γενικών μετεωρολογικών συνθηκών σε τοπικό επίπεδο (μικροκλίμακα) της περιοχής της πυρκαγιάς καθώς και της εκτίμησης της ταχύτητας και της έντασής της σε κάθε σημείο που αυτή είναι πιθανόν να επεκταθεί. Θα πρέπει επίσης να δίδει τα παραπάνω δεδομένα σύμφωνα με τις μετεωρολογικές συνθήκες που αναμένονται να επικρατήσουν στο τόπο της πυρκαγιάς.

Σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη αυτή κατέχει επίσης και η συμπεριφορά της δασικής ύλης και κυρίως η ευφλεκτικότητα της, δηλαδή η *ευκολία με την οποία ένα υλικό μπορεί να πάρει φωτιά είτε αυθόρμητα είτε με την έκθεσή του σε ορισμένες συνθήκες*. Ο τελευταίος αυτός όρος επειδή είναι πολύ γενικός και ποσοτικά μη-εκτιμήσιμος, μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους μεγέθη τα οποία είναι δυνατόν να μετρηθούν κατάλληλα πειραματικά.

Ο ορισμός της ευφλεκτικότητας που ισχύει ως και σήμερα δόθηκε το 1970 από τον Anderson H.E. Οι τρεις βασικές της συνιστώσες είναι:

- *Αναφλεξιμότητα (ignitability)*, η οποία φανερώνει την ευκολία με την οποία αναφλέγεται ένα υλικό.
- *Συντήρηση καύσης (αειφορία ή sustainability)*, η οποία είναι ένα μέτρο του πόσο καλά συνεχίζει να καίγεται το υλικό μετά την ανάφλεξη ή τη σταθερότητα του ρυθμού της καύσης και
- *Καυσιμότητα (combustibility)*, η οποία φανερώνει το ρυθμό της καύσης μετά την ανάφλεξη. [E3]

Αρκετά αργότερα, το 1994, προστέθηκε από τον Martin R.E μία επιπλέον σημαντική συνιστώσα στην έννοια της ευφλεκτικότητας:

- *κατανάλωση καυσίμου (consumability)*, η οποία φανερώνει το ποσό του υλικού που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης. [E4]

Μία μέθοδος προσδιορισμού της αναφλεξιμότητας είναι και η αυτοαναφλεξιμότητα. Η τελευταία εκφράζεται από την θερμοκρασία αυτανάφλεξης, δηλαδή την θερμοκρασία εκείνη στην οποία η καύσιμη ύλη αρχίζει να αναφλέγεται από μόνη της, χωρίς καμία προσαγωγή πηγής θερμότητας (π.χ. φλόγα ή σπινθήρα), παρά μόνο με την παρουσία οξυγόνου. Η μέτρηση της σχετικής θερμοκρασίας αυτανάφλεξης ορισμένων δασικών υλών, αποτελεί επί μέρους στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. [E5]

Η βραχυπρόθεσμη πρόβλεψη θα πρέπει να προσδιορίζει την εξέλιξη της πυρκαγιάς συναρτήσει του χρόνου τόσο εάν αυτή αφηθεί χωρίς αντιμετώπιση όσο και εάν πραγματοποιηθούν συγκεκριμένες ενέργειες π.χ. εάν καταπολεμηθεί η πυρκαγιά σε ένα μόνο τμήμα της περιμέτρου της.

Οι χρόνοι μέσα στους οποίους γίνεται αυτή είναι ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας και θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα μικρός διότι σε συνθήκες πραγματικού συμβάντος πυρκαγιάς η πίεση στην λήψη των αποφάσεων είναι τόσο ισχυρή ώστε απαντήσεις που δεν δίδονται σε σύντομο χρονικό διάστημα να μην λαμβάνονται συνήθως υπόψιν [E10].

- **Μεσοπρόθεσμη Πρόβλεψη**

Η μεσοπρόθεσμη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών αποδίδεται με τους δείκτες επικινδυνότητας εκδήλωσης και εξάπλωσης μιας πυρκαγιάς καθώς και το συγκερασμό τους σε ένα γενικό δείκτη ο οποίος θα αναφέρεται στη γενική επικινδυνότητα για ένα συγκεκριμένο τόπο και για ένα χρονικό διάστημα για το οποίο γίνεται η πρόβλεψη. Κύριο χαρακτηριστικό των δεικτών αυτών θα πρέπει να είναι η αξιοπιστία τους δηλαδή ο δείκτης θα πρέπει να αποτελεί έκφραση της πιθανότητας, για κάποιο ορισμένο επίπεδο σημαντικότητας, να έχουμε ένα συγκεκριμένο αριθμό πυρκαγιών στον υπό εξέταση χώρο ή μια πυρκαγιά η οποία εκδηλώθηκε να λάβει συγκεκριμένες διαστάσεις σε ένα σαφώς ορισμένο χρονικό διάστημα αν δεν αντιμετωπισθεί.

Η μεσοπρόθεσμη πρόβλεψη βοηθά στον ορισμό του επιπέδου επιφυλακής-ετοιμότητας στο οποίο πρέπει να τεθεί όλος ο μηχανισμός καταστολής και βοηθά στην μείωση των προκαλούμενων δαπανών διότι ανάλογα με την προβλεπόμενη επικινδυνότητα είναι και τα μέτρα καθώς και τα μέσα (επίγεια και εναέρια) που θα διατεθούν για το επόμενο χρονικό διάστημα.

Επειδή η εναέρια παρατήρηση είναι αρκετά ακριβή και η θέση σε αυξημένη ετοιμότητα των επίγειων δυνάμεων καταστολής μεταφράζεται και αυτή σε κόστος, η ύπαρξη αξιόπιστων δεικτών επικινδυνότητας μιας περιοχής καθίσταται πολύ σημαντική [E10]

- **Μακροπρόθεσμη Πρόβλεψη**

Η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη περιλαμβάνει την μακροχρόνια στατιστική καταγραφή και ανάλυση (για περισσότερα από δέκα έτη τουλάχιστον) όλων των εκδηλούμενων πυρκαγιών σε ένα γεωγραφικό χώρο, το είδος και την εξέλιξη της βλάστησης, την μελέτη των κλιματολογικών δεδομένων και του ανάγλυφου μιας περιοχής. Η καταγραφή αυτή θα πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις πυρκαγιές από

μηδενική βάση δηλαδή ακόμη και εκείνες που για οποιοδήποτε λόγο, δεν επεκτάθηκαν και έκαψαν πολύ μικρή έκταση.

Η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη αποδίδεται με διάφορους δείκτες και μπορεί να βοηθήσει τον μακροχρόνιο σχεδιασμό. Είναι πολύ σημαντική στον προσδιορισμό των αναγκών της τοποθέτησης των επίγειων και εναέριων δυνάμεων που θα πρέπει να απασχοληθούν σε ένα συγκεκριμένο γεωγραφικό χώρο και χρονικό διάστημα που αυτές είναι αναγκαίο να διατεθούν. Επίσης η ανάλυση των στοιχείων της μακροπρόθεσμης πρόβλεψης της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών βοηθά στην απόφαση για το είδος και τον αριθμό των απαιτούμενων εναέριων μέσων για την επιτήρηση των δασικών εκτάσεων και καταστολή τυχών εκδηλούμενης πυρκαγιάς [E10].

2.9. Αντιμετώπιση δασικών πυρκαγιών

2.9.1. Αντιμετώπιση με πρόληψη

- Άνοιγμα αντιπυρικών λωρίδων προστασίας

Οι αντιπυρικές ζώνες ή λωρίδες είναι περιοχές όπου φυσικά ή τεχνητά έχει αφαιρεθεί η βλάστηση με σκοπό τη διακοπή της συνέχειας της καύσιμης ύλης. Σε πολλές περιπτώσεις αντί της αφαίρεσης όλης της βλάστησης φυτεύεται η αντιπυρική ζώνη με είδη τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη φωτιά, όπως είναι η ακακία, οι λεύκες, η συκιά, οι ιτιές, η χαρουπιά, κ.α. αφαιρώντας παράλληλα και όλων τον υπόροφο. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει αισθητικά πλεονεκτήματα και επιπλέον αυξάνει την αποτελεσματικότητα της αντιπυρικής ζώνης, μειώνοντας τη μεταφορά θερμότητας και αναμμένων τεμαχιδίων καύσιμης ύλης.

- Δρόμοι που συνδέουν πόλεις και χωριά και περνούν μέσα από δάση χρησιμεύουν ως αντιπυρικές ζώνες, ενώ συγχρόνως βοηθούν στη γρήγορη μεταφορά ανθρώπων και μηχανημάτων για την κατάσβεση της φωτιάς [E7]
- Κατασκευή υδάτινων δεξαμενών, ειδικά στις περιοχές υψηλού κινδύνου
- Αστυνόμευση των δασών κυρίως κατά την διάρκεια ημερών που πνέουν ισχυροί άνεμοι.
- Καθαρισμός της βλάστησης κατά μήκος των δασικών δρόμων.
- Διαχείριση της καύσιμης δασικής ύλης

Η κυριότερη αιτία των πολλών και καταστροφικών πυρκαγιών στην Ελλάδα κυρίως στα δάση της χαλεπίου πεύκης αλλά και της τραχείας, είναι η ύπαρξη άφθονου υπορόφου από αείφυλλα πλατύφυλλα. Αυτός ο υπόροφος μαζί με τη νεκρή φυλλάδα και τα ξερά χόρτα που υπάρχουν στα διάκενα, μας δίνουν τις γνωστές πυρκαγιές στα δάση αυτά.

Η διαχείριση της καύσιμης δασικής ύλης περιλαμβάνει όλους τους δασοκομικούς χειρισμούς που συντελούν στην ελάττωση της καύσιμης δασικής ύλης, κύρια του υπορόφου, ή στη δημιουργία συνθηκών που αποτρέπουν την ανάπτυξή του. Στα μέτρα αυτά περιλαμβάνονται:

- ♦ Οι ελεγχόμενες αραιώσεις
- ♦ Οι κλαδεύσεις
- ♦ Η αφαίρεση ή ελάττωση της πυκνότητας των θάμνων και ιδιαίτερα των πλέον εύφλεκτων όπως είναι το πουρνάρι, ο σχοίνος, το φιλλύκι, η κουμαριά κ.α.
- ♦ Το ελεγχόμενο καύσιμο όπου χρησιμοποιείται μια ελεγχόμενη πυρκαγιά (σε κατάλληλες καιρικές συνθήκες) για την καταστροφή του υπορόφου χωρίς τη βλάβη του δάσους.
- ♦ Το όργωμα για να διακοπεί η συνέχεια των χωραφιών με τα παρακείμενα αείφυλλα πλατύφυλλα ή δάση αλλά και για τον καθαρισμό τους από χόρτα και θάμνους.
- ♦ Ο θρυμματισμός σε κατάλληλη μηχανή μέσα στο δάσος των χλωρών ακόμη θάμνων και λοιπών λεπτών ξύλων, που κόψαμε με άλλη μέθοδο και δε γνωρίζουμε τι να κάνουμε το υλικό κοπής.
- ♦ Η βόσκηση με κατσίκια και πρόβατα του υπορόφου π.χ. των αείφυλλων πλατύφυλλων.
- ♦ Πρόβλεψη της επικινδυνότητας με βάση τα μετεωρολογικά φαινόμενα
- ♦ Ενίσχυση του πυροσβεστικού σώματος με υλικό και κυρίως μόνιμο και εκπαιδευμένο ανθρώπινο δυναμικό [E10]

2.9.2. Αντιμετώπιση με κατάσβεση

Κατά τις δασικές πυρκαγιές έχουμε ένα είδος αλυσίδας που αποτελείται από τρεις παράγοντες – όπως έχει ήδη αναφερθεί: το οξυγόνο, τη θερμοκρασία και την καιγόμενη δασική ύλη. Αυτό είναι και το τρίγωνο της φωτιάς. Στην κατάσβεση λοιπόν των δασικών πυρκαγιών, γίνεται προσπάθεια να διασπαστεί το τρίγωνο αυτό, τουλάχιστον ο ένας παράγοντας, οπότε και σβήνεται η φωτιά. Αυτό μπορεί να συμβεί με τους εξής τρόπους: Η καταπολέμηση μιας πυρκαϊάς μπορεί να γίνει επεμβαίνοντας με διάφορους τρόπους στα μέσα που απαιτούνται για την εκδήλωση της πυρκαϊάς. Έτσι μπορεί κανείς να επιχειρήσει τα εξής :

- α) Απομάκρυνση καύσιμης ύλης
- β) Αφαίρεση του Οξυγόνου (πνίξιμο)
- γ) Αφαίρεση θερμότητας (ψύξη καύσιμης ύλης) [H6]

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως κατασβεστικά υλικά είναι οι εξής:

▪ Χώμα

Το χώμα είναι αρκετά καλό υλικό, με το οποίο μπορούμε, σε περιοχές που υπάρχει, να σβήσουμε μικρές έρπουσες πυρκαγιές. Με χώμα σκεπάζουμε το μέτωπο της φωτιάς, στερούμε δηλαδή από τη φωτιά το απαραίτητο οξυγόνο και έτσι τη σβήνουμε.

▪ Νερό

Θεωρητικά αν είχαμε στη διάθεσή μας άφθονο νερό και κατάλληλα μηχανήματα εκτόξευσης θα μπορούσαμε να σβήσουμε οποιαδήποτε πυρκαγιά.

Όμως το νερό είναι βαρύ υλικό και δεν βρίσκεται πάντα στις απαιτούμενες ποσότητες στους τόπους που το χρειαζόμαστε.

Η κατασβεστική του δράση οφείλεται στις παρακάτω δυνατότητες που προσφέρει:

1. Ελάττωση της τροφοδοσίας σε οξυγόνο της καύσιμης ύλης
2. Ψύξη καύσιμης ύλης
3. Αραίωση των εύφλεκτων αερίων προϊόντων που εκλύονται στο στάδιο της πυρόλυσης
4. Επίδραση στο μηχανισμό της πυρόλυσης με αποτέλεσμα να αλλοιώνει τη σύσταση των εκλυόμενων εύφλεκτων προϊόντων
5. Συνδυασμός των παραπάνω

▪ Χημικές επιβραδυντικές ουσίες

Οι επιβραδυντές θεωρούνται από τα σημαντικότερα όπλα για την καταπολέμηση των πυρκαγιών. Έτσι τους συναντούμε στα υλικά δόμησης κτιρίων, σε χαλιά, σε κουρτίνες, σε ρούχα μωρών, σε ηλεκτρικές συσκευές, σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε πολλές άλλες εφαρμογές [E10,E11].

Οι επιβραδυντές και η δράση τους παρουσιάζονται αναλυτικότερα στα Κεφάλαια 5 και 6 της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

▪ Αφροί (μηχανικοί ή χημικοί)

Οι αφροί μπορούν να εκτοξευθούν από:

- Φορητούς πυροσβεστήρες αφρού
- Τροχήλατους πυροσβεστήρες αφρού
- Μόνιμες πυροσβεστικές εγκαταστάσεις
- Φορητούς αναμικτήρες και αυλούς αφρού
- Πυροσβεστικά αυτοκίνητα
- Χειραντλίες αφρού [E12]

Τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

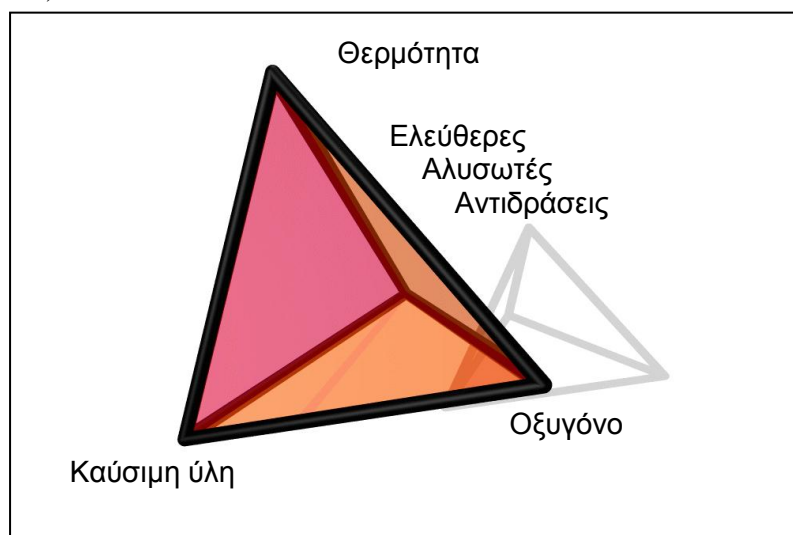
- ο Σκαπτικά
- ο Κοπτικά
- ο Μπουλντόζες
- ο Πυροσβεστικά οχήματα
- ο Τανκ πυροσβεστικό όχημα
- ο Αυτοκίνητα μεταφοράς προσωπικού
- ο Αντλίες
- ο Σωλήνες
- ο Δεξαμενές νερού
- ο Ελικόπτερα
- ο Αεροπλάνα. [E10,E11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΑΣΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

3.1. Εισαγωγή - Η έννοια της δασικής ύλης

Η φωτιά αποτελεί την αρχαιότερη τεχνολογία της ανθρωπότητας, καθώς χρησιμοποιείται για περισσότερο από ένα εκατομμύριο χρόνια. Για πολλές χιλιάδες χρόνια, η φύση της φωτιάς και η έννοια της καύσης παρέμεναν ένα μυστήριο, έως τα τέλη του 18^{ου} αιώνα που ο Antoine Lavoisier και οι σύγχρονοί του θεμελίωσαν την επιστήμη της Χημείας με την ανακάλυψη του ρόλου του οξυγόνου στην καύση. [Ξ5]

Στη σύγχρονη χημεία με τον όρο καύση εννοούμε μια χημική αντίδραση μεταξύ ουσιών, μια από τις οποίες είναι συνήθως το οξυγόνο, κατά την οποία εκλύεται θερμότητα και φως με τη μορφή φλόγας. Η καύση προκαλείται από το συνδυασμό των τεσσάρων παραγόντων του τετραέδρου της καύσης, δηλαδή του οξυγόνου, της θερμότητας, της καύσιμης ύλης και των ελεύθερων αλυσωτών αντιδράσεων (Εικόνα 3.1)



Εικόνα 3.1. Το τετράεδρο της καύσης

Η καύση είναι ένα φαινόμενο το οποίο επιδέχεται μεγάλη ανάλυση. Εμείς θα περιοριστούμε στην καύση της δασικής ύλης.

Ο όρος δασική ύλη περιλαμβάνει κάθε ζωντανή ή νεκρή φυτική ύλη. Η δασική ύλη αποτελείται από το ξύλο, το φλοιό και το φύλλωμα .

- Το ξύλο αποτελεί το εσωτερικό της δασικής ύλης και είναι το μεγαλύτερο ποσοστό της.
- Ο φλοιός περιβάλλει το ξύλο και μπορεί να είναι εξωτερικός, ξηρόφλοιος ή εσωτερικός φλοιός.
- Το φύλλωμα των δέντρων είναι οι βελόνες των κωνοφόρων και τα φύλλα των πλατύφυλλων. [E13]

Τα τρία αυτά βασικά μέρη αποτελούνται από κυτταρίνη, λιγνίνη, εκχύλισμα, τέφρα και υγρασία και θα γίνει λόγος για αυτά παρακάτω, αφού πρώτα παρατεθούν

δασικές ύλες που απαντώνται στη χώρα μας ώστε να δημιουργηθεί μια γενική εικόνα αρχικά για αυτές.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (παράγραφος 3.1) τα συστατικά της δασικής ύλης είναι: το ξύλο, ο φλοιός και το φύλλωμα. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μελέτη τους, με ιδιαίτερη έμφαση στη χημική σύσταση του καθενός συστατικού

3.2. Ξύλο

Γενικά

Το ξύλο υπηρετεί τον άνθρωπο από τότε που αυτός εμφανίστηκε στη Γη, και έχει συντελέσει αποφασιστικά στην επιβίωση του και στην ανάπτυξη του πολιτισμού. Αλλά και στη σύγχρονη εποχή, παρόλο που είναι διαθέσιμα άλλα, ανταγωνιστικά υλικά (τσιμέντο, χάλυβας, αλουμίνιο, πλαστικό), το ξύλο εξακολουθεί να αποτελεί την πρώτη ύλη ενός πολύ μεγάλου αριθμού προϊόντων.

Η αξία του διατηρείται σε πολλές παραδοσιακές χρήσεις, και μεγαλώνει σταθερά με την χρησιμοποίηση του στην παραγωγή νέων προϊόντων για την ικανοποίηση των αυξανόμενων αναγκών του ανθρώπου. [H1]

Προτού γίνει ανάλυση των χημικών συστατικών του ξύλου, κρίνεται σκόπιμη μια συνοπτική παρουσίαση των φυσικών χαρακτηριστικών και της σύστασής του.

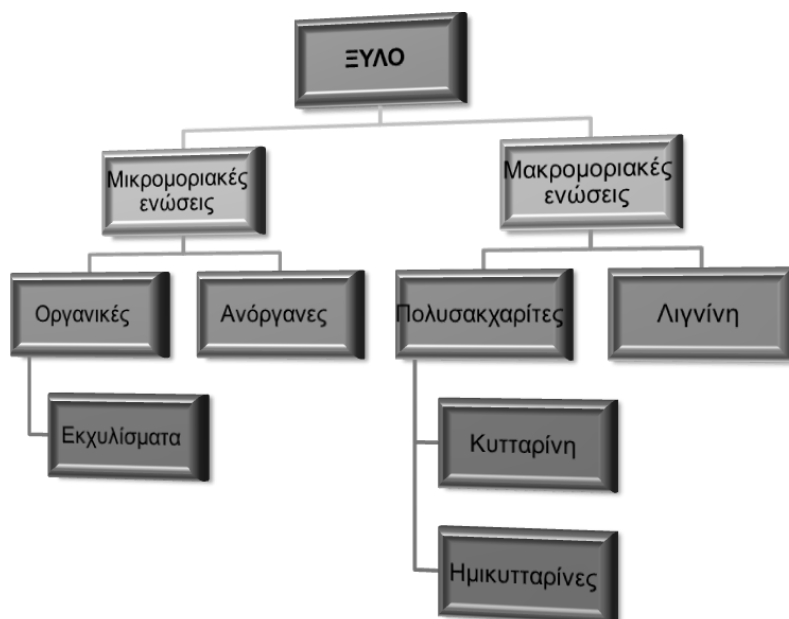
• Σύσταση Ξύλου σε στοιχεία

Το ξύλο ως οργανικό υλικό αποτελείται από άνθρακα (C), οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H). Η ανάλυση κατά στοιχείο ξηρής μάζας ξύλου δείχνει ότι το ξύλο αποτελείται περίπου κατά 50% C, 6% H και 44% O. Η σύσταση αυτή αντιστοιχεί σε ένα εμπειρικό τύπο για το ξύλο: $C_{1.5} H_{1.1} O_{1.0}$

Επίσης, στο ξύλο υπάρχουν μικρές ποσότητες αζώτου (0,1-1,0%) και ένας μεγάλος αριθμός μεταλλικών στοιχείων (K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Pd κ.α.). Τα μεταλλικά στοιχεία παραμένουν μετά την πλήρη καύση του ξύλου ως τέφρα. Η τέφρα των δέντρων της εύκρατης ζώνης αντιπροσωπεύει ένα ποσοστό 0,2-1,0% της ξηρής μάζας του ξύλου. Όλα τα είδη ξύλου αποτελούνται από τα ίδια χημικά συστατικά. Η σχετική αναλογία όμως των συστατικών ποικίλει στα διάφορα είδη ξύλου, στα διάφορα μέρη ενός δέντρου, στα διάφορα κυτταρικά τοιχώματα του ίδιου κυττάρου. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει η ηλικία του δέντρου, αυξητικοί παράγοντες και οικολογικές συνθήκες [E15].

3.2.1. Χημική σύσταση ξύλου

Το ξύλο αποτελείται από **μακρομοριακές** και **μικρομοριακές** ενώσεις, όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 3.2. Κύρια Χημικά συστατικά του Ξύλου

Μακρομοριακές ενώσεις

Οι μακρομοριακές χημικές ενώσεις αποτελούν τα δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων του ξύλου και υπάρχουν σε όλα τα ξυλώδη είδη του φυτικού κόσμου. Το ξύλο των φυτικών ειδών της εύκρατης ζώνης περιέχει περίπου 97-99% μακρομοριακές ενώσεις ενώ τα φυτικά είδη της τροπικής ζώνης περίπου 90%.

Οι μακρομοριακές ενώσεις χωρίζονται σε λιγνίνη και πολυσακχαρίτες. Οι τελευταίοι χωρίζονται σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες [E5].

3.2.1.1. Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά τη κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Σε αντίθεση όμως με τη κυτταρίνη δεν απαντά σε όλα τα φυτικά είδη. Για παράδειγμα τα πρωτόφυτα (βρύα, λειχήνες, φύκη κ.α) δεν περιέχουν λιγνίνη. Η λιγνίνη δε βρίσκεται ελεύθερη στη φύση αλλά είναι πάντα στενά συνδεδεμένη με τη παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η βιολογική εναπόθεση της στα κυτταρικά τοιχώματα γίνεται μετά τον σχηματισμό και εναπόθεση των πολυσακχαριτών.

Ο βιολογικός ρόλος της λιγνίνης στα ζώντα φυτά είναι να σχηματίζει με τη κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες ιστούς ικανούς να συγκρατούν το υπέργιο τμήμα των φυτών και ανθεκτικούς στην επίδραση μηχανικών δυνάμεων του περιβάλλοντος.

Το ποσοστό συμμετοχής της λιγνίνης στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη. Στα διάφορα δέντρα κυμαίνεται από 18-40 % ενώ στα υδρόβια και ποώδη φυτά το ποσοστό της λιγνίνης είναι μικρότερο. Γενικά τα κωνοφόρα δέντρα περιέχουν 20-30% περισσότερη λιγνίνη από τα πλατύφυλλα. Το ποσοστό λιγνίνης διαφέρει επίσης στα διάφορα τμήματα των δέντρων και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες αύξησης των δέντρων.

Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο πολυμερές υλικό. Η απομόνωση της από το ξύλο δεν είναι εύκολη υπόθεση αφού ακόμα και υπό ήπιες συνθήκες προκαλούνται μεταβολές στη χημική δομή της. Για το λόγο αυτόν η ακριβής χημική δομή και χημική συμπεριφορά της δεν είναι πλήρως γνωστή. Παρόλα αυτά αποτελέσματα αναλύσεων κατά στοιχείο και ενεργούς ομάδες και ανάλυσης με UV και IR φασματοσκοπία παρασκευασμάτων συμφωνούν με την άποψη ότι βασική δομική μονάδα της λιγνίνης είναι το φαινυλοπροπάνιο (γουαϊκυλικό, συρινγκυλικό, π-υδροξυφαινυλικό). Ως εμπειρικός τύπος της βασικής μονάδας δόμησης της λιγνίνης έχει προταθεί ο παρακάτω : $C_9H_{7.95}O_{2.4}(OCH_3)_{0.92}$

3.2.1.2. Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι η σπουδαιότερη και αφθονότερη οργανική ουσία της φύσης. Εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητα κυτταρίνης πάνω στη γη ανέρχεται σε $26,5 \times 10^{10}$ τόνους. Είναι το κύριο συστατικό των φυτών παίζοντας το ρόλο της δομικής ύλης μέσω της οποίας τα φυτά, τα δέντρα, καθώς και η χλόη στέκονται όρθια.

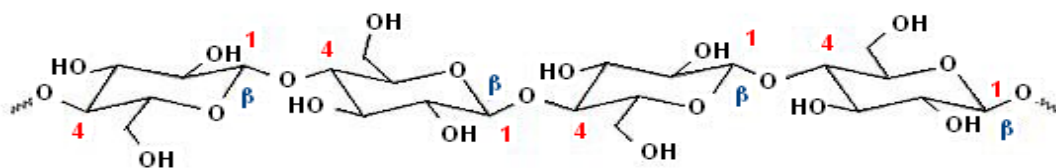
Η κυτταρίνη είναι η κύρια δομική συνιστώσα των φυτών. Είτε μόνη της είτε με άλλες συνιστώσες, όπως η λιγνίνη, δημιουργεί τα κυτταρικά τοιχώματα όλων των φυτών. Το ξύλο, ουσιαστικά αποτελείται από «άδεια» κυτταρικά τοιχώματα από κυτταρίνη και λιγνίνη. Γενικά τα ποσοστά της κυτταρίνης στο φλοιό και τις βελόνες είναι μικρά σε σχέση με το ξύλο. Βρίσκεται και στα κατώτερα φυτά όπως οι φτέρες, τα βρύα, οι λειχήνες και οι μύκητες. Το ποσοστό συμμετοχής της στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη. Στο ξύλο ανέρχεται στο 40-50%, ενώ στο βαμβάκι στο 95-99%. Η κυτταρίνη έχει αξιόλογες φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες, αναπαράγεται φυσικά με τη φωτοσύνθεση και αποτελεί ένα σχετικά φθινό πολυμερές υλικό, κατάλληλο για παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού βιομηχανικών προϊόντων (χαρτί, τεχνητό μετάξι, ίνες φιλμ κ.α.) [E14].

Πιο αναλυτικά, για τη χημική της δομή γνωρίζουμε ότι:

Αποτελείται από 44,4% άνθρακα, 6,2% υδρογόνο και 49,3% οξυγόνο. Η ανάλυση αυτή αντιστοιχεί στον εμπειρικό τύπο ($C_6H_{10}O_5$) με μοριακό βάρος 162.

Ο σχηματισμός του μακρομορίου γίνεται με συνένωση (πολυμερισμό) μορίων γλυκόζης και την απώλεια ενός μορίου νερού για κάθε προστιθέμενο μόριο γλυκόζης στην αλυσίδα του μακρομορίου. Έτσι είναι κοινά αποδεκτό ότι η κυτταρίνη είναι πολυμερές της β-D- ανυδρογλυκοπυρανόζης.

Το μόριο της κυτταρίνης, είναι μια μακριά, αδιακλάδωτη αλυσίδα, από 14.000 περίπου κατάλοιπα γλυκόζης που συνδέονται μεταξύ τους με 1→4 -β-γλυκοζιτικούς δεσμούς.



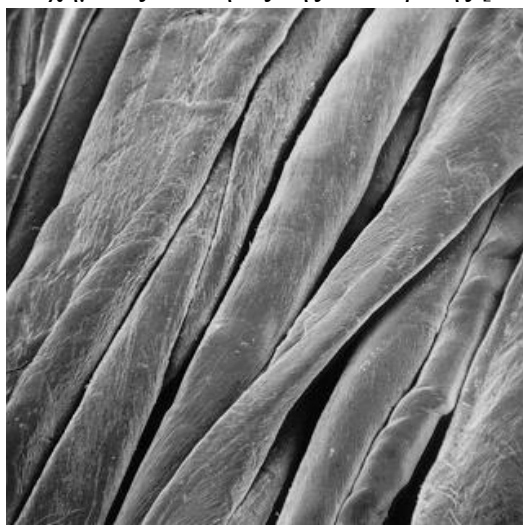
Εικόνα 3.3. Χημική δομή κυτταρίνης.

Το 1→4 δηλώνει ότι ο δεσμός μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων ανυδρογλυκόζης γίνεται μεταξύ του άνθρακα 1 του ενός μορίου και του άνθρακα 4 του επόμενου μορίου. Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β-γλυκοζιτικός αναφέρεται στην εναλλασσόμενη κατά 180° στερεομετρική θέση διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκόζης στην αλυσίδα του μορίου της κυτταρίνης. Η εναλλαγή αυτή είναι συνέπεια της στερεοχημικής θέσης του υδροξυλίου του άνθρακα 1 της β-D- μορφής της γλυκόζης. Η μορφή αυτή συντελεί σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων και καθιστά δυνατό τον προσανατολισμό και την τοποθέτηση τους σε κρυσταλλικές και ινώδεις κατασκευές. Στη στερεοχημική αυτή μορφή οφείλουν η κυτταρίνη, τα κυτταρικά τοιχώματα και γενικότερα οι ίνες και το ξύλο τη μεγάλη αντοχή τους σε εφελκυσμό.

Στα άκρα κάθε μοριακής αλυσίδας οι δομικές μονάδες έχουν ελεύθερα υδροξύλια, η μία στη θέση C-1 και η άλλη στη θέση C-4.

Ο βαθμός πολυμερισμού DP (Degree of Polymerization) αναφέρεται στον αριθμό των δομικών μονάδων (ανυδρογλυκόζης) που ενώνονται για να σχηματίσουν το μακρομόριο της κυτταρίνης. Σε ένα δείγμα κυτταρίνης, όπως και στα περισσότερα πολυμερή, τα μακρομόρια δεν έχουν όλα το ίδιο μήκος. Το μήκος τους ποικίλει σε μεγάλα όρια. Έτσι ο βαθμός πολυμερισμού αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των μακρομορίων της κυτταρίνης (μέσος βαθμός πολυμερισμού, DP).

Έρευνες με το πολωτικό μικροσκόπιο και ιδιαίτερα με ακτίνες X έχουν δείξει ότι τα μόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα και σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα που αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η σχετική αναλογία των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών των μικροϊνιδίων ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και εκφράζεται σε εκατοστιαία ποσοστά. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας αποτελεί σημαντική ιδιότητα της κυτταρίνης γιατί από αυτόν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό οι φυσικές ιδιότητες (διόγκωση, προσρόφηση, διαλυτότητα) αλλά και οι χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης [E16],[Ξ6].



Εικόνα 3.4. Οι ίνες του βαμβακιού αποτελούνται κατά βάση από κυτταρίνη

Πίνακας 3.1. Ποσοστό κυτταρίνης σε φυτικά υλικά

Είδος φυτικού υλικού	Κυτταρίνη %
Βαμβάκι	95-99
Ραμί	80-90
Μπαμπού	40-50
Ξύλο	40-50
Φλοιός	20-30
Βακτήρια	20-30
Βρύα	25-30

Η καθαρή κυτταρίνη είναι άσπρη άμορφη μάζα, αδιάλυτη στο νερό, το οινόπνευμα, τον αιθέρα και τα ψυχρά αραιά αλκάλια. Διαλύεται στο αμμωνιακό διάλυμα οξειδίου του χαλκού και υδρολύεται με οξέα. Η χημική δομή της διευκρινίσθηκε σημαντικά με έρευνες με ακτίνες X. Η παράλληλη διάταξη των επιμήκων μορίων της σε ίνες αποτελεί την εξήγηση των μηχανικών της ιδιοτήτων.

Η έρευνα της χημείας της κυτταρίνης άρχισε το δέκατο ένατο αιώνα. Ο Γάλλος Anselme Payen αναγνώρισε πρώτος ότι τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από ένα πολυσακχαρίτη της γλυκόζης. Διαπίστωσε ότι ο πολυσακχαρίτης αυτός αποτελούσε στοιχειώδη και ομοιόμορφο συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων και τον ονόμασε cellulose (από το cell=κύτταρο). Από τότε, η φύση, οι ιδιότητες και οι δυνατότητες αξιοποίησης της κυτταρίνης αποτέλεσαν αντικείμενο πολλών ερευνητών.

Η κυτταρίνη δεν αποτελεί θρεπτική ουσία για τον άνθρωπο, που δεν διαθέτει τα κατάλληλα ένζυμα (β-γλυκοζιτάσες) για την πέψη της. Παρά ταύτα συντελεί στη διαδικασία απομάκρυνσης των υπολειμμάτων της διατροφής από τον οργανισμό. [E14].

3.2.1.3. Απομόνωση κυτταρίνης από το ξύλο

Η καθαρότερη μορφή κυτταρίνης είναι το βαμβάκι. Η απομόνωση και ο καθαρισμός της κυτταρίνης από το βαμβάκι είναι μια απλή επεξεργασία με αραιά αλκάλια, πλύσιμο σε νερό και ήπια λεύκανση, για την απομάκρυνση των άλλων συστατικών (πρωτεΐνες, κηροί, πηκτικικές ουσίες, ανόργανα συστατικά) που απαντούν σε πολύ μικρές ποσότητες. Η κυτταρίνη που παράγεται από το βαμβάκι με την πιο πάνω κατεργασία χρησιμεύει ως μέτρο σύγκρισης (standard) του βαθμού καθαρότητας της κυτταρίνης που παράγεται από άλλες φυτικές ύλες.

Η απομόνωση της κυτταρίνης από το ξύλο γίνεται για αναλυτικούς και παραγωγικούς (βιομηχανικούς) σκοπούς. Για αναλυτικούς σκοπούς χρησιμοποιούνται κυρίως, οι μέθοδοι που περιγράφηκαν προηγουμένως. Η κυτταρίνη που παράγεται με εκχύλιση των ημικυτταρινών της ολοκυτταρίνης σε αλκάλια είναι κατάλληλη για τη μελέτη ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της.

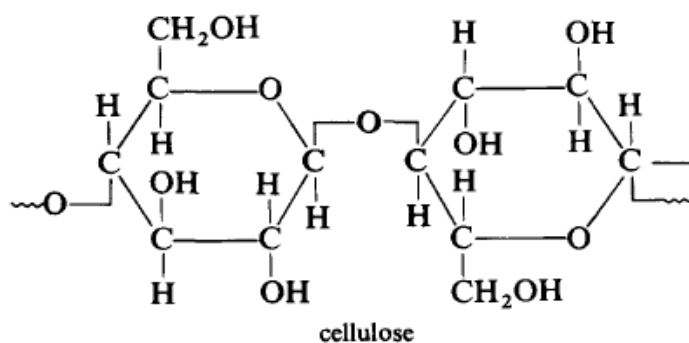
Απομόνωση κυτταρίνης για αναλυτικούς σκοπούς μπορεί να γίνει και με απ' ευθείας απομόνωση της από το ξύλο. Σκόνη ξύλου κατεργάζεται με νιτρικό οξύ ή οξείδια αζώτου. Σχηματίζεται νιτρική κυτταρίνη και διαχωρίζεται από το ξύλο με εκχύλιση σε αλκοόλη ή άλλους οργανικούς διαλύτες. Τα νιτρικά παρασκευάσματα κυτταρίνης περιέχουν λιγότερες ημικυτταρίνες και λιγνίνη από την κυτταρίνη που παρασκευάζεται με τις προηγούμενες μεθόδους αλλά έχει μικρότερο βαθμό πολυμερισμού. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την μελέτη των μοριακών ιδιοτήτων της κυτταρίνης. Εκχύλιση του ξύλου με 25% KOH πριν την νίτρωση δίνει καθαρότερη κυτταρίνη.

Μία άλλη αναλυτική μέθοδος παρασκευής κυτταρίνης περιλαμβάνει κατεργασία σκόνης ξύλου σε όξινο μίγμα ακετόνης και διοξανίου. Για την όξινση του μίγματος χρησιμοποιείται αραιό υδροχλωρικό οξύ. Η κυτταρίνη που παρασκευάζεται με την μέθοδο αυτή είναι αρκετά καθαρή αλλά αποτελεί σχετικά μικρό μέρος της κυτταρίνης του ξύλου.

Οι βιομηχανικές μέθοδοι παρασκευής κυτταρίνης, γνωστές ως μέθοδοι παραγωγής χαρτοπολτού περιλαμβάνουν επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, λεύκανση και καθαρισμό σε ατμοσφαιρική πίεση. Η επεξεργασία του ξύλου για τη βιομηχανική παραγωγή κυτταρίνης γίνεται με σχετικά φθηνές χημικές ουσίες, αλλά η ' αλλοίωση της κυτταρίνης είναι μεγάλη. Ο βαθμός καθαρότητας της βιομηχανικής κυτταρίνης εξαρτάται από τη μέθοδο και τις συνθήκες παραγωγής της καθώς και από το επιθυμητό προϊόν. [Ξ6]

3.2.1.4. Χημική δομή κυτταρίνης

Η έρευνα της χημείας της κυτταρίνης άρχισε το 1838 με τον Payen ο οποίος έδειξε με ανάλυση σε στοιχεία ότι η κυτταρίνη αποτελείται από 44.4% άνθρακα, 6.2% υδρογόνο και 49.3% οξυγόνο. Η ανάλυση αυτή αντιστοιχεί σε ένα εμπειρικό τύπο ($C_6H_{10}O_5$) με μοριακό βάρος 162. Μελέτες που έγιναν μετά το 1930 έδειξαν ότι η κυτταρίνη αποτελείται από γραμμικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Η κυτταρίνη είναι φυσικός μη σακχαροειδής ομοπολυσακχαρίτης, γραμμικής μακρομοριακής δομής. Η στοιχειώδης μονάδα δόμησης των μακρομορίων είναι η ανυδρογλυκόζη (β-D-γλυκόζη). Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι υδρόλυση της κυτταρίνης με οξέα δίνει γλυκόζη και μόνο γλυκόζη.



Εικόνα 3.5. Μοριακή δομή της κυτταρίνης

Ο αριθμός των μορίων της γλυκόζης που συνδέονται για το σχηματισμό του μακρομορίου της κυτταρίνης ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (DP) και κυμαίνεται από 8.000 έως 10.500 περίπου, ανάλογα με την φυτική ύλη από την οποία προέρχεται η κυτταρίνη. Το μοριακό της βάρος δεν είναι καθορισμένο, αλλά κυμαίνεται από 10^5 - 10^6 .

Στις μοριακές αλυσίδες, οι ανυδρογλυκοπυρανόζες είναι ενωμένες μεταξύ τους με **β -(1 \rightarrow 4) γλυκοζιτικούς δεσμούς**. Το (1 \rightarrow 4) δηλώνει ότι ο δεσμός μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων ανυδρογλυκοπυρανόζης γίνεται μεταξύ του άνθρακα 1 (C_1) του ενός μορίου και του άνθρακα 4 (C_4) του επομένου μορίου με αιθερικό χημικό δεσμό (C-O-C). Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β -γλυκοζιτικός αναφέρεται στη β -στεreoχημική (οπτική ισομερή) μορφή της ανυδρογλυκοπυρανόζης, όπου το υδροξύλιο του C_1 (ασύμμετρο άτομο άνθρακα) είναι στεreoχημικά στην αντίθετη πλευρά του κυκλο-ημιακεταλικού δεσμού (C_1 -O- C_5) και ονομάζεται β -ημιακεταλική μορφή της D-γλυκόζης. Η μορφή αυτή συντελεί σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων και καθιστά δυνατό τον προσανατολισμό και τοποθέτησή τους σε κρυσταλλικές και ινώδεις κατασκευές. Στη στεreoχημική αυτή μορφή οφείλουν η κυτταρίνη, τα κυτταρικά τοιχώματα, και γενικότερα οι ίνες και το ξύλο τη μεγάλη αντοχή τους σε εφελκυσμό.

Εκτός από το συντακτικό τύπο που παριστάνει τα μόρια της κυτταρίνης σε δύο διαστάσεις, ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχει και ο στεreoχημικός (κρυσταλλογραφικός) τύπος όπου φαίνεται η διάταξη των μορίων στο χώρο (βλ. εικόνα 2.2). Από κρυσταλλογραφικές έρευνες με ακτίνες X έχει αποδειχθεί ότι η στοιχειώδης κρυσταλλική δομική μονάδα της κυτταρίνης ανήκει στο μονοκλινές σύστημα. Θεωρείται ότι ο κατά μήκος άξονας των μορίων της κυτταρίνης συμπίπτει με την κατεύθυνση του άξονα b ενώ κατά την κατεύθυνση του άξονα a τα μόρια της κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και στην κατεύθυνση c επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals [E2].

Έρευνες με το πολωτικό μικροσκόπιο και ιδιαίτερα με ακτίνες X έχουν δείξει ότι οι μοριακές αλυσίδες της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα, τα μικροϊνίδια, που αποτελούνται από κρυσταλλικές περιοχές (ή κρυσταλλίτες) και άμορφες περιοχές, δηλαδή περιοχές όπου τα μακρομόρια της κυτταρίνης έχουν αντίστοιχα μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό προσανατολισμού. Η σχετική αναλογία των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών των μικροϊνιδίων ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και εκφράζεται σε εκατοστιαία ποσοστά. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ποικίλει στα διάφορα είδη κυτταρίνης και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση της. Έτσι, ενώ η φυσική κυτταρίνη από ξύλο ή βαμβάκι παρουσιάζει βαθμό κρυσταλλικότητας 69-71%, η αλλοιωμένη κυτταρίνη λόγω επίδρασης αλκαλίων έχει μόνο 48%.

Ο **βαθμός κρυσταλλικότητας** αποτελεί σημαντική ιδιότητα της κυτταρίνης. Από αυτόν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό οι φυσικές ιδιότητες (διόγκωση, προσρόφηση, διαλυτότητα) και οι χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης.

Η πρακτική σημασία διαφοροποίησης της κυτταρίνης σε κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές έγκειται στο ότι οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευπρόσβλητες από νερό και άλλα χημικά αντιδραστήρια απ' ό,τι οι κρυσταλλικές περιοχές. Αιτία της διαφορετικής αυτής χημικής συμπεριφοράς είναι ότι οι δεσμοί μεταξύ των μακρομορίων στις κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης είναι ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους των άμορφων περιοχών [Ξ6].

3.2.1.5. Ημικυτταρίνες

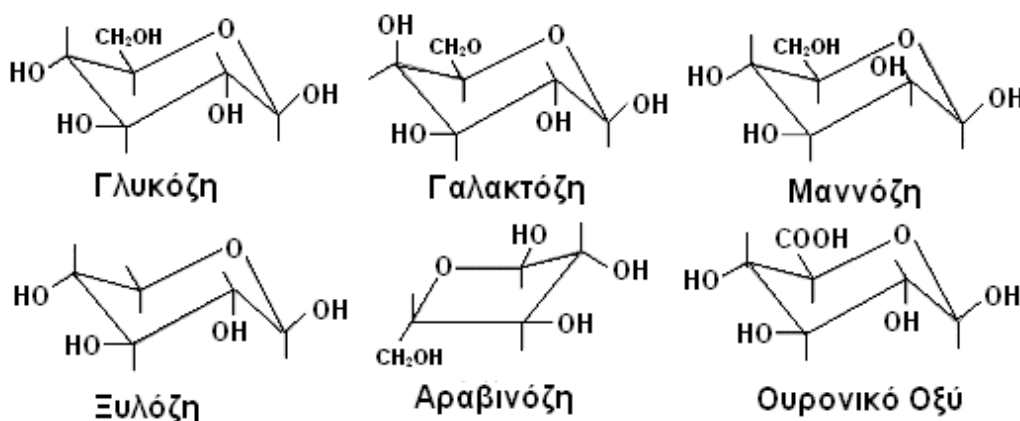
Οι ημικυτταρίνες είναι μίγμα συμπολυμερών ουσιών (πολυσακχαριτών) και μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, με τις οποίες η παρουσία τους είναι στενά συνδεδεμένη, συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών.

Το ποσοστό των ημικυτταρινών κυμαίνεται σε μεγάλα όρια (17-42%) στα διάφορα φυτικά είδη. Για παράδειγμα ξύλο πλατύφυλλων δένδρων περιέχει κατά μέσο όρο 30% περίπου περισσότερες ημικυτταρίνες από το ξύλο κωνοφόρων δένδρων.

Οι ημικυτταρίνες συγκριτικά με την κυτταρίνη, διαφέρουν στο ότι έχουν μικρότερο μοριακό βάρος, διαλύονται σε αλκαλικά διαλύματα, υδρολύονται ευκολότερα με αραιά οξέα και είναι άμορφες. Επίσης σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια της κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα μόρια των ημικυτταρινών συχνά φέρουν διακλαδώσεις ή πλευρικές ομάδες.

Πιο αναλυτικά, για τη χημική τους δομή γνωρίζουμε ότι:

Οι ημικυτταρίνες δομούνται από δύο ή περισσότερα απλά σάκχαρα. Πλήρης υδρόλυση των ημικυτταρινών μας δίνει τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη, ουρονικά οξέα και τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη.



Εικόνα 3.6. Χημικές δομές των κυρίων συστατικών της ημικυτταρίνης.

Τα επί μέρους πολυμερή των ημικυτταρινών δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων σακχάρων. Ανάλογα με το είδος του ανυδρOSAκχάρου που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων οι

ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες(διακλαδισμένα πολυμερή),
μαννάνες(γραμμικά πολυμερή) και γαλακτάνες(διακλαδισμένα πολυμερή).

Μικρομοριακές ενώσεις.

Στο ξύλο υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μικρομοριακών ενώσεων οι οποίες δεν αποτελούν δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων απλά εναποτίθενται σε αυτά και στις κυτταρικές κοιλότητες. Διακρίνονται στις οργανικές χημικές ενώσεις, οι οποίες συνήθως ονομάζονται εκχυλίσματα, και στις ανόργανες.

- Τα εκχυλίσματα οφείλουν το όνομά τους στο ότι μπορούν να απομακρυνθούν από το ξύλο χωρίς να αλλάξει η δομή του. Οι κυριότερες ομάδες οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα εκχυλίσματα του ξύλου είναι φαινολικές ενώσεις, τερπένια, λιπαρά οξέα, αλκοόλες και άλλες ενώσεις.
- Οι ανόργανες ενώσεις του ξύλου είναι κυρίως άλατα και οξείδια των K, Na, Ca, Mg κ.ά. Το σύνολο των ανόργανων συστατικών ονομάζεται τέφρα. [E5]

Πιο αναλυτικά:

i. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ

Το ξύλο περιέχει ένα μεγάλο αριθμό οργανικών κυρίως ενώσεων που είναι δυνατό να εκχυλισθούν από το ξύλο χωρίς να μεταβληθεί η δομή του. Οι ενώσεις αυτές λέγονται συνοδές ουσίες ή εκχυλίσματα.

Οι διάφορες ομάδες εκχυλισμάτων δεν είναι ομοιόμορφα εναποτιθέμενες στον κορμό των δέντρων. Το ποσοστό και η σύσταση των εκχυλισμάτων ποικίλουν στα διάφορα είδη ξύλου και συχνά επηρεάζονται από τη γεωγραφική περιοχή, τον τόπο και την εποχή ανάπτυξης. Η ποικιλότητα αυτή των εκχυλισμάτων αποτελεί σπουδαίο μέσο της χημιοσυστηματικής και της γενετικής βελτίωσης των δασικών δέντρων [E16].

Τα εκχυλίσματα διακρίνονται με βάση τη διαλυτότητά τους σε κοινούς διαλύτες, σε 4 κατηγορίες:

- Διαλυτά σε οργανικούς μη πολικούς.
- Διαλυτά σε οργανικούς πολικούς.
- Διαλυτά σε νερό.
- Αδιάλυτα σε κοινούς διαλύτες.

- *Τα πτητικά συστατικά ή αιθέρια έλαια* ανάλογα με το είδος του ξύλου, ή του φυτικού ιστού, αποτελούνται από μίγμα λίγων ή πολλών συγγενών χημικών ενώσεων, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι τα τερπένια. Χρησιμοποιούν κυρίως για τη προσέλκυση διαφόρων εντόμων για τη διεξαγωγή της επικονίασης.
- *Τα ρητινώδη συστατικά* αναφέρονται στα συστατικά εκείνα που είναι διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες και περιλαμβάνει ρητινικά οξέα, λιπαρά

οξέα, συγγενείς αλκοόλες, υδρογονάνθρακες και στερόλες. Το κυριότερο συστατικό και των κωνοφόρων και των πλατύφυλλων είναι τα λιπαρά οξέα.

- *Τα φαινολικά συστατικά* είναι διαλυτά σε ουδέτερους πολικούς διαλύτες (ακετόνη, αλκοόλη κ.α.) ή και στο νερό ενώ άλλες είναι διαλυτές και σε μη πολικούς διαλύτες. Το ποσοστό τους στα διάφορα δασοπονικά είδη ποικίλει από 0,1-3% και φτάνει έως 30% του ξηρού βάρους του ξύλου. Το ποσοστό τους επίσης ποικίλει σε μεγάλα όρια και μέσα στο ίδιο το δέντρο όπως και σε διάφορα δέντρα του ίδιου είδους ή της ίδιας συστάδας. Συγκεντρώνονται κυρίως στο εγκάρδιο ξύλο και η ποσότητά τους αυξάνει με την ηλικία των δέντρων. Ο φλοιός και τα φύλλα περιέχουν μεγάλες ποσότητες. Χρησιμοποιούνται στη χημειοσυστηματική και σ' αυτά οφείλονται το χρώμα και η φυσική αντοχή του ξύλου σε διάφορους μικροοργανισμούς αλλά και σε αρρώστιες.
- *Οι υδατάνθρακες* είναι διαλυτοί στο νερό. Ιδιαίτερα το άμυλο, τα λίπη και τα τερπένια αποτελούν αποταμιευτικές ουσίες και χρησιμοποιούνται από τα δέντρα σε περιόδους περιορισμένης φωτοσύνθεσης ή σε περιόδους καρποφορίας. Έτσι αποθηκεύονται στις ακτίνες του ξύλου ώστε να είναι εύκολη η μεταφορά τους στην περιοχή του καμβίου. [Ξ6,16]

ii. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα ανόργανα συστατικά αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό 0,2-1% της ξηρής μάζας του ξύλου. Σε ορισμένα τροπικά ξύλα το ποσοστό των ανόργανων συστατικών φθάνει έως 5%. Το ποσοστό και η σύσταση των ανόργανων ουσιών στο ξύλο ποικίλει ανάλογα με το είδος του δέντρου, το τμήμα του δέντρου απ' το οποίο προέρχεται το δείγμα, ανάλογα με τις κλιματικές και εδαφολογικές συνθήκες του περιβάλλοντος και ανάλογα με την εποχή που γίνεται η υλοτομία. Γενικά τα πλατύφυλλα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό απ' ότι τα κωνοφόρα, το εγκάρδιο απ' ότι το σομφό, και το πρώιμο απ' ότι το όψιμο ξύλο. Το ξύλο των κλάδων, των ριζών, ο φλοιός και το φύλλωμα περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά.

Τα φύλλα και οι βελόνες έχουν τα περισσότερα ανόργανα συστατικά, έπειτα ο φλοιός και τα κλαδιά και τέλος τα λιγότερα ανόργανα συστατικά περιέχει ο κορμός των δέντρων. Τα αφθονότερα ανόργανα συστατικά της δασικής ύλης είναι τα Si, Ca, K και Mg, ενώ ακολουθούν τα Mn, Na, P, Al, Fe και Zn. Εκτός από τα κύρια αυτά στοιχεία, στο ξύλο υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες και περίπου 50 άλλα στοιχεία (ιχνοστοιχεία).

Τα ανόργανα συστατικά απαντούν συνήθως με τη μορφή αλάτων με ανόργανα αλλά και οργανικά οξέα ή με τη μορφή οξειδίων μετάλλων π.χ. Na₂O, CaO, K₂O, MgO, Fe₂O₃, κλπ. Πολλά ανόργανα στοιχεία σχηματίζουν άλατα και με τις καρβοξυλικές ομάδες των συστατικών των κυτταρικών τοιχωμάτων. Η τέφρα του ξύλου εκτός των άλλων αλάτων περιέχει και ποτάσα (ανθρακικό κάλιο, K₂CO₃), η οποία παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε για την πλύση ασπροούχων.

Τα μεταλλικά στοιχεία συνήθως προσλαμβάνονται στα δέντρα από το έδαφος με τη βοήθεια του ριζικού τους συστήματος και μεταφέρονται στα φύλλα και στη

συνέχεια σε όλες τις περιοχές τους καθώς αυτά αναπτύσσονται. Μερικά από αυτά είναι απαραίτητα στην αύξηση των φυτών και των δέντρων γιατί αποτελούν απαραίτητους καταλύτες για την παραγωγή της χλωροφύλλης, την φωτοσύνθεση και την βιοσύνθεση των συστατικών του ξύλου. Έλλειψη ορισμένων ανόργανων στοιχείων προκαλεί μείωση της αύξησης των δέντρων, κιτρίνισμα των φύλλων, ξήρανση κλάδων, ακόμη και ξήρανση των δέντρων. Αντίθετα είναι γνωστή η επίδραση της λίπανσης στην ανάπτυξη και ζωτικότητα των δέντρων [E8].

3.3. Φλοιός

Ο φλοιός συμμετέχει κατά 10-15% περίπου στο συνολικό όγκο ενός δέντρου. Εκτός των διαφορών στη δομή και τις ιδιότητες ο φλοιός έχει και διαφορετική χημική σύσταση από το ξύλο. Χαρακτηριστικά του φλοιού σε σύγκριση με το ξύλο είναι σε γενικές γραμμές, το μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλισμάτων, πηκτινικών ουσιών, ανόργανων συστατικών και λιγνίνης, το μικρότερο ποσοστό κυτταρίνης και ημικυτταρινών, και ότι περιέχει επιπλέον χημικές ουσίες όπως ορισμένες πολυφαινολικές ενώσεις (κυρίως φαινολικά οξέα) και σουβερίνη.

Πιο αναλυτικά, για τη χημική του δομή γνωρίζουμε ότι:

Η παρουσία των εκχυλισμάτων, κυρίως των πολυφαινολών και της σουβερίνης, καθιστά δύσκολη των απομόνωση και τον προσδιορισμό των δομικών συστατικών του φλοιού. Έτσι ο προσδιορισμός της ολοκυτταρίνης και της κυτταρίνης είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Το ποσοστό της κυτταρίνης είναι περίπου 20-40% της ξηρής μάζας φλοιού «ελεύθερου εκχυλισμάτων».

Όσον αφορά τις ημικυτταρίνες του φλοιού, αποτελούνται κυρίως από πεντοζάνες. Οι πεντοζάνες και ιδιαίτερα οι ξυλάνες είναι περισσότερες στο φλοιό των πλατύφυλλων (12-20%) απ' ό τι στα κωνοφόρα (5-10%). Αντίθετα οι μαννάνες και οι γαλακτάνες είναι περισσότερες στο φλοιό των κωνοφόρων.

Μελέτες λιγνίνης φλοιού έδειξαν πως στα κωνοφόρα αποτελείται από γουαϊακυλικές μονάδες με μεγαλύτερο όμως ποσοστό π-κουμαρυλικών μονάδων, ενώ τα πλατύφυλλα περιέχονται γουαϊακυλικές και συρινγκυλικές μονάδες με μεγαλύτερο όμως ποσοστό γουαϊακυλικών μονάδων.

Η χημική σύσταση διαφέρει στο εσωτερικό και στο εξωτερικό φλοιό. Ο εσωτερικός φλοιός περιέχει περισσότερα εκχυλίσματα διαλυτά σε νερό και αλκοόλη, περισσότερη τέφρα, περισσότερες πεντοζάνες και περισσότερη κυτταρίνη από τον εξωτερικό φλοιό. Αντίθετα ο εξωτερικός φλοιός περιέχει περισσότερες πολυφαινόλες, φαινολικά οξέα και λιγνίνη. Η σουβερίνη βρίσκεται στον εξωτερικό φλοιό. Ο εσωτερικός είναι πλούσιος σε πηκτινικές ουσίες [E16].

3.4. Φύλλωμα

Το φύλλωμα των δέντρων, που αποτελείται από βελόνες κωνοφόρων και φύλλα πλατυφύλλων, σε αντίθεση με το ξύλο και το φλοιό περιέχει ένα μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων οι οποίες σχετίζονται περισσότερο ή λιγότερο με τον μηχανισμό φωτοσύνθεσης των δέντρων. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στα εκχυλίσματα και είναι

χρωστικές αφού δίδουν στα φύλλα και στις βελόνες το χαρακτηριστικό τους χρώμα. Από τις χρωστικές αυτές σημαντικότερες είναι η *χλωροφύλλη* και το *καροτένιο* [E8].

Η χλωροφύλλη, η πιο σημαντική χρωστική ουσία που παίρνει μέρος στη φωτοσύνθεση, απορροφά φως κυρίως από την κυανή, ιώδη και κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος. Έτσι εξηγείται γιατί δεν απορροφάται καθόλου πράσινο φως, με αποτέλεσμα αυτό να ανακλάται.

Τα περισσότερα φυτά είναι πράσινα, επειδή τα φύλλα τους ανακλούν το μεγαλύτερο τμήμα του πράσινου φωτός που δέχονται. Διαφορετικοί τύποι χρωστικών απορροφούν φως διαφορετικών μηκών κύματος. Σήμερα γνωρίζουμε ότι υπάρχουν κίτρινες, πορτοκαλιές και καφέ φωτοσυνθετικές χρωστικές που είναι γνωστές ως καροτενοειδή και ξανθοφύλλες. Ορισμένα φυτά έχουν επιπλέον χρωστικές τις ανθοκυανίνες, οι οποίες αποθηκεύονται στα χυμοτόπια των κυττάρων τους.

Το μόριο της χλωροφύλλης είναι μια οργανική ένωση με μαγνήσιο και έχει μια υδρόφοβη ουρά. Πολλά μόρια χλωροφύλλης στοιβάζονται το ένα δίπλα στο άλλο μέσα στα θυλακοειδή των χλωροπλαστών [H7].

Το καροτένιο βρίσκεται στα φύλλα πολλών δέντρων και συγκεκριμένα, στους χλωροπλάστες. Απορροφά το κυανούν και κυανοπράσινο τμήμα του ηλιακού φάσματος δίδοντας στα φύλλα ένα κίτρινο χρώμα. Αποτελεί ένωση σταθερότερη της χλωροφύλλης και γι' αυτό παραμένει στα φύλλα μετά την εξαφάνισή της δίνοντας τους έτσι ένα κίτρινο χρώμα [E8].

Πέρα από τις χρωστικές που προαναφέρθηκαν, το φύλλωμα περιέχει επίσης σε σχετικά μεγάλες ποσότητες αιθέρια έλαια, ρητινικά οξέα, κηρούς, στερόλες, καροτινοειδή, αλκαλοειδή, βιταμίνες και ένα μεγάλο αριθμό μεμονωμένων χημικών ενώσεων. Οι χημικές ενώσεις του φυλλώματος, ιδιαίτερα τα τερπένια, ποικίλουν στα διάφορα είδη δασοπονικών δέντρων.

Επίσης, το φύλλωμα περιέχει κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη και ανόργανα συστατικά. Τα ανόργανα αυτά συστατικά υπάρχουν σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το ξύλο και το φλοιό.

Γενικά, σε σχέση με το ξύλο η δομή και η σύσταση των δομικών συστατικών του φυλλώματος, διαφέρει σημαντικά. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση του ξύλου δεν αποδίδουν πιστά τη χημική σύσταση του φυλλώματος [E16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΑΥΣΗ

4.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ξύλου ή προκαλεί αποικοδόμηση των δομικών συστατικών σε απλές μονομερείς ενώσεις. Το μέγεθος της επίδρασης εξαρτάται από το ύψος της θερμοκρασίας, το χρόνο επίδρασης, τη ταχύτητα θέρμανσης, την υγρασία, το είδος του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο γίνεται η θέρμανση (αδρανές ή οξειδωτικό), την εξωτερική πίεση, τη παρουσία ή απουσία χημικών αντιδραστηρίων και καταλυτών, και τέλος από το είδος, τη φύση και τις διαστάσεις του ξύλου. [E8]

Θέρμανση του ξύλου σε θερμοκρασίες μικρότερες εκείνης κατά την οποία αρχίζει η καύση του ξύλου, προκαλούν αποσυνθετικές μεταβολές των συστατικών του ξύλου (χημικές μεταβολές), που οδηγούν σε ελάττωση του βάρους και συγχρόνως μείωση της μηχανικής αντοχής.

Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι οι σημαντικές βλάβες της δομής των κυττάρων του ξύλου, οι έντονες χημικές μεταβολές των συστατικών του και η εμφάνιση αερίων ενώσεων λόγω θερμικής διάσπασης του συμβαίνουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι χημικές μεταβολές των συστατικών του ξύλου, ως συνέπεια θέρμανσης σε κατάλληλες συνθήκες, βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητες του ξύλου π.χ. μείωση υγροσκοπικότητας και βελτίωση διαστασιακής σταθερότητας και βρίσκουν για αυτό πρακτική εφαρμογή. [E7]

Στη συνέχεια διαχωρίζουμε την επίδραση της θερμοκρασίας σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές :

- i. επίδραση της θερμοκρασίας έως 200 °C
- ii. επίδραση της θερμοκρασίας μεγαλύτερη των 200 °C

4.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΩΣ 200°C

Θερμοκρασία έως 100 °C μειώνει την ικανότητα προσρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον και ξηραίνει το ξύλο, αλλά η επίδραση δεν είναι μόνιμη διότι δεν έχουν προκληθεί χημικές μεταβολές στα συστατικά του. Με μείωση της θερμοκρασίας το ξύλο αποκτά τις αρχικές του ιδιότητες. Η μόνη μόνιμη παραμόρφωση του ξύλου που συμβαίνει σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C είναι η μείωση των μηχανικών αντοχών του, η οποία όμως θεωρείται ότι οφείλεται σε αντιδράσεις αποπολυμερισμού, καθώς δε παρατηρείται μείωση του ποσοστού των υδρογονανθράκων που περιέχει. Η μείωση των μηχανικών αντοχών του ξύλου είναι μεγαλύτερη σε ξύλα τα οποία έχουν υποστεί μακροχρόνια κατεργασία με χημικούς επιβραδυντές.[E8],[E2]

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C, η επίδραση στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες είναι ανάλογα με το ύψος της θερμοκρασίας καθώς και το χρόνο έκθεσης σε

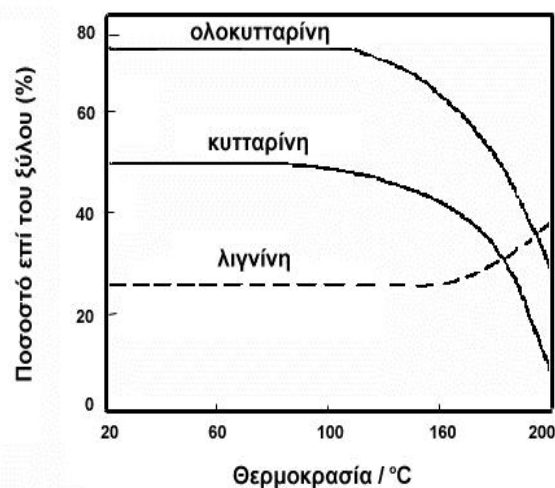
αυτήν, περισσότερο ή λιγότερο μόνιμες. Σχετικές έρευνες έδειξαν ότι σε θερμοκρασία 120 °C το ξύλο χάνει το 10% της αντοχής του σε ένα μήνα, αλλά παρουσιάζει την ίδια απώλεια αντοχής σε μια μόνο εβδομάδα αν θερμανθεί στους 140 °C.

Η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι επίσης συνάρτηση της υγρασίας. Ξηρό ξύλο παρουσιάζει ιδιότητες πλαστικοποίησης (δυνατότητες μόνιμης παραμόρφωσης) σε θερμοκρασίες 165-180 °C. Η θερμοκρασία πλαστικοποίησης (softening point) μειώνεται με την αύξηση της υγρασίας.

Οι μόνιμες μεταβολές στις ιδιότητες του ξύλου είναι αποτέλεσμα χημικών αλλοιώσεων των πολυμερών συστατικών του. Η απώλεια βάρους που λαμβάνει χώρα είναι αποτέλεσμα μερικής αποικοδόμησης συστατικών του ξύλου και μετατροπής τους σε πτητικά προϊόντα (CO, CO₂, H₂O κ.ά.) καθώς και απώλεια εκχυλισμάτων.

Χημική ανάλυση ξύλου *Pinus silvestris* εκτεθειμένου σε διάφορες θερμοκρασίες έδειξε ότι τα δομικά συστατικά του ξύλου παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα μέχρι τους 100 °C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το ποσοστό των πολυσακχαριτών (ολοκυτταρίνη) μειώνεται και το ποσοστό της λιγνίνης αυξάνεται.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι πολυσακχαρίτες αρχίζουν να αποικοδομούνται σε θερμοκρασία 120-160 °C. Οι ημικυτταρίνες είναι λιγότερο ανθεκτικές στη θερμότητα από τη κυτταρίνη και αρχίζουν να αποικοδομούνται στους 120 °C, ενώ το αντίστοιχο θερμικό σημείο έναρξης αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι 150-160 °C. Η μείωση του ποσοστού της ολοκυτταρίνης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μείωση του βαθμού πολυμερισμού της και στη μερική διάλυσή της κατά την απολίγνωση. [E8]



Διάγραμμα 4.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η λιγνίνη είναι περισσότερο ανθεκτική ωστόσο έχουν παρατηρηθεί διάφορες μεταβολές του μορίου της ακόμη και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 °C. Η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να «μαλακώνει» η λιγνίνη κυμαίνεται σύμφωνα με σχετικές έρευνες από 130-190 °C και εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι, η μέθοδος απομόνωσης της λιγνίνης, το μοριακό βάρος και το ποσοστό υγρασίας του δείγματος πριν αρχίσει ο θερμικός χειρισμός. [E8]

4.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΤΩΝ 200°C

4.3.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι φυσικοχημική μέθοδος διάσπασης της οργανικής ύλης που γίνεται με θέρμανση χωρίς τη παρουσία αέρα ή οξυγόνου.

Αποτελεί την αρχαιότερη βιομηχανική μέθοδο παραγωγής άνθρακα και χημικών προϊόντων (όπως CH_3OH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) από το ξύλο και άλλα λιγνοκυτταρινικά υλικά. Μάλιστα με τη πάροδο του χρόνου και τη συστηματική μελέτη του φαινομένου καθορίστηκαν συνθήκες και μέσα τα οποία άλλοτε ευνοούν τη παραγωγή «κάρβουνου» και άλλοτε τη παραγωγή πτητικών οργανικών προϊόντων σε βάρος βέβαια του στερεού υπολείμματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες που ευνοούν τη παραγωγή «κάρβουνου», θεωρητικά τουλάχιστον, καταπολεμούν τις δασικές πυρκαγιές, εφόσον περιορίζουν την έκλυση πτητικών και άρα εύφλεκτων προϊόντων. Ανάλογα με το κύριο παραγόμενο προϊόν η πυρόλυση ονομάζεται ανθρακοποίηση, ξηρή απόσταξη, καταστρεπτική απόσταξη, υγροποίηση και αεριοποίηση.[E8],[E9]

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C και απουσία αέρα το ξύλο αποσυντίθεται (πυρολύεται). Από θερμικές αναλύσεις στις διάφορες θερμοκρασίες έγινε γνωστό ότι η θερμική διάσπαση του ξύλου αρχίζει μεταξύ 270-280 °C. Τα δομικά συστατικά του αποικοδομούνται και η ινώδης μορφή του καταστρέφεται. Η αποικοδόμηση των δομικών συστατικών συνοδεύεται με παραγωγή αερίων, υγρών προϊόντων και ξυλάνθρακα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας ή χημικών προϊόντων.

Η απόδοση του ξύλου σε ξυλάνθρακα, υγρά και αέρια προϊόντα καθώς και η χημική σύσταση αυτών εξαρτάται από το είδος του ξύλου και κυρίως από τις συνθήκες πυρόλυσης (θερμοκρασία, ταχύτητα και διάρκεια θέρμανσης), και μπορεί να μεταβληθεί με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων καταλυτών κατά το θερμικό χειρισμό.

Η θερμοκρασία όπου αρχίζει η παραγωγή πτητικών προϊόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη ταχύτητα θέρμανσης ή το χρόνο επίδρασης της. [E8]

Για να γίνει περισσότερο κατανοητό το φαινόμενο της πυρόλυσης του ξύλου, αξίζει να γίνει ξεχωριστή αναφορά στην αποικοδόμηση των επιμέρους δομικών συστατικών του ξύλου.

Ημικυτταρίνες

Οι ημικυτταρίνες παρουσιάζονται πιο ευαίσθητες, συγκριτικά με τα άλλα δομικά συστατικά σε υψηλές θερμοκρασίες, και το ποσοστό τους στο ξύλο μειώνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 200 °C. Τα τελικά προϊόντα διάσπασης των ημικυτταρινών είναι η μεθανόλη, το οξικό οξύ και ορισμένες πτητικές ετεροκυκλικές ενώσεις (φουράνιο και βαλερολακτόνη).[E7]

Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη παρουσιάζει έντονη μείωση του βαθμού πολυμερισμού της σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200 °C. Η θερμική διάσπαση της δεν συνίσταται μόνο στη διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών του μακρομορίου της αλλά επί πλέον συμβαίνουν και ορισμένες αφυδραντικές και οξειδωτικές αντιδράσεις. Πιστεύεται ότι τα τελικά προϊόντα της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C είναι οι ανυδρογλυκόζες (κυρίως η λεβογλυκοζάνη), το φουράνιο και άλλες μικρομοριακές ενώσεις. [E7]

Λιγνίνη

Η λιγνίνη αν και αρχίζει να αποσυντίθεται (χάνει βάρος) σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην αεριοποίηση της σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Πιστεύεται ότι τα τελικά προϊόντα της θερμικής διάσπασης της, έχουν φαινολικό χαρακτήρα και η δομή τους είναι ανάλογη με εκείνης των δομικών μονάδων της λιγνίνης. Από τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης των κωνοφόρων προκύπτουν κυρίως παράγωγα του γουϊακιλίου (π.χ. γουϊακόλη, 4-μεθυλο-γουϊακόλη, 4-αίθυλο-γουϊακόλη κ.ά.) και της πυροκατεχίνης (π.χ. 4-μεθυλο-πυροκατεχίνη, 4-αίθυλο-πυροκατεχίνη κ.ά.). Στα πλατύφυλλα εκτός των παραπάνω προϊόντων αποικοδόμησης σχηματίζονται και τα αντίστοιχα παράγωγα του συρινγκιλίου και της πυρογαλλόλης. [E7]

Μακροσκοπική ταξινόμηση προϊόντων πυρόλυσης ξύλου

Ο αριθμός των χημικών ενώσεων που παράγονται κατά τη πυρόλυση του ξύλου είναι πολύ μεγάλος. Έχουν αναγνωρισθεί 86 φαινολικές ενώσεις, 77 οξέα και λακτάνες, 32 αλδεΐδες, 54 κετόνες, 17 αλκοόλες, 4 αιθέρες, 36 υδρογονάνθρακες, 18 φουράνες και 7 αμίνες. Το ποσοστό και η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία ή το ρυθμό αύξησης της και τη σύσταση του ξύλου. [E8]

Γενικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 °C τα δομικά συστατικά του ξύλου αποικοδομούνται πλήρως σε μονομερείς ενώσεις οι οποίες αποσυντίθενται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες προϊόντων.

• Αέρια, μη συμπυκνούμενα, προϊόντα και πτητικά (συμπυκνούμενα) συστατικά

Τα αέρια, μη συμπυκνούμενα, προϊόντα ανέρχονται περίπου στο 20% του βάρους του ξηρού υλικού και η έκλυσή τους αρχίζει αρκετά νωρίς. Μάλιστα το ποσοστό αυτό αυξάνεται όσο η θερμοκρασία της πυρόλυσης ανεβαίνει και η παραγωγή τους κυριαρχεί στις υψηλότερες θερμοκρασίες ($\Theta > 600$ °C). Τα αέρια αυτά προϊόντα προκύπτουν από όλα τα συστατικά του ξύλου και αποτελούνται κατά κύριο λόγο από CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, H₂ και άλλους υδρογονάνθρακες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ποσοστό του H₂ σε βάρος των CO₂ και CO. [E9]

Τα πτητικά συστατικά αποτελούνται από νερό, αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη), οργανικά οξέα (κυρίως οξικό οξύ), κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες κ.ά. οργανικά πτητικά και προέρχονται κυρίως από τη πυρόλυση των πολυσακχαριτών. [E8]

- **Υγρές ενώσεις (βιοέλαιο ή tar ή πίσέλαια)**

Το ποσοστό του βιοελαίου κυμαίνεται από 15-20% εξαρτώμενο από το είδος του ξύλου και από το τύπο και τις συνθήκες της πυρόλυσης. [E9]

Είναι μίγμα φαινολικών ενώσεων (κύρια προϊόντα αποικοδόμησης λιγνίνης), λεβογλυκοζάνης, φουράνης, φουρφουράλης και άλλων προϊόντων αποικοδόμησης των πολυσακχαριτών. Το βιοέλαιο των κωνοφόρων περιλαμβάνει επίσης ρητινώδη συστατικά. [E8]

Το βιοέλαιο διακρίνεται σε A-tar ή tar από κατακάθιση, η οποία παραλαμβάνεται από το «αργό» βιοέλαιο με διαχωρισμό από καθίζηση και σε B-tar ή διαλυτή tar, η οποία είναι διαλυμένη στο διάλυμα του οξικού οξέος που προκύπτει από την πυρόλυση.

Η A-tar είναι φαινολικού χαρακτήρα και διαιρείται σε έλαια (tar oils) και πίσσες (tar pitch). Η σύσταση της εξαρτάται από το είδος του ξύλου και τις συνθήκες της πυρόλυσης. Σαν παράδειγμα μία A-tar από κωνοφόρα περιέχει 60% φαινόλες, 10% οργανικά οξέα και 30% ουδέτερες ουσίες που είναι οξυγονούχες ενώσεις και υδρογονάνθρακες. [E9]

Οι φαινόλες είναι ένα από τα σπουδαιότερα προϊόντα της απόσταξης του ξύλου. Σχηματίζονται κύρια από τη λιγνίνη και μόνο ελάχιστο ποσοστό τους προέρχεται από υδατάνθρακες και αυτό σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες.

Για να αυξηθεί η απόδοση σε φαινόλη και ως εκ τούτου να μειωθεί ο σχηματισμός στερεού υπολείμματος (δηλαδή για αποτελέσματα αντίθετα με αυτά που επιζητούνται στον έλεγχο των δασικών πυρκαγιών) πρέπει η πυρόλυση να γίνεται με υψηλή ταχύτητα θέρμανσης σε $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Αυτό μεταφερόμενο στις δασικές πυρκαγιές δείχνει ότι στα πρώτα στάδια τους, όπου οι ρυθμοί θέρμανσης είναι σχετικά μικροί, αυτές ελέγχονται ευκολότερα, μιας και είναι λιγότερα τα πτητικά προϊόντα. Επίσης ο λόγος των αερίων προϊόντων προς τα υγρά εξαρτάται πολύ από το χρόνο παραμονής των προϊόντων πάνω από τη ζώνη θέρμανσης. Όσο αυξάνει ο χρόνος παραμονής τόσο η απόδοση σε φαινόλες μικραίνει. Αυτό σημαίνει ότι σε συνθήκες άπνοιας η απόδοση σε πτητικά μικραίνει και συνεπώς οι δασικές πυρκαγιές ελέγχονται ευκολότερα. [E9]

Το ποσοστό των υγρών προϊόντων είναι δυνατό να αυξηθεί σε μεγάλα ποσοστά με τη χρησιμοποίηση υψηλών πιέσεων και διαφόρων καταλυτών όπως CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ni, διάφορες βάσεις, οξέα κ.ά.

Η B-tar προέρχεται βασικά από τους υδατάνθρακες του ξύλου (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες), όπως δείχνει η μείωση της αν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιηθεί φλοιός δέντρων, ο οποίος είναι σαφώς φτωχότερος σε κυτταρίνη. Το ολικό ποσό της B-tar είναι περίπου τα 2/3 της A-tar. Αν η πυρόλυση γίνει με γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης τότε το ποσοστό της B-tar γίνεται μεγαλύτερο εκείνου της A-tar. Στους 200°C η B-tar αποσυντίθεται με μια εξώθερμη αντίδραση δίνοντας CO_2 και διαχωριζόμενη από το νερό αφήνει μια αδιάλυτη πίσσα. Μετά την απομάκρυνση της A-tar η ακάθαρτη B-tar περιέχει: 8-10% CH_3COOH και ομόλογά του, 3% ακάθαρτη CH_3OH , 7% διαλυτή tar και 80% νερό. Από το μίγμα αυτό διαχωρίζεται το CH_3COOH με διάφορες τεχνικές. [E9]

- **Στερεά (καρβουνώδες υπόλειμμα, άνθρακας, γνωστό ως char)**

Το ποσοστό του στερεού υπολείμματος κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε 35%, εξαρτώμενο από το είδος του ξύλου αλλά και από τις φυσικές παραμέτρους και συνθήκες που επικρατούν κατά τη πυρόλυση . Το char προέρχεται κυρίως από τη λιγνίνη και είναι σταθερότερο αφού είναι πλούσιο σε αρωματικούς – σταθερούς δακτυλίους. [E9]

Για το κύριο αυτό προϊόν έχει βρεθεί ότι η απόδοση του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Φαίνεται μάλιστα ότι η μείωση αυτή σταθεροποιείται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C ενώ το ποσοστό του char είναι μεγάλο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (200-400 °C). Ένα πρώτο δηλαδή βασικό συμπέρασμα είναι ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης τόσο μεγαλύτερο το ποσό του στερεού υπολείμματος αλλά ταυτόχρονα τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητά του σε C. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω πίνακα 4.1.

Όταν η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας έως τους 500 °C είναι μικρή το κύριο παραγόμενο προϊόν είναι ο άνθρακας ενώ όταν είναι μεγάλη (flash pyrolysis) όπως έχει ήδη αναφερθεί το κύριο προϊόν είναι τα υγρά (πίσσα και συμπυκνούμενα αέρια). Επίσης το ποσοστό του char αυξάνεται σε μεγάλους χρόνους παραμονής των προϊόντων πάνω από τη ζώνη θέρμανσης.[E8]

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500 °C οι μονομερείς ενώσεις των υγρών συστατικών (κυρίως των πτητικών) διασπώνται σε αέρια προϊόντα ενώ το ποσοστό του άνθρακα μειώνεται. Επίσης η σύσταση των αερίων συστατικών μεταβάλλεται (μειώνεται το ποσοστό του CO₂ και CO και των υδρογονανθράκων και αυξάνεται το ποσοστό του H₂). Παρουσία περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου όλα τα συστατικά της πυρόλυσης αεριοποιούνται, ακόμη και ο άνθρακας, σε CO, CO₂ και H₂ (συνθετικό αέριο). [E8]

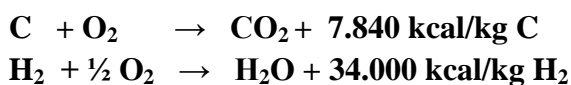
Πίνακας 4.1. Θερμοκρασία πυρόλυσης-Απόδοση

Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Περιεκτικότητα σε C (%)	Απόδοση (%)
200	52,3	91,8
400	82,7	37,8
600	92,6	31,0
800	95,8	26,7
1000	96,6	26,5

4.3.2. Καύση

Η καύση είναι η ταχεία χημική ένωση του οξυγόνου με τα χημικά στοιχεία της καύσιμης ύλης που συνοδεύεται από έκλυση φωτός και θερμότητας. Τα κύρια καύσιμα χημικά στοιχεία των λιγνοκυτταρινικών υλικών είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο.

Η πλήρης καύση (οξειδωση) των στοιχείων αυτών δίνει CO₂, H₂O και εκλύει μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας κατά το παρακάτω σχήμα :



▪ **Θερμοκρασία ανάφλεξης** είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα σώμα έχει παράγει από την επιφάνειά του τόσους εύφλεκτους ατμούς οι οποίοι να μπορούν να αναφλεχτούν στιγμιαία, αν βρεθούν κοντά σε μια πηγή ανάφλεξης. Δεν είναι όμως οι ατμοί αρκετοί για να για να διατηρήσουν τη καύση διότι μόλις καταναλωθούν, η φωτιά σβήνει. (για το ξύλο 204 °C). [E8]

▪ **Θερμοκρασία αυτανάφλεξης** είναι η θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί που έχουν παραχθεί από την επιφάνεια ενός υλικού αναφλέγονται αυτόματα, χωρίς να έρθουν σε επαφή με κάποια πηγή ανάφλεξης και είναι επαρκείς ώστε να διατηρήσουν τη καύση και μετά την απομάκρυνση της φλόγας ή της σπίθας. [E8]

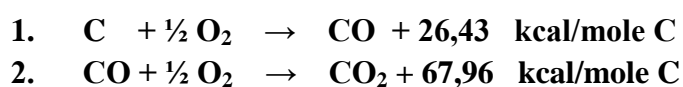
Η καύση του ξύλου μπορεί να αρχίσει όταν το ξύλο έρθει σε επαφή με φλόγα ή σπινθήρα υψηλής θερμοκρασίας (ανάφλεξη), είτε θερμαινόμενο σε υψηλές θερμοκρασίες (αυτανάφλεξη). Και στις δύο περιπτώσεις η καύση αρχίζει με θέρμανση του ξύλου σε θερμοκρασίες που αρχίζουν να παράγονται καύσιμα αέρια. Η θερμοκρασία ανάφλεξης είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης και κυμαίνεται ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, το είδος, τη μορφή και το μέγεθος του ξύλου από 220-350 °C. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι μεγαλύτερη των 350 °C. [E8]

Όταν η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου γίνεται παρουσία αέρα ή οξυγόνου τα παραγόμενα προϊόντα της πυρόλυσης καίγονται. Η καύση των αερίων και των υγρών προϊόντων είναι ταχεία και συνοδεύεται με φλόγα (flaming combustion), ενώ η καύση του άνθρακα είναι βραδεία και χωρίς φλόγα (πυράκτωση, glowing combustion). [E8]

Τα προϊόντα της πυρόλυσης διαχέονται από την επιφάνεια του υλικού προς τον περιβάλλοντα χώρο όπου και αναμειγνύμενα με το O₂ του αέρα δίνουν καύσιμα αέρια μίγματα τα οποία αναφλέγονται. Η καύση αυτή των πτητικών αερίων είναι σημαντικά εξώθερμη αντίδραση και η εκλυόμενη ενέργεια εν μέρει ακτινοβολείται στο περιβάλλον και εν μέρει επανέρχεται προς το υλικό ανατροφοδοτώντας έτσι τη πυρόλυση η οποία συνεχίζει τη παροχή καυσίμων πτητικών προϊόντων. [E9]

Καύση των αυξανόμενων ποσοτήτων αερίων και υγρών αυξάνει τη ταχύτητα πυρόλυσης και τελικά τη ταχύτητα της καύσης. Η συνέχεια και η ταχύτητα της καύσης εξαρτάται από τη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου στο άμεσο περιβάλλον που γίνεται η καύση και τη δυνατότητα μεταφοράς αρκετής ενέργειας από τις φλόγες στο ξύλο ώστε να διατηρείται η παραγωγή καυσίμων αερίων. [E10]

Η καύση του στερεού άνθρακα είναι βραδεία και γίνεται σε δύο στάδια :



Στο πρώτο στάδιο γίνεται ατελής καύση του άνθρακα σε μονοξείδιο. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υλικού και προχωρεί αργά προς το εσωτερικό της μάζας του. Η απαιτούμενη θερμοκρασία για τη καύση (πυράκτωση) του άνθρακα είναι μεγαλύτερη των 500 °C.

Στο δεύτερο στάδιο το σχηματιζόμενο μονοξείδιο καίγεται, μαζί με τα άλλα αέρια, σε CO₂. Καύση του ξύλου στον ελεύθερο αέρα συνοδεύεται με έκλυση καπνού (νερό, μισοκαμένα τεμάχια ξύλου, στάχτη, ημικαμμένα πτητικά συστατικά κ.ά.).

Η πυράκτωση είναι ανεξάρτητη από τη καύση με φλόγα των αερίων και των υγρών προϊόντων και συνοδεύεται από εκπομπή ορατού φωτός από την επιφανειακή ζώνη καύσης.

Ο άνθρακας μετά τη καύση του αφήνει ως στερεό υπόλειμμα την τέφρα (ash ή στάχτη). Πρόκειται για τις ανόργανες στερεές ουσίες οι οποίες προϋπήρχαν στη σύσταση του ξύλου και οι οποίες παρέμειναν μετά τη καύση. [E11]

4.3.3. Καύση δομικών συστατικών ξύλου

Γενικά έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι τα μικρής μοριακής μάζας εκχυλίσματα που είναι διαλυτά στον αιθέρα και ιδιαίτερα οι τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες (συστατικά του τερεβινθελαιίου) εξατμίζονται γρήγορα και καίγονται με φλόγα στην αέρια φάση. Έχοντας μάλιστα μεγάλη θερμότητα καύσης (7.720 kcal/kg έναντι 3.850 kcal/kg για τη κυτταρίνη και 5.860 kcal/kg για τη λιγνίνη) προωθούν τη πυρόλυση και καύση του κυτταρινικού και λιγνιτικού μέρους της δασικής ύλης. Συνεπώς η περιεκτικότητα σε εκχυλίσματα και ειδικότερα αυτά που είναι διαλυτά σε αιθέρα αποτελούν ένα πρώτο κριτήριο επικινδυνότητας (ευφλεκτικότητας) της δασικής ύλης. Μάλιστα είναι αυτά που διαμορφώνουν την αναφλεξιμότητα του καυσίμου δηλαδή το χρόνο που μεσολαβεί από τη προσαγωγή της πηγής θερμότητας έως την ανάφλεξη. Όσο περισσότερα είναι αυτά τόσο γρηγορότερα αναφλέγεται το καύσιμο.

Η κυτταρίνη διαμορφώνει τη διατήρηση στη καύση και τη ταχύτητα κατανάλωσης του καυσίμου μια και αυτή πυρολύεται ευκολότερα από τη λιγνίνη, τροφοδοτώντας σταθερά πια τη φλόγα η οποία προήλθε από τα εκχυλίσματα. Άρα αυξημένη κυτταρίνη έναντι λιγνίνης σημαίνει ομαλότερη και σταθερότερη καύση στην αέρια φάση από τα προϊόντα της πυρόλυσης που είναι πτητικά στο σχηματισμό του βιοέλαιου.

Οι ημικυτταρίνες πυρολύονται ευκολότερα από τη κυτταρίνη αν εξετάζονται ιδιαίτερα και όχι συνολικά ως ολοκυτταρίνη.

Η λιγνίνη ευνοεί τη καύση με πυράκτωση μια και συμμετέχει σε μεγάλο ποσοστό στο σχηματισμό του στερεού υπολείμματος. Συνεπώς αυξημένη λιγνίνη έναντι κυτταρίνης καθιστά το υλικό λιγότερα επικίνδυνο.

Όσον αφορά τα ανόργανα συστατικά φαίνεται να δρουν επιβραδυντικά στο φαινόμενο της καύσης πέρα από το γεγονός της ποσοστιαίας μείωσης της καύσιμης ύλης από την αυξημένη παρουσία τους. [E9]

Σπουδαίο ρόλο κατέχει η θερμική αξία ή θερμογόνος δύναμη. Το πόση θερμική ενέργεια δηλαδή θα απελευθερωθεί, αν καεί πλήρως μια μονάδα μάζας της καύσιμης ύλης. Εκφράζεται κυρίως σε kcal/kg. [E3]

Η θερμική αξία των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) κυμαίνεται από 4100-4350 kcal/kg, της λιγνίνης από 6100-6500 kcal/kg και των εκχυλισμάτων

από 4100-9150 kcal/kg. Το ποσοστό των παραπάνω χημικών συστατικών είναι διαφορετικό στα διάφορα δασοπονικά είδη καθώς και στα διάφορα τμήματα (ξύλο, φλοιός, κορυφές, κλάδοι, φύλλωμα κ.λ.π.) του ίδιου δέντρου. Έτσι η θερμική αξία (απόλυτα ξηρής μάζας) διαφόρων ειδών δασικής βιομάζας βρέθηκε να κυμαίνεται από 4200-6280 kcal/kg. Η μέση θερμική αξία των πλατύφυλλων (ποσοστό λιγνίνης κατά μέσο όρο 22%) είναι περίπου 4500 kcal/kg και των κωνοφόρων (ποσοστό λιγνίνης κατά μέσο όρο 30%, μεγαλύτερο ποσοστό ρητινωδών εκχυλισμάτων) είναι περίπου 4900 kcal/kg.

Ο φλοιός και τα κλαδιά έχουν μεγαλύτερη θερμική αξία από το ξύλο. Γενικά η θερμική αξία ενός υλικού σχετίζεται με το περιεχόμενο ποσοστό άνθρακα και υδρογόνου. Η μικρή θερμική αξία του ξύλου και του φλοιού σε σχέση με τα άλλα καύσιμα υλικά οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό οξυγόνου που είναι ενωμένο κυρίως στους πολυσακχαρίτες. Για την ίδια αιτία η κυτταρίνη (C=41%, O=53%, H=6%) έχει μικρότερη θερμική αξία από το ξύλο και ακόμα μικρότερη από τη λιγνίνη (C=72%, O=22%, H=6%), στα φαινολικά και ρητινώδη εκχυλίσματα το ποσοστό του άνθρακα κυμαίνεται από 75-90% και του υδρογόνου από 7-12%. [E8]

4.4. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΣΤΗ ΚΑΥΣΗ

Όσον αφορά την ανθεκτικότητα του ξύλου στη καύση μπορούμε να πούμε ότι εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (ιδιότητες του ξύλου) όπως μέγεθος και μορφή, υγρασία, πυκνότητα, χημική σύσταση, περιεκτικότητα σε εκχυλίσματα (ρητίνη, πτητικά συστατικά), κ.α.

▪ **Μέγεθος και μορφή :** Το μέγεθος και το σχήμα του ξύλου έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στη ταχύτητα και πορεία της καύσης. Η καύση με ανάφλεξη είναι καταρχήν φαινόμενο επιφάνειας και η πορεία της εξαρτάται από την επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο του ξύλου. Όταν το ξύλο έρθει σε επαφή με φλόγα ή σπινθήρα θερμαίνεται πρώτα το σημείο επαφής του ξύλου σε θερμοκρασία πυρόλυσης και καίγονται τα παραγόμενα αέρια. Η καύση των αερίων λαμβάνει χώρα σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του ξύλου και η παραγόμενη θερμότητα επιταχύνει την ανθρακοποίηση της επιφάνειας. Η καύση επεκτείνεται πρώτα στην επιφάνεια και στη συνέχεια προχωρεί στο εσωτερικό. Η ταχύτητα εισόδου της θερμότητας στη μάζα του ξύλου είναι βραδεία (το ξύλο έχει μικρή θερμοαγωγιμότητα) και επιβραδύνεται ακόμη περισσότερο από το σχηματιζόμενο επιφανειακό στρώμα άνθρακα. Έτσι η πορεία της καύσης προς το εσωτερικό του ξύλου είναι βαθμιαία. Η συνέχιση της καύσης εξαρτάται από τη ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας, τη ταχύτητα εισόδου της στη μάζα του ξύλου καθώς και τη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου στο εσωτερικό του ξύλου. Μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο ή το βάρος του ξύλου (μεγάλη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου, μικρό βάθος εισόδου) συντελεί σε ταχεία πλήρη καύση. [E8]

Το κλάσμα της εξωτερικής επιφάνειας ενός σώματος προς την ολική μάζα του είναι η ειδική επιφάνεια και η τιμή του είναι ανάλογη με το βαθμό ευκολίας ανάφλεξης του υλικού. Όσο περισσότερο άνθρακα ή κάποιο άλλο στοιχείο που ενώνεται εύκολα με το οξυγόνο περιέχει η ύλη, τόσο πιο εύφλεκτο είναι. [E7]

Για το λόγο αυτό, ξύλο μικρών διαστάσεων (ξύλοτεμαχίδια, σκόνη) καίγονται εύκολα, ενώ ξύλα μεγάλων διαστάσεων παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα.

▪ **Υγρασία :** Επιβραδύνει ή εμποδίζει την ανάφλεξη και τη καύση διότι απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για την εξάτμισή της. Η εξάτμιση της υγρασίας μειώνει τη διαθέσιμη θερμότητα και εμποδίζει ή επιβραδύνει τη θέρμανση της ξύλινης μάζας στις θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η υγρασία επίσης καταλαμβάνει τους κενούς χώρους στη μάζα του ξύλου και στα κυτταρικά τοιχώματα και μειώνει τη διαθεσιμότητα οξυγόνου για καύση. Στη μεγάλη υγρασία και στις μεγάλες διαστάσεις οφείλεται κατά κύριο λόγο η ανθεκτικότητα του ξύλου των κορμών στις δασικές πυρκαγιές. Οι πυρκαγιές καίνε το φύλλωμα και τα μικρά κλαδιά, ενώ ο κορμός απανθρακώνεται μόνο εξωτερικά (συνήθως απανθρακώνεται μόνο ο φλοιός). [E8]

▪ **Πυκνότητα και δομή :** Επηρεάζουν την καύση του κυρίως με τη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου στη μάζα του. Ξύλα με μικρή πυκνότητα έχουν μεγάλο ποσοστό κενών χώρων (οξυγόνο) και καίγονται ευκολότερα από ξύλα μεγάλης πυκνότητας. Για τον ίδιο λόγο διασπορόπορα πλατύφυλλα με πιο ομοιόμορφη κατανομή των πόρων καίγονται ευκολότερα από τα δακτυλιόσπορα πλατύφυλλα.

Τέλος η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες καίγονται ευκολότερα από τη λιγνίνη. Για το λόγο αυτό, ξύλο με μικρό ποσοστό λιγνίνης (πλατύφυλλα), καίγεται ευκολότερα από ξύλο ίσης πυκνότητας με μεγάλο ποσοστό λιγνίνης (κωνοφόρα). Επίσης διάφορα εκχυλίσματα, όπως η ρητίνη και τα πτητικά συστατικά, αναφλέγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το ξύλο και επιταχύνουν την ανάφλεξη και καύση του ξύλου. Από την άποψη αυτή λοιπόν, ξύλο κωνοφόρων πλούσιο σε ρητίνη (ιδιαίτερα τα πρέμνα πεύκης) είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και χρησιμοποιείται για ανάφλεξη (προσάναμμα) άλλων ξύλων. [E8]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ

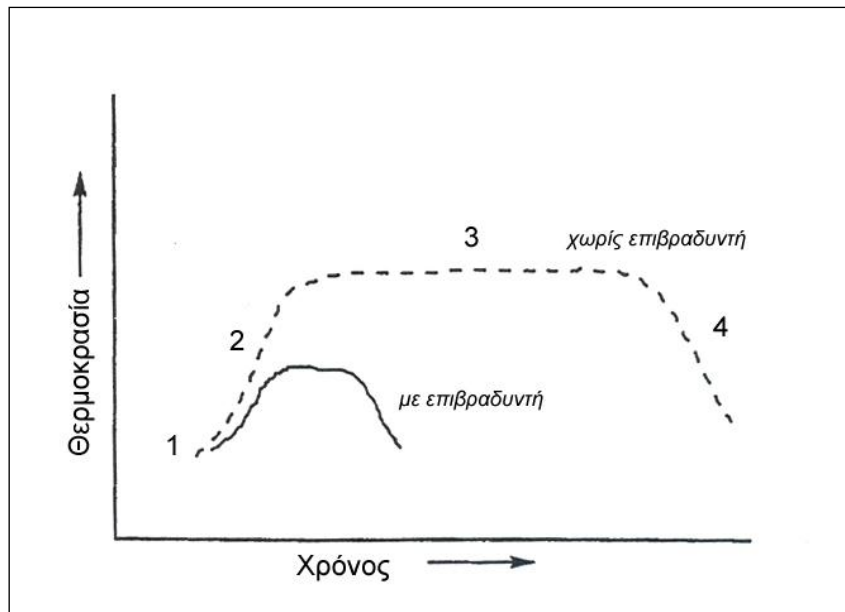
5.1. Η έννοια του επιβραδυντή

Ως επιβραδυντές (fire retardants) χαρακτηρίζονται εκείνες οι ουσίες που καίγονται αργά ή δεν επιτρέπουν την γρήγορη μετάδοση της φωτιάς και έχουν σαν συνέπεια το σβήσιμο ή περιορισμό της φλόγας. Είναι προϊόν της επιστήμης του 20^{ου} αιώνα, αιώνα στον οποίο εκφράστηκε η ανάγκη για αντιμετώπιση μιας από τις μεγαλύτερες μάστιγες που απειλούν το περιβάλλον, της πυρκαγιάς. Αναφέρεται πως αρχικά χρησιμοποιήθηκε το βορικό νάτριο και το χλωριούχο ασβέστιο ενώ αργότερα ανακαλύφθηκε και το βορικό-νάτριο ασβέστιο. Οι ρίψεις αυτών των επιβραδυντών πραγματοποιούνταν από αέρος. Γρήγορα όμως εγκαταλείφθηκαν διότι προκαλούσαν διάβρωση στα μέταλλα των δεξαμενών και αποστείρωναν το έδαφος. Έπειτα χρησιμοποιήθηκαν άλλες ενώσεις όπως ο διογκούμενος άργιλος-μπετονίτης, τα πυκνόμενα φωσφορικά διαμμόνιο και θειικό αμμώνιο, αφρώδεις ουσίες κ.τ.λ. Η παγκόσμια κατανάλωση σε επιβραδυντικές ουσίες το 1992 έχει υπολογισθεί ίση με 358 εκατομμύρια kg το κόστος των οποίων ανερχόταν σε \$1169 εκατομμύρια [E11]. Σήμερα υπάρχουν πολλές επιβραδυντικές ουσίες αλλά οι μελέτες συνεχίζονται για όλο και αποτελεσματικότερες, οικονομικότερες και με φιλικότερη προς το περιβάλλον συμπεριφορά, ουσίες, όπως είναι για παράδειγμα οι ορυκτοί επιβραδυντές, οι οποίοι αποτελούν και αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Έτσι, η χρησιμοποίηση των επιβραδυντών στις δασικές πυρκαγιές εξαρτάται από τα αποτελέσματα και το κόστος. Είναι βέβαιο ότι βοηθούν με ποικίλους τρόπους την κατάσβεση, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι:

- Ψύξη καύσιμης ύλης
- Αλλαγή πορείας καύσης και επέμβαση στην οξειδωση, στη ζώνη της καύσης
- Υποβοήθηση της πυράκτωσης, παρά την έκλυση αερίων καιγόμενων προϊόντων
- επέμβαση στην δημιουργία της φλόγας, εμποδίζοντας την αλυσιδωτή διαδικασία της καύσης [E7].

Στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι σύγχρονες τεχνικές κατάσβεσης δρουν με ένα συνδυασμό των παραπάνω μηχανισμών και επιλέγεται ο καταλληλότερος επιβραδυντής ανάλογα με το είδος πυρκαγιάς (δασική, βιομηχανική, αστική) και το είδος της καύσιμης ύλης. Η διαφορά που προκαλείται σε μια πυρκαγιά από τη χρήση του χημικού επιβραδυντή, μπορεί να απεικονιστεί στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 5.1. Η επίδραση ενός επιβραδυντή στα στάδια ζωής μιας πυρκαγιάς
1. έναρξη 2. διάδοση 3. σταθερή καύση 4. τερματισμός

Οι διάφορες ουσίες για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικοί επιβραδυντές φωτιάς πρέπει να πληρούν ένα σύνολο ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα θα πρέπει να:

- Καταλύουν την θερμική αποσύνθεση του υλικού στο θερμοκρασιακό στάδιο των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$) οπότε και τα εκλυόμενα πτητικά δεν αναφλέγονται.
- Απορροφούν ποσά θερμότητας με ενδόθερμες διαδικασίες όπως π.χ. με δική τους αφυδάτωση ώστε να επιβραδύνουν την έκλυση πτητικών.
- Αλλάζουν τον μηχανισμό της πυρολυτικής διάσπασης αλλάζοντας έτσι την φύση των εκλυόμενων πτητικών.
- Εκλύουν αέρια προϊόντα σταθερά, μη αναφλέξιμα, τα οποία να αραιώνουν το αέριο μίγμα πτητικών-αέρα.
- Μειώνουν την ευφλεκτικότητα του κατεργασμένου υλικού σε σχέση με το μη κατεργασμένο υλικό. Η ευφλεκτικότητα αυτή ορίζεται και ελέγχεται ποσοτικά από κάποιο ή κάποια αποδεκτά tests ευφλεκτικότητας.
- Μειώνουν ή τουλάχιστον να μην αυξάνουν την παραγωγή καπνού κάτω από επίσης καθορισμένες συνθήκες ελέγχου.
- Μην αυξάνουν την τοξικότητα των προϊόντων καύσης συγκρινόμενη με εκείνη των προϊόντων μη κατεργασμένου υλικού.
- Να είναι «φιλικόι» προς το περιβάλλον γενικότερα και κύρια την περίοδο αυτή να μην επηρεάζουν την στοιβάδα του Όζοντος μέσω αλογόνων ή παραγώγων τους.
- Θα πρέπει τα κατάλοιπά τους να επιτρέπουν αν όχι να ευνοούν την αναδάσωση των καμένων περιοχών.
- Να διαθέτουν χημική σταθερότητα υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας.

- Να είναι αποδοτικοί, ώστε να μην απαιτείται μεγάλη ποσότητα για να επιδράσουν.
- Να είναι εύκολοι στην εφαρμογή τους.
- Να είναι ανθεκτικοί σε αποικοδόμηση από νερό και υπεριώδη ακτινοβολία.
- Και τέλος θα πρέπει να έχουν σχετικά χαμηλή τιμή [E8].

5.2. Είδη επιβραδυντών

Οι διάφοροι επιβραδυντές (ή αντιπυρικές ουσίες) που χρησιμοποιούνται σήμερα μπορούν να διακριθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις εμποτιστικές και τα επικαλυπτικές.

➤ Εμποτιστικές αντιπυρικές ουσίες

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται διάφορες χημικές ουσίες που συνήθως είναι υδατοδιαλυτά άλατα που έχουν σαν βάση το θειικό αμμώνιο (AS) και διάφορους φωσφορικούς αναμίκτες μαζί με κάποιον αντιοξειδωτικό παράγοντα, διάφορα συντηρητικά ξύλου καθώς και άλλες αντιπυρικές ουσίες όπως βορικό οξύ. Τα άλατα αυτά εφαρμόζονται με πίεση γιατί με μεθόδους εφαρμογής (με επάλειψη, ψεκασμό, εμβάπτιση κ.τ.λ.) δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητικός βαθμός εμποτισμού.

Οι εμποτιστικές αντιπυρικές ουσίες παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις επικαλυπτικές:

1. σε συνθήκες βιομηχανικής εφαρμογής είναι δυνατός πληρέστερος έλεγχος της διαδικασίας εμποτισμού.
2. έχουν μεγαλύτερη και σταθερότερη πρόσφυση στο ξύλο καθώς και μεγαλύτερη διάρκεια.
3. και τα εμποτιστικά άλατα και το νερό που είναι διαλύτης τους είναι πολύ φθηνότερα από τα συνήθως χρησιμοποιούμενα επικαλυπτικά αντιπυρικά.
4. είναι δυνατόν να συμπεριλαμβάνονται στα εμποτιστικά αντιπυρικά άλατα και ειδικά μυκηκτόνα και εντομοκτόνα για την ταυτόχρονη προστασία του ξύλου από τους βιολογικούς του εχθρούς.

Οι εμποτιστικές αντιπυρικές ουσίες παρουσιάζουν τα ακόλουθα μειονεκτήματα σε σχέση με τις επικαλυπτικές:

1. για την εφαρμογή των ουσιών αυτών απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις και έτσι το κόστος του εμποτισμού είναι αρκετά υψηλό.
2. εάν τα εμποτιστικά εναποθεθούν βαθιά στο ξύλο τότε δεν είναι πολύ αποτελεσματικά.
3. πολλές φορές λόγω της υδατοδιαλυτότητάς τους προκαλείται κρυστάλλωση των αλάτων στην επιφάνεια και περαιτέρω δυσκολίες αν το ξύλο πρόκειται να βαφτεί.
4. λόγω των ισχυρών οξέων ή βάσεων που περιέχονται τα οποία προσβάλλουν την κυτταρίνη επέρχεται αλλοίωσή της κατά την ξήρανση του ξύλου και μείωση της μηχανικής αντοχής του.

➤ Επικαλυπτικές αντιπυρικές ουσίες

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται διάφορα αντιπυρικά βερνίκια ή χρώματα που εφαρμόζονται στην επιφάνεια του ξύλου. Οι μέθοδοι εφαρμογής τους γίνεται με πινέλο, με ρολό ή με ψεκασμό. Δεν πρέπει να συγχέονται με τα διακοσμητικά χρώματα ή βερνίκια. Στην κατηγορία αυτή διακρίνονται δυο τύποι, ανάλογα με την αντίδρασή τους στην φωτιά, οι διογκούμενες ουσίες και οι μη διογκούμενες ουσίες.

- Διογκούμενες ουσίες. Οι επιφάνειες του ξύλου που έχουν περαστεί με αυτές, μόλις προσβληθούν από φλόγες αρχικά μαλακώνουν και παράγουν διάφορα άφλεκτα αέρια. Τα αέρια αυτά παγιδεύονται στην μάζα του υλικού δημιουργώντας φυσαλίδες και έτσι παράγεται αφρός. Το αφρώδες στρώμα που δημιουργείται έχει πάχος πάνω από 50 φορές μεγαλύτερο από το αρχικό στρώμα διαστρώσεως. Στο στάδιο αυτό το αφρώδες στρώμα στερεοποιείται σχηματίζοντας ένα μονωτικό ανθρακοειδές στρώμα που προστατεύει την επιφάνεια του ξύλου από την φωτιά. Τα διογκούμενα αντιπυρικά περιέχουν διάφορες ενώσεις όπως έναν παράγοντα διογκώσεως που δημιουργεί τα αέρια, μια πηγή άνθρακα που σχηματίζει το μονωτικό στρώμα και επίσης έναν αφυδωτικό παράγοντα που σταθεροποιεί το αφρώδες στρώμα.

- Μη διογκούμενες ουσίες. Περιέχουν ενώσεις που θερμαινόμενες επιδρούν χημικά στην διαδικασία της καύσης. Έτσι μερικοί τύποι περιέχουν ενώσεις πυριτικής ή βορικής σύστασης που λιώνουν με την φωτιά σχηματίζοντας ένα προστατευτικό υαλώδες στρώμα. Γενικά έχουν μικρότερη αποτελεσματικότητα από τις διογκούμενες ουσίες.

Πλεονεκτήματα επικαλυπτικών αντιπυρικών :

1. Η επιφανειακή διάστρωση των ουσιών αυτών έχει σημαντική αρνητική επίδραση στην εξάπλωση της φωτιάς.
2. είναι οικονομικότερες γιατί η εφαρμογή τους μπορεί να γίνει χωρίς την μετακίνηση της ξυλείας στις εγκαταστάσεις εμποτισμού.

Μειονεκτήματα :

1. Ο έλεγχος του επιθυμητού πάχους διαστρώσεως είναι δύσκολος με αποτέλεσμα τον κίνδυνο ανεπαρκούς προστασίας κάποιου τμήματος.
2. Δεν υπάρχει προστασία σε βάθος.
3. Συνήθως είναι ευπαθή στην υγρασία.

[Ξ8]

5.3. Χρησιμοποιούμενα συστήματα καταστολής

Τα χρησιμοποιούμενα συστήματα καταστολής των δασικών πυρκαγιών περιλαμβάνουν:

1. **Χημικούς επιβραδυντές μακράς δράσης**, που είναι ουσίες που δρουν και μετά την εξάτμιση του νερού (π.χ. φωσφορικά και θειικά άλατα του αμμωνίου)

Τα διαδοχικά στάδια που επενεργούν τα επιβραδυντικά μακράς δράσης είναι:

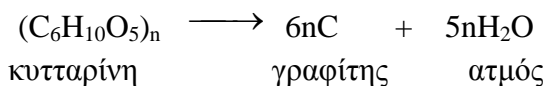
- Εξάτμιση του νερού του επιβραδυντικού με απόθεση επί των φυτών του ενεργού άλατος. Η ποσότητα του άλατος που αποτίθεται επί των φυτών

εξαρτάται τόσο από την περιεκτικότητα σε ενεργό άλας όσο και από τα πρόσθετα τα οποία συντελούν στην προσκόλλησή τους επί των φυτών.

- Εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας στα καύσιμα από την θερμότητα της πυρκαγιάς.
- Διάσπαση του άλατος με έκλυση αμμωνίας NH₃ και σχηματισμό φωσφορικού (H₃PO₄), μεταφωσφορικού (HPO₄) ή θειικού οξέος (H₂SO₄) π.χ.



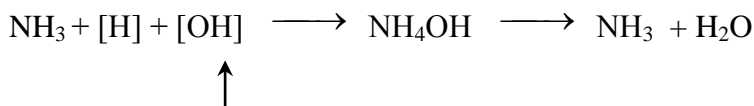
- Το οξύ αντιδρά με το καύσιμο σύμφωνα με την αντίδραση:



- Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή το καύσιμο αφυδατώνεται και ο σχηματιζόμενος άνθρακας με την μορφή γραφίτη δεν καίγεται. Το οξύ ως καταλύτης, είναι διαθέσιμο να αντιδράσει ξανά..

Άλλες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της χημικής επιβράδυνσης της δασικής ύλης είναι:

- **Η θεωρία φραγμού (Barrier theory).** Οι χημικοί επιβραδυντές καύσης εμποδίζουν τη διαφυγή των πτητικών προϊόντων σχηματίζοντας ένα υαλώδες φράγμα. Αυτό το φράγμα εμποδίζει το οξυγόνο να φτάσει στο υπόστρωμα απομονώνοντας την επιφάνεια της δασικής ύλης.
- **Θερμική θεωρία (Thermal theory).** Οι χημικοί επιβραδυντές μπορούν να αυξήσουν τη θερμική αγωγιμότητα του ξύλου, με αποτέλεσμα να απάγεται ευκολότερα η θερμότητα ή μέρος της θερμότητας να απορροφάται από τον επιβραδυντή με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία ανάφλεξης.
- **Θεωρία αραιώσης με μη εύφλεκτα αέρια (Dilution by noncombustible gases theory).** Μη εύφλεκτα αέρια που ελευθερώνονται με τη διάσπαση του επιβραδυντή, αραιώνουν τα καύσιμα αέρα που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση της δασικής ύλης.
- **Θεωρία παρεμπόδισης μέσω ελευθέρων ριζών (Free radical trap theory).** Οι χημικοί επιβραδυντές διασπώνται παράγοντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες παρεμποδίζουν το μηχανισμό της πυρόλυσης-καύσης της δασικής ύλης, π.χ. κατά μερικούς συγγραφείς υπάρχει δράση της αμμωνίας NH₃ στο μηχανισμό των ελευθέρων αλυσωτών αντιδράσεων κατά το σχήμα:



- **Θεωρία ελάττωσης του θερμικού περιεχομένου των πτητικών (Reduced heat content of volatiles theory).** Οι χημικοί επιβραδυντές ελαττώνουν το θερμικό περιεχόμενο των καύσιμων πτητικών. Αυτή η ελάττωση στο θερμικό περιεχόμενο συμβαίνει κάθε φορά που η ποσότητα του ανθρακούχου στερεού αυξάνεται και η ποσότητα των πτητικών ελαττώνεται.

2. **Πηκτικά ή επιβραδυντικά βραχείας δράσης**, που είναι ουσίες που κάνουν το νερό παχύρρευστο ώστε να κολλά και να παραμένει επάνω στις επιφάνειες. Η δράση τους σταματά με την εξάτμιση του νερού.
3. **Διαβρεκτικά ή πυροσβεστικοί αφροί τύπου Α**, που είναι επιφανειακά ενεργές ουσίες που βελτιώνουν τη διαβρεκτική ικανότητα του νερού γιατί κατεβάζουν την επιφανειακή του τάση
4. **Βελτιωτικά ροής**, τα οποία μειώνουν το ιξώδες αυξάνοντας έτσι την ικανότητα ροής του νερού.
5. **Ξηρά σκόνη**, η οποία έχει σαν βάση το Na_2CO_3 και έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στις Η.Π.Α. για επώμιους πυροσβεστήρες.
6. **Πυροσβεστικούς αφρούς χαμηλής διόγκωσης**, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κυρίως σε πυρκαγιές υγρών καυσίμων και ελάχιστα στη δασοπυρόσβεση.
Τα παραπάνω συστήματα εφαρμόζονται στην πυρκαγιά, είτε *εναέρια* μέσω κατάλληλων αεροσκαφών, είτε από το *έδαφος* με τη χρήση μηχανοκίνητων αντλιών.
[E3,E5,E8]

5.4. Η δράση του επιβραδυντή

Οι τρόποι με τους οποίους δρουν οι διάφοροι επιβραδυντές μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικούς (επικάλυψη του υλικού, έκλυση αδρανών, θερμική δράση) και σε χημικούς (δράση στην στερεά, δράση στην αέρια φάση). Βέβαια οι επιβραδυντές συνήθως δρουν με περισσότερους από έναν τρόπους.

1. Επικάλυψη ή προστατευτική στοιβάδα.

Η ομάδα των επιβραδυντών που δρουν με αυτόν τον τρόπο περιλαμβάνει ανόργανα άλατα με χαμηλό σημείο τήξης τα οποία κατά την θέρμανση του υλικού τήκονται και το καλύπτουν με ένα υαλώδες επίστρωμα. Το επίστρωμα αυτό αποκλείει ή περιορίζει την επαφή με τον αέρα και παγιδεύει τα πτητικά προϊόντα που παράγονται κατά την πυρόλυση. Το επίστρωμα για να είναι αποτελεσματικό πρέπει να είναι σταθερό μέχρι τους 500°C . Άλλες δράσεις τους είναι ο έλεγχος της μεταπυράκτωσης και η δημιουργία ενός αφρώδους char το οποίο δρα μονωτικά.

Συνήθη παραδείγματα τέτοιων επιβραδυντών είναι μίγματα βορικού οξέος με βόρακα, πυριτικά, φωσφορικά και πολυφωσφορικά άλατα.

2. Έκλυση αδρανών αερίων.

Οι επιβραδυντές που δρουν με αυτόν τον τρόπο αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες δίνοντας αδρανή ή δύσκολα οξειδούμενα αέρια όπως για παράδειγμα CO_2 , NH_3 , HCl , SO_2 και H_2O . Τα αέρια αυτά επειδή δεν είναι καύσιμα αραιώνουν τα καύσιμα πτητικά κάτω από το κάτω όριο ανάφλεξης. Επίσης μπορεί να καλύπτουν επιφανειακά το υλικό παρεμποδίζοντας έτσι την επαφή του με τον αέρα.

Τέτοιοι επιβραδυντές είναι τα διάφορα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα π.χ. NaHCO_3 , αμμωνιακά, θειικά και φωσφορικά άλατα όπως επίσης και χλωρίδια των Zn, Ca, Mg και το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. Θερμική δράση.

Σύμφωνα με αυτή την θεωρία οι επιβραδυντές συγκρατούν την θερμοκρασία του καυσίμου κάτω από το όριο ανάφλεξής τους. Αυτό επιτυγχάνεται με δυο τρόπους.

Ο ένας στηρίζεται στην ιδιότητα που έχουν μερικοί επιβραδυντές να διασκορπίζουν μεγάλα ποσά θερμότητας ή να άγουν την θερμότητα μακριά από το υλικό με ρυθμό μεγαλύτερο από εκείνο από τον οποίο αυτή προσάγεται. Σύμφωνα με τον άλλο τρόπο οι επιβραδυντές υφίστανται ενδόθερμες μεταβολές όπως τήξη, εξάχνωση, απώλεια κρυσταλλικών νερών ή και θερμική διάσπαση. Με όλες αυτές τις μεταβολές απορροφούνται μεγάλα ποσά θερμότητας τα οποία αλλιώς θα συνεισέφεραν στην ενεργοποίηση και διάδοση της φωτιάς.

Παραδείγματα τέτοιων επιβραδυντών είναι τα $Mg(OH)_2$ και $Al_2O_3 \cdot H_2O$ τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλες θερμότητες αφυδάτωσης.

4. Δράση στην στερεά φάση.

Σε αυτή την περίπτωση μεταβάλλεται ο μηχανισμός της αποσύνθεσης της κυτταρίνης με τέτοιο τρόπο ώστε οι ποσότητες των εύφλεκτων αερίων να ελαχιστοποιούνται και η ποσότητα του καρβουνώδους υπολείμματος να αυξάνεται. Μάλιστα ορισμένες επιβραδυντικές ουσίες τέτοιου τύπου επηρεάζουν και τις ιδιότητες του char δημιουργώντας υπόλειμμα με πολλούς σταυροειδείς δεσμούς το οποίο καίγεται δυσκολότερα ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η εκπομπή καπνού. Επίσης δίνουν char με μορφή αφρού το οποίο μονώνει θερμικά ακόμη περισσότερο το υλικό. Αυτή η αύξηση του char προέρχεται από την καταλυτική αφυδάτωση της κυτταρίνης όταν αυτή πυρολύεται παρουσία οξέων κατά Lewis μέσω μηχανισμού σχηματισμού καρβοϊόντος.

Με τον τρόπο αυτό δρουν επιβραδυντές που περιέχουν Φώσφορο και Άζωτο. Αυτοί με βάση τον P, δρουν με φωσφορυλίωση της κυτταρίνης. Έπειτα από την διάσπαση αυτής προκύπτει H_3PO_4 το οποίο καταλύει την απευθείας αφυδάτωση της προς char. Οι ενώσεις που περιέχουν και P και N είναι πιο αποτελεσματικές από αυτές που περιέχουν μόνο P.

Παραδείγματα στην περιοχή αυτή είναι το φωσφορικό διαμμώνιο, $(NH_4)_2HPO_4$ (DAP), το δις όξινο φωσφορικό αμμώνιο $(NH_4)_2H_2PO_4$ (MAP) και το θειικό αμμώνιο $(NH_4)_2SO_4$ (AS).

5. Δράση στην αέρια φάση.

Ουσίες οι οποίες δρουν στην αέρια φάση άρα στην φλόγα πλέον, παράγουν κατά την θέρμανσή τους σωματίδια τα οποία δεσμεύουν τις παραγόμενες κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης, ελεύθερες ρίζες. Η καύση της κυτταρίνης και των προϊόντων της πυρόλυσής της στην αέρια φάση είναι μια διαδικασία η οποία προάγεται μέσω ελευθέρων ριζών όπως $H\cdot$, $OH\cdot$ και $HO_2\cdot$. Ο χημικός επιβραδυντής φλόγας παράγει κατά την θερμική του διάσπαση τέτοιες ελεύθερες ρίζες οι οποίες αντιδρούν και δεσμεύουν τις προηγούμενες επιβραδύνοντας έτσι την καύση.

Ενώσεις που περιέχουν αλογόνα δρουν με τέτοιο μηχανισμό ομαλοποιώντας την φλόγα. Υπάρχουν ενώσεις όπως το Sb_2O_3 και το Sb_2O_5 που δρουν συνεργικά.

[Ξ8]

Η δράση ενός ιδανικού επιβραδυντή θα ήταν:

1. Υψηλή αποτελεσματικότητα πυροπροστασίας (ένα ποσοστό που να μην υπερβαίνει το 10% του ολικού βάρους του προστατευμένου υλικού) [Ξ8].

2. Μείωση της ευφλεκτότητας του υλικού σε σχέση με το μη κατεργασμένο υλικό. Ευφλεκτότητα όπως αυτή ορίζεται και ελέγχεται ποσοτικά από κάποιο ή κάποια αποδεκτά test ευφλεκτότητας.
3. Μείωση της παραγωγής καπνού κάτω από καθορισμένες συνθήκες ελέγχου
4. Τα κατάλοιπά τους να επιτρέπουν, αν όχι να ευνοούν, την αναδάσωση των καμμένων περιοχών [E17].
5. Χημική σταθερότητα σε φυσιολογικές συνθήκες.
6. Καμία επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες και την αισθητική των προστατευμένων υλικών.
7. Καμία εκπομπή τοξικών και διαβρωτικών ουσιών κατά τη διάρκεια της χρήσης τους.
8. Καμία αύξηση της εκπομπής των τοξικών προϊόντων της θερμικών αποσύνθεσης και της καύσης.
9. Εύκολη εφαρμογή.
10. Αντίσταση στο νερό και την υπεριώδη ακτινοβολία.
11. Σχετικά χαμηλή τιμή.

Πολλοί χημικοί επιβραδυντές είναι διαθέσιμοι στην αγορά, αλλά μόνο λίγοι από αυτούς ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις. Είναι λοιπόν αναγκαίο να μελετηθούν και να εφαρμοστούν επιβραδυντές, οι ιδιότητες των οποίων θα πλησιάζουν τον ιδανικό και φυσικά θα είναι φιλικό προς το περιβάλλον [E8].

5.5. ΧΗΜΙΚΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ

Στην ενότητα αυτή θα γίνει μια εκτενέστερη αναφορά στους χημικούς επιβραδυντές που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία. Οι χημικοί επιβραδυντές που μελετήθηκαν είναι οι εξής :

- **Όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)**
- **Δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP)**
- **Χουντίτης**
- **Υδρομαγνησίτης**

5.5.1. ΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ MAP ΚΑΙ DAP

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι επιβραδυντές είναι χημικά που περιέχουν φώσφορο. Το MAP (δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο) και το DAP (όξινο φωσφορικό διαμμώνιο) θεωρούνται από τους πιο ισχυρούς επιβραδυντές και χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια. [E6]



Εικόνα 5.2.1. Εμπορικός επιβραδυντής MAP



Εικόνα 5.2.2. Εμπορικός επιβραδυντής DAP

5.5.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Πίνακας 5.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του DAP

Όνομασία	Diammomiium phosphate (DAP) ή όξινο φωσφορικό διαμμώνιο
Χημικός τύπος	$[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$
Μοριακό βάρος	132,07
Εμφάνιση	Άσπροι, γκρίζοι ή μαύροι κρύσταλλα ή κόκκοι.
Οσμή	Άοσμο
pH υδατινίου διαλύματος 23g/l	8
Σημείο τήξης (1atm)	155°C.
Εκρηκτικές ιδιότητες	Μη εφαρμόσιμος.
Οξειδωτικές ιδιότητες	Μη εφαρμόσιμος.
Φαινόμενο ειδικό βάρος	περίπου 1000kg/m^3 , εξαρτάται από την κοκκομετρία
Διαλυτότητα σε νερό	575g/l σε 10°C

Πίνακας 5.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες του MAP

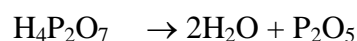
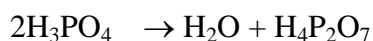
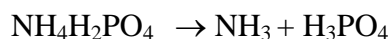
Όνομασία	Monommonium phosphate (MAP) ή δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο
Χημικός τύπος	[NH ₄ H ₂ PO ₄]
Μοριακό βάρος	110.04
Εμφάνιση	Άσπροι ή γκρίζοι κρύσταλλα ή κόκκοι.
Οσμή	Άοσμο
pH υδάτινου διαλύματος 23g/l	4.2
Σημείο τήξης (1atm)	190°C.
Εκρηκτικές ιδιότητες	Μη εφαρμόσιμος.
Οξειδωτικές ιδιότητες	Μη εφαρμόσιμος.
Φαινόμενο ειδικό βάρος	περίπου 1000kg/m ³ , εξαρτάται από την κοκκομετρία
Διαλυτότητα σε νερό	276g/l σε 20°C

5.5.3. Επίδραση MAP και DAP στην κυτταρίνη

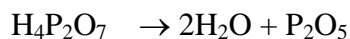
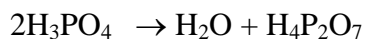
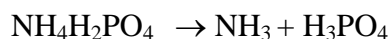
Αυτοί οι επιβραδυντές επιδρούν στην κυτταρίνη με αύξηση των μη αναφλέξιμων προϊόντων και με μείωση των ανυδρογλυκοζών, πράγμα που σημαίνει ότι οι αντιδράσεις αφυδατώσεις και σχηματισμού καρβουνώδους υπολείμματος ενισχύονται εις βάρος των πυρολυτικών δράσεων που οδηγούν σε πτητικά καύσιμα. Κατά καιρούς έχουν μελετηθεί τα προϊόντα πυρόλυσης της κυτταρίνης παρουσία MAP και DAP. Έχουν ταυτοποιηθεί 54 ενώσεις (φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, διοξείδιο του άνθρακα, πεντένιο, φουρφοουράλη, λεβογλυκοζενόνη, λεβογλυκοζάνη, οξικό οξύ, κυκλοπεντανόνη, γλυοξάλη, προπιονικό οξύ, μεθυλοφουράνιο, βουταραλδεΰδη, μεθυλαιθυλκετόνη κ.τ.λ), με πολύ εντόνη την παρουσία της λεβογλυκοζενόνης, η οποία άλλωστε είναι χαρακτηριστικό προϊόν της πυρόλυσης της κυτταρίνης παρουσία όξινων καταλυτών.

Οι επιβραδυντικές επιπτώσεις της προσθήκης του DAP και MAP μπορούν να εξηγηθούν αντίστοιχα με βάση τις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης που αναπτύσσεται παρακάτω:

DAP



MAP



5.5.4. Προσδιορισμός κινδύνων

Ανθρώπινη υγεία

Το DAP και το MAP είναι βασικά αβλαβές προϊόντα όταν αντιμετωπίζεται σωστά. Εντούτοις, τα ακόλουθα σημεία πρέπει να σημειωθούν.

Επαφή με το δέρμα

Η παρατεταμένη επαφή μπορεί να προκαλέσει κάποια ενόχληση ή φαγούρα.

Επαφή με τα μάτια

Μπορεί να προκαλεί ενόχληση μετά από την επαφή.

Κατάποση

Οι μικρές ποσότητες είναι απίθανο να προκαλέσουν τοξική επίδραση. Οι μεγάλες ποσότητες μπορούν να προκαλέσουν γαστρο-εντερικές αναταραχές.

Εισπνοή

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σκόνης του αερομεταφερόμενου υλικού μπορούν να προκαλέσουν την ενόχληση της μύτης και της ανώτερης αναπνευστικής οδού με τα συμπτώματα όπως ο πονόλαιμος και το βήξιμο.

Μακροπρόθεσμα αποτελέσματα

Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν είναι γνωστό.

Προϊόντα θερμικής διάσπασης και πυρκαγιάς

Η εισπνοή των αερίων αποσύνθεσης μπορεί να προκαλέσει ενόχληση και διαβρωτικά αποτελέσματα στο αναπνευστικό σύστημα. Μερικές επιδράσεις στους πνεύμονες μπορούν να καθυστερήσουν να εμφανιστούν.

5.5.5. Μέτρα πρώτης βοήθειας

Επαφή με το δέρμα

Πλύνετε την επηρεασθείσα περιοχή με σαπούνι και νερό.

Επαφή με τα μάτια

Πλύνετε τα μάτια με τα άφθονο ποσό νερού για τουλάχιστον 10 λεπτά. Λάβετε ιατρική συμβουλή εάν η ενόχληση ματιών εμμένει.

Κατάποση

Μην προκαλέσετε τον εμετό. Πιείτε νερό ή γάλα. Λάβετε ιατρική φροντίδα εάν καταπιείτε περισσότερο από μια μικρή ποσότητα (μικρά παιδιά, περισσότερο από 50g)

Εισπνοή

Απομακρυνθείτε από την πηγή έκθεσης σε σκόνης. Συμβουλευτείτε γιατρό αν επιδράσεις εμφανίζονται.

5.5.6. Έλεγχος έκθεσης/Προσωπική προστασία

Όρια επαγγελματικής έκθεσης

Κανένα συγκεκριμένο επίσημο όριο

Η ACGIH σύστησε την ποσότητα (1995-96) για το εισπνεύσιμο μόριο:

TLV/TWA: 10mg/m³

Προληπτικά και εφαρμοσμένης μηχανικής μέτρα

Αποφύγετε την υψηλή συγκέντρωση σκόνης και παρέχετε τον εξαερισμό όπου είναι απαραίτητο.

Προσωπική προστασία

Φορέστε κατάλληλα γάντια αν χειρίζεστε τα προϊόντα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Κατάλληλη αναπνευστική συσκευή εάν η συγκέντρωση σκόνης είναι υψηλή.

Μετά από χειρισμό του προϊόντος, πλύντε τα χέρια και ακολουθήστε την ορθή πρακτική υγιεινής.

5.5.7. Στοιχεία τοξικότητας

LD50 (oral, rat) > 2000mg/kg

5.6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ

Τα οφέλη της χρήσης επιβραδυντών μπορούν να εκτιμηθούν κάνοντας μια αναδρομική εξέταση στα στατιστικά πυρκαγιών. Στο Ηνωμένο Βασίλειο και γενικότερα στην πλειοψηφία των χωρών, οι περισσότεροι θάνατοι από πυρκαγιά και τραυματισμοί είναι αποτέλεσμα του τοξικού καπνού. Οι θάνατοι από πυρκαγιά ξεκίνησαν από περίπου 500 ετησίως κατά τις αρχές της δεκαετίας του '50 και κορυφώθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '70, που φτάνουν περίπου τους 950 ετησίως μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '80. Το 1988 το Ηνωμένο Βασίλειο επέβαλλε κανονισμούς πυρκαγιάς επίπλων απαιτώντας την αντίσταση τους σε ανάφλεξη τσιγάρων και σπέρτων. Τα έπιπλα που πωλούνται από το 1988 χαρακτηριστικά περιέχουν βρωμιωμένα/με αντιμόνιο τριοξειδία ή χλωριωμένα συστήματα φωσφορικών αλάτων για τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και χλωριωμένα συστήματα φωσφορικών αλάτων/μελαμινών για πληρωτικά υλικά αφρού. Έτσι, από το 1988 υπάρχει μια βαθμιαία πτώση στους θανάτους από πυρκαγιά που έχουν φτάσει περίπου σε 750 ετησίως από το 1994. Υπάρχουν επομένως κάποια στοιχεία που φανερώουν ότι η χρήση των επιβραδυντικών συστημάτων πυρκαγιάς στις επικαλύψεις επίπλων έχει βοηθήσει να μειωθούν οι θάνατοι από πυρκαγιά, αν και δεν έχει υπάρξει κανένας αντίστοιχος αντίκτυπος στους τραυματισμούς πυρκαγιάς, ιδιαίτερα σ' αυτούς που σχετίζονται με την τοξικότητα του καπνού, οι οποίοι έχουν αυξηθεί σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της περιόδου και μέχρι σήμερα. Εντούτοις, οι θάνατοι και οι τραυματισμοί από την φωτιά και τον καπνό

είναι ακόμα σε υψηλά επίπεδα συγκρινόμενοι με εκείνους που εμφανίζονται στα τέλη της δεκαετίας του '50 πριν την χρήση σύγχρονων συνθετικών υλικών και συστημάτων FR που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στα έπιπλα και τα υφάσματα. [E17]

Οι τηλεοράσεις παρέχουν ένα άλλο παράδειγμα των οφελών της εφαρμογής των επιβραδυντών και του βελτιωμένου σχεδιασμού ενός καταναλωτικού προϊόντος. Οι φωτιές των τηλεοράσεων αναγνωρίστηκαν σαν ένα ιδιαίτερο πρόβλημα στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρώπη στα τέλη του 1960. Η όλη κατάσταση βελτιώθηκε στις αρχές του 1970 σαν αποτέλεσμα των εθελοντικών προτύπων που εισήχθησαν στις Ηνωμένες Πολιτείες και μιας Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (73/23/EEC) στην Ευρώπη. Αυτά περιέλαβαν διάφορα συστήματα FR σαν επενδύσεις στις τηλεοράσεις και χρωματιστό πίνακα κυκλωμάτων. Αυτό οδήγησε σε μια κατ' εκτίμηση μείωση 73% στις πυρκαγιές σε σπίτια στις Ηνωμένες Πολιτείες μεταξύ 1983 και 1991, και μια μείωση 79% στις δηλωμένες φωτιές τηλεοράσεων στο Ηνωμένο Βασίλειο. Αυτό, όμως, ήταν και ο προάγγελος του σύγχρονου προβλήματος με τις τηλεοράσεις στην Ευρώπη σχετικά με τα ποσοστά των FR συστημάτων που περιέχουν. [E18]

5.7. ΟΡΥΚΤΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ

Τα ορυκτά είναι ομογενή σώματα ορισμένης χημικής σύστασης που σχηματίστηκαν με ανόργανες διαδικασίες και αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Η κατάταξή τους γίνεται με βάση τη χημική τους σύσταση και τον τρόπο σχηματισμού τους. Έτσι, διακρίνονται σε αυτοφυή, θειούχα, οξειδία, υδροξειδία, χρωμικά, φωσφορικά κλπ. [H8]

Η συμβολή των βιομηχανικών ορυκτών στην κάλυψη αναγκών της παγκόσμιας αγοράς είναι αυξητική και γι' αυτό μεγάλες μεταλλευτικές επιχειρήσεις μειώνουν το ενδιαφέρον τους για μεταλλεύματα και στρέφονται στην παραγωγή και εμπορία βιομηχανικών ορυκτών. Τονίζεται ότι μέσα στις βασικές επιδιώξεις των παραγωγών βιομηχανικών ορυκτών, κάτω από τις σημερινές εξελίξεις, πρέπει να είναι η δημιουργία νέων υλικών που θα συμβάλλουν στην τεχνολογική επανάσταση, υλικά πιο φιλικά στο περιβάλλον, υλικά για την εξοικονόμηση ενέργειας και τέλος υλικά που δεν είναι ευάλωτα στις χρηματιστηριακές ή οικονομικές υφέσεις. Η χώρα μας, με την ποικιλία των γεωλογικών ζωνών, παρουσιάζει δυνατότητες για την αναζήτηση ορυκτών για νέες χρήσεις στη διεθνή αγορά, για την παραγωγή μοναδικών ορυκτών που η καθετοποιημένη αξιοποίησή τους εμφανίζει μεγάλη προστιθέμενη αξία, για ορυκτά που υπάρχουν ως συστατικό του εγχώριου ορυκτού πλούτου, αλλά δεν είχε δοθεί σημασία στην ύπαρξη και την αξιοποίησή τους [H9].

Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Φυσικά υλικά
(GCC, καολίνης, ζεόλιθος, πυριτική άμμος, πυριγενή)
- Χημικά /και θερμικά επεξεργασμένα υλικά
(μπετονίτης ενεργοποιημένου νατρίου, θερμικά επεξεργασμένος διατομίτης, διευρυμένος περλίτης, επικαλυμμένα λειτουργικά πληρωτικά)

- Συνθετικά προϊόντα
(ιζηματοποιημένο CaCO_3 – PCC, ζεόλιθος, μουλίτης, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ – tobermorite, TiO_2 - υδροξυαπατίτης)
- Ανακυκλωμένα προϊόντα ,απορρίμματα
(ιπτάμενη τέφρα, γύψος, απορρίμματα εξορύξεων, γυαλί)
- Εξειδικευμένα Ορυκτά [Specialties]
(διατομίτης, χουντίτης – υδρομαγνησίτης, καολινίτης, TiO_2)
- Κοινά Ορυκτά [Commodities]
(πυριγενή, αργιλώδη, πυριτική άμμος, γύψος, ασβεστόλιθος)

Τα προαναφερθέντα ορυκτά παρουσιάζουν μεγάλο εύρος εφαρμογών που ονομαστικά συγκεντρώνονται ως εξής: πληρωτικά, διηθητικά, προσροφητικά, πρώτες ύλες τσιμεντοποιίας, επιβραδυντικά, θερμαντικά, χημικά, αδρανή ορυκτά και σε επόμενη παράγραφο αναλύονται διεξοδικότερα οι εφαρμογές αυτές που σχετίζονται με το αντικείμενο της παρούσας εργασίας [H10].

Στον ελληνικό χώρο απαντώνται τα παρακάτω βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα:

▪ **Κοιτάσματα**

- ◆ Μπεντονίτης
- ◆ Περλίτης
- ◆ Κίσηρις
- ◆ Ποζολάνες (υελώδεις τόφφοι)
- ◆ Γύψος (λεπτόκκοκη, Μεσοζωικό)
- ◆ Λευκοί ασβεστόλιθοι & δολομίτες (πληρωτικά)
- ◆ Χουντίτης–Υδρομαγνησίτης: στην περιοχή της Κοζάνης έχουμε τη μοναδική στον κόσμο εμφάνιση κοιτάσματος ιζηματογενούς ορυκτού του μαγνησίου. Χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς π.χ. σε χρώματα, ως επιβραδυντικό καύσης, κ.λπ. Παρά το γεγονός ότι διακινείται σε μικρές ποσότητες, έχει μεγάλη προστιθέμενη αξία, εφόσον ξηραθεί και υποστεί μικρονική άλεση. Πριν από λίγα χρόνια το ορυκτό αυτό και η χρήση του ήταν άγνωστη στη χώρα μας και η αξιοποίησή του οφείλεται στην ιδιωτική πρωτοβουλία.
- ◆ Πρώτες ύλες τσιμέντου, κεραμοποιίας & αδρανή
- ◆ Δομικοί & διακοσμητικοί λίθοι
- ◆ Καολίνης
- ◆ Αστριοι
- ◆ Χαλαζίας
- ◆ Μαγνησίτης [H19,H10]

Στον παρακάτω πίνακα περιλαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την παραγωγή καθώς και οικονομικά στοιχεία για τα ορυκτά που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 5.3. Στοιχεία ορυκτών [H10]

Προϊόν	Παραγωγή σε χιλ.tn		Πωλήσεις σε	Εξαγωγές
	2000	2004	χιλ. €	σε χιλ.€
ανθρακικό ασβέστιο/ τάλκης, δολομίτης	176	200	12.800	5.320 (42%)
Ασβεστολιθικά αδρανή	-	26.000	-	-
Άστριοι	72	79	2.395	922 (38%)
Ατταπουλίτης	-	4	-	-
Γύψος	801	912	4.385	650 (15%)
Ζεόλιθος	8	-	-	-
Καολίνη	23	44	630	-
Κίσηρις	852	835	7.256	5.385 (74%)
Μαγνησίτης	587*	545*	22.000*	19.879 (90%)
Μάρμαρα	3.350	2.580	82.000	24.107 (29%)
Μπεντονίτης	1.149	1.185	1.174	1.094 (93%)
Μπεντονίτης ενεργοποιημένος	851	856	51.000	49.900 (98%)
Περλίτης	817	1.124	1.810	1.810 (100%)
Περλίτης κατεργασμένος	550	630	25.200	24.600 (98%)
Ποξζολάνη	936	1.268	4.120	56 (1%)
Πυριτικό	111	93	1.150	-
χαλαζίας	13	16	1.293	414 (32%)
Χουντίτης/υδρομαγνησίτης	16	13	2.223	2.118 (95%)

5.8. Χαρακτηριστικά ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη

5.8.1. Χαρακτηριστικά υδρομαγνησίτη

Το "*hydrogiobertite*" (κυριολεκτικά "υδρομαγνησίτης") εισάγεται από τον Scacchi(1885). [Ξ21] Ο υδρομαγνησίτης είναι πιο κοινός στη φύση από τον nesquehonite, ακόμα κι αν οι φυσικοί όροι της θερμοκρασίας ευνοούν την πτώση του nesquehonite. Είναι δυνατό επομένως ότι ο nesquehonite ενεργεί ως πρόδρομος μερικών φυσικών υδρομαγνησιτών. [Ξ20]

Ο υδρομαγνησίτης, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$, ένα βασικό ανθρακικό άλας μαγνησίου με το γενικό τύπο $xMgO \cdot yCO_2 \cdot zH_2O$, είναι το μόνο είδος σταθερό υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες στη μεγάλη οικογένεια των βασικών ανθρακικών αλάτων μαγνησίου. Είναι το συνηθέστερα διαθέσιμο ανθρακικό άλας μαγνησίου. Τώρα έχει γίνει αποδεκτό ως σημαντικό ορυκτό στη γεωλογία. Μπορεί να βρεθεί με τη φυσική μορφή του στα ορυκτά αποθέματα στη Βρετανική Κολομβία ή την Ελλάδα συνδεδεμένο συνήθως με τον χουντίτη, $CaMg_3(CO_3)_4$. Εκτός από το να εμφανιστεί φυσικά, θα μπορούσε επίσης να κατασκευαστεί συνθετικά. [Ξ13,Ξ14,Ξ15]

Το υλικό αυτό τράβηξε την εποχή των επιστημόνων από τη δεκαετία του '30. Οι Menzel&Brückner (1930) εξέφρασαν τις αμφιβολίες τους σχετικά με την ίδια την ύπαρξη της ένωσης υδρομαγνησίτη, επειδή στα πειράματά τους καθόλου υδρομαγνησίτης δεν διαμορφωνόταν. Όμως, στην αντίδρασή του, ο Levi (1930) ισχυρίστηκε, ότι η σύνθεση ενός ορυκτού που βρέθηκε στη φύση όπως ο υδρομαγνησίτης ήταν επιρρεπής σε παραλλαγές. Γενικά η σύνθεση του υδρομαγνησίτη θα ήταν $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3 H_2O (= 4 MgO \cdot 3 CO_2 \cdot 4 H_2O)$. Ο Levi (1930) πρόσθεσε, ότι ήταν σε θέση να διακρίνει υδρομαγνησίτη κατά τρόπο σαφή στη διάθλαση ακτίνων X. Δύο διαφορετικά ανθρακικά άλατα υδροξειδίου μαγνησίου

αναγνωρίστηκαν από τους Walter-Lévy (1937): $5\text{MgO}\cdot 4\text{CO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $4\text{MgO}\cdot 3\text{CO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το πρώτο θα διαμόρφωνε πριν να βράσει $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στο νερό (Walter-Lévy, 1932). Το δεύτερο διαμορφώθηκε με βρασμό του $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot \text{MgCO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στο νερό (Walter-Lévy, 1935). [Ξ25]

5.8.2. Η δομή του Υδρομαγνησίτη

Η δομή αυτού του ορυκτού αποτελείται από ένα τρισδιάστατο πλέγμα οξειδίων του μαγνησίου που συνδέονται με ομάδες ανθρακικού άλατος και περιλαμβάνονται επίσης συντονισμένα OH και μόρια H_2O (Akao et Al., 1974). Μπορούν να διακριθούν δύο τύποι δομής. Η M1 οκταεδρική και η M2. [Ξ11]

Ο υδρομαγνησίτης είναι ένα σπάνιο υδροκαρβονικό μέταλλευμα. Η ιδανική πυκνότητα του υδρομαγνησίτη ($2,25\text{ g/cm}^3$) είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή άλλων προσδιορισμένων μεταλλευμάτων ($2,64\text{--}2,95\text{ g/cm}^3$). Ο υδρομαγνησίτης εμφανίζεται στα κατώτατα ιζήματα ρηχότερα από 147,5 εκατ. βάθους και στην ακτή. Σύμφωνα με τον Muller et al (1972), υδρομαγνησίτης διαμορφώνεται μόνο στις αναλογίες Mg/Ca υψηλότερες από 500 και τις συγκεντρώσεις Mg υψηλότερες από 34 g/l. Ο υδρομαγνησίτης κρυστάλλωσε άμεσα από το νερό με υψηλές αναλογίες Mg/Ca και υψηλή συγκέντρωση Mg του νερού της λίμνης. Ένας πυρήνας (305 εκατ. μακρύς) που λαμβάνεται από τη λίμνη Siling στο κεντρικό Θιβέτ υποδιαιρείται βάσει της σύνθεσης ανθρακικού άλατος σε μια ζώνη δολομίτη (275–255 εκατ. βάθους), μίας δολομίτη–αραγονίτη ζώνης (255–245 εκατ. βάθους), μια ζώνη αραγονίτη (245–147,5 εκατ. βάθους) και μία υδρομαγνησίτη –αραγονίτη ζώνη (147,5–30 εκατ. βάθους). [Ξ19]

Ο υδρομαγνησίτης διαμορφώνει συνήθως μηχανικά-χημικά τα ιζήματα σε περιορισμένο βαθμό, αλλά είναι συνήθως μολυσμένα με σίδηρο, άργιλο και πυρίτιο, τα οποία τον καθιστούν αντιοικονομικό ως πηγή ενώσεων μαγνησίας-υδρομαγνησίτη.

Τα φυσικά αναλογικά συστήματα προτείνουν ότι, στις περιβαλλοντικές θερμοκρασίες, ο μετασχηματισμός από μια βασική μετασταθείσα φάση, υδρομαγνησίτη, απαιτεί εκατοντάδες έτη. Μια ακολουθία των πειραμάτων διευθύνθηκε για να διευκρινίσει τους μηχανισμούς του μετασχηματισμού υδρομαγνησίτη σε μαγνησίτη με την ποικιλία της ιοντικής δύναμης και των συγκεντρώσεων του μαγνησίου και θεικού άλατος, και αντίδραση υδρομαγνησίτη στις θερμοκρασίες μεταξύ 110, 150 και 200°C. Οι εξισώσεις Arrhenius χρησιμοποιήθηκαν για να παρεκτείνουν το ποσοστό πληροφοριών που συλλέχθηκαν στην ανυψωμένη θερμοκρασία κάτω των 25°C. [Ξ16]

5.8.3. Ιδιότητες Υδρομαγνησίτη

♦ Φυσικές ιδιότητες

Σχίσσιμο κρυστάλου: {010}, τελειο

Αντοχή: Εύθραυστο

Σκληρότητα= 3,5

$D\{\mu\acute{\epsilon}\tau\rho.\} = 2,24-2,25$, $D\{\text{calc.}\} = 2,25$

♦ Οπτικές ιδιότητες

Διαφανής

υψηλή φωτεινότητα (> 95%)

Χρώμα: άχρωμος στο λευκό

Λαμπρότητα: Γυάλινος,

♦ Άλλες ιδιότητες

Καθαρότητα: (περίπου 97 - 98%)

Θερμική σταθερότητα και καλή χημική αδράνεια

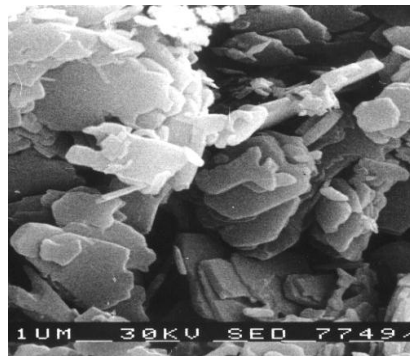
Ενδοθερμική αποσύνθεση σε 250 - 500 °C

Χαμηλής θερμοκρασίας υδροθερμικό ορυκτό [Ξ12]

Μερικές από τις ιδιότητες του υδρομαγνησίτη παρουσιάζονται στις εικόνες 5.3.1. και 5.3.2. κατωτέρω [Ξ14]



Εικόνα 5.3.1. Φωτογραφία υδρομαγνησίτη



Εικόνα 5.3.2. SEM εικόνα του υδρομαγνησίτη

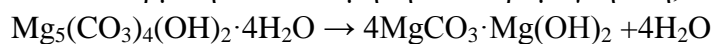
5.8.4. Θερμική αποικοδόμηση Υδρομαγνησίτη

Στη θερμοκρασία 200-550 °C, αυτός υποβάλλεται σε μία ενδόθερμη αποσύνθεση με μια σχετική θερμότητα 800 J/g και τελική απώλεια βάρους 54%.

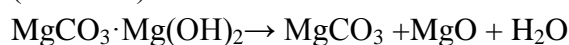
[Ξ17]

Η θερμική αποσύνθεση του υδρομαγνησίτη, είναι γνωστή για να προχωρήσουν μέσω τριών βημάτων. Αυτή περιλαμβάνει την αφυδάτωση (αφαίρεση του νερού της κρυστάλλωσης), dehydroxylation (αποσύνθεση του $Mg(OH)_2$ σε MgO) και decarbonation (αποσύνθεση από $MgCO_3$ σε MgO).

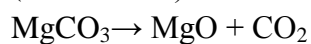
Η θερμική αποικοδόμηση του υδρομαγνησίτη, ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:



(< 250 °C)



(250–350 °C)



(350–550 °C)

[Ξ15]

Αυτή η ενδόθερμη απελευθέρωση, καθώς επίσης και τα δευτεροβάθμια αποτελέσματα όπως η διάλυση και η ψύξη της αέριας φάσης από τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνονται και ο σχηματισμός ενός MgO κεραμικού υποστρώματος, κάνει τον υδρομαγνησίτη ένα πιθανό επιβραδυντικό φλόγας, που ενεργεί με έναν μηχανισμό παρόμοιο με εκείνων του υδροξειδίου του μετάλλου όπως το υδροξείδιο αλουμινίου ή το υδροξείδιο μαγνησίου. Εντούτοις, το ποσό απελευθέρωσης νερού και της αποσύνθεσης ενθαλπιών που αντιστοιχούν στα ανωτέρω τρία ενδοθερμικά φαινόμενα είναι μικρότερα απ'ό,τι και για τα μεταλλικά υδροξείδια μαζί. [Ξ17]

5.8.5. Χαρακτηριστικά Χουντίτη

Το ορυκτό ανθρακικού άλατος, χουντίτης ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) ανακαλύφθηκε αρχικά το 1943. Ο χουντίτης διαμορφώνεται ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της επιφάνειας και της μεταβολής του δολομίτη και του μαγνησίτη (Faust, 1953).

Συγκεκριμένα, ο χουντίτης αποτελεί ένα άνυδρο ορυκτό ανθρακικού άλατος. [Ξ9] Δεδομένου ότι χουντίτης είναι ένα μετασταθές ορυκτό, βρίσκεται σπάνια σταθερός στη φύση, όπως ο μαγνησίτης και ο δολομίτης. Δηλαδή, επειδή ο χουντίτης είναι ένα μεταβατικό ορυκτό μεταξύ του μαγνησίτη και του δολομίτη, βρίσκεται μαζί με μαγνησίτη, δολομίτη και υδρομαγνησίτη.

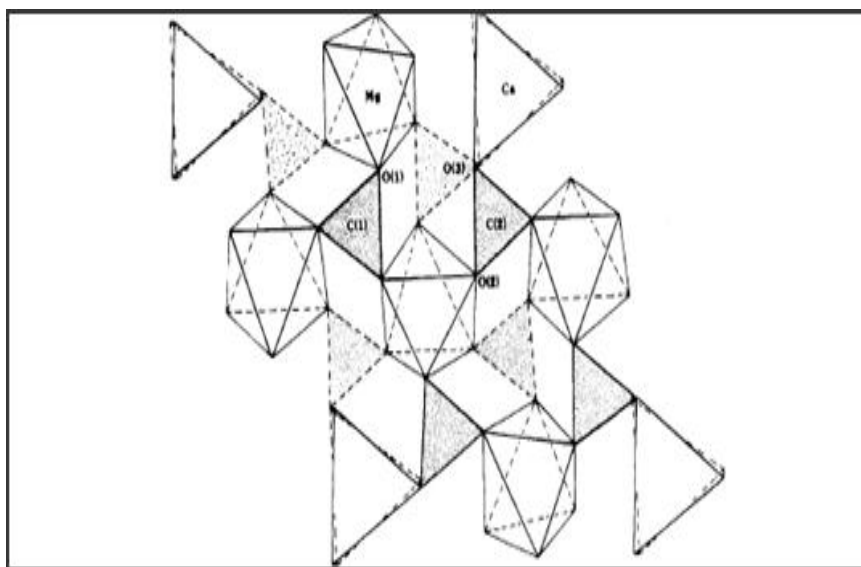
Ο διαχωρισμός του χουντίτη από τα άλλα ανθρακικά άλατα είναι ένα σημαντικό ζήτημα. Γενικά, ο διαχωρισμός των ανθρακικών αλάτων, όπως ο χουντίτης, είναι μάλλον δύσκολος λόγω των παρόμοιων χημικών συνθέσεών τους και των δομών τους. Η επίπλευση είναι μια ευδιάκριτη τεχνική, διαχωρισμού του χουντίτη από τα άλλα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιώντας τροποποιημένα αντιδραστήρια [Ξ9, Ξ29].

Σ'ότι αφορά στη σύνθεση αυτού του ορυκτού, έχουν εκτελεστεί υψηλής θερμοκρασίας συνθέσεις του χουντίτη. Παραδείγματος χάριν, οι Biedl & Preisinger (1962) συνέθεσαν χουντίτη σε υδροθερμικές δοκιμές, κατά τις οποίες MgO, SiO₂, και μικρές ποσότητες ασβεστίου αντέδρασαν στους 373 K υπό 3,2 bars πίεση CO₂. Μόνο μια μαρτυρία έχει γίνει γνωστή για χαμηλής θερμοκρασίας σχηματισμό χουντίτη σε ένα εργαστηριακό πείραμα. Ο Davies et al. (1977) περίγραψε πώς το ορυκτό διαμορφώθηκε σε ένα πείραμα, όπου ο MgCO₃·3H₂O αντέδρασε με ιζήματα ανθρακικού άλατος σε μια υπεραλμυρή άλμη, που βοηθήθηκε από την παρουσία ενός άφθονου μικροβιακού πληθυσμού. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν δέκα μήνες και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν μεταξύ 293 και 303 K. [Ξ25]

5.8.6. Η δομή του χουντίτη

Η δομή του ορυκτού χουντίτη έχει αναλυθεί από τους Graf & Bradley (1962). Ο χουντίτης μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Σαν το δολομίτη, έτσι και ο ορυκτός χουντίτης αποτελείται από μια διαταγμένη σειρά στρωμάτων, στην οποία υπάρχουν αποκλειστικά είτε ένα από τα δύο διαφορετικά είδη κατιόντων είτε ομάδες ανιόντων ανθρακικού άλατος μόνο. Η εναλλαγή μεταξύ αυτών των διαφορετικών στρωμάτων ακολουθεί ουσιαστικά την κατεύθυνση του c-άξονα, αλλά το δικτυωτό πλέγμα περιπλέκεται ως ένα ορισμένο βαθμό με την κλίση κάποιων CO₃ ομάδων (Graf & Bradley, 1962). [Ξ25]

Μια πολύεδρη απεικόνιση της δομής του χουντίτη παρουσιάζεται στην εικόνα 5.4.



Εικόνα 5.4. Πολύεδρη απεικόνιση δομής χουντίτη όπως φαίνεται κατά μήκος του c άξονα[Ξ26]

5.8.7. Ιδιότητες Χουντίτη

♦ Φυσικές Ιδιότητες

Σχίσμο κρυστάλλου: Κανένα

Χρώμα: Λευκό

Πυκνότητα: 2.696

Σπάσιμο: Πολύ εύθραυστο σπάσιμο που παράγει τα μικρά, κογχοειδή τεμάχια.

Σκληρότητα: 1-2

Φωτοβολία: Φθορισμού

Λάμψη: Χωματένιο (θαμπό)

♦ Οπτικές Ιδιότητες

$N_{Calc} = 1,6$ – από τη σχέση Gladstone-Dale ($K_C = 0,2071$) όπου $N_{calc} = D_{calc} * K_C + 1$

$N_{Calc} = 1,56$ - από τη σχέση Gladstone-Dale ($K_C = 0,2071$) όπου $N_{calc} = D_{meas} * K_C + 1$

♦ Άλλες ιδιότητες

Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα : $\rho_{\text{electron}}=2,87 \text{ gm/cc}$

(πυκνότητα χουντίτη $\rho_{\text{Χουντίτη}}=2,88 \text{ gm/cc}$)

Φωτοηλεκτρισμός:

$PE_{\text{Χουντίτης}} = 2,03 \text{ barns/electron}$

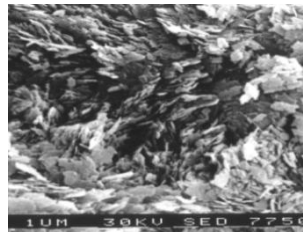
Ραδιενέργεια:

$GR_{\text{api}} = 0$ (Gamma Ray American Petroleum Institute Units) Ο χουντίτης δεν είναι ραδιενεργός [Ξ9,Ξ27]

Μερικές από τις ιδιότητες αυτές του χουντίτη παρουσιάζονται στην εικόνα 5.5.1. και 5.5.2 κατωτέρω:



Εικόνα 5.5.1 Φωτογραφία χουντίτη



Εικόνα 5.5.2. SEM εικόνα του χουντίτη

5.8.8. Θερμική αποικοδόμηση Χουντίτη

Η θερμική αποικοδόμηση του χουντίτη, ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:



(570–620 °C)

(Mg-calcite) (το n σταδιακά μεταβάλλεται από 0,2 έως 0,05 αυξανόμενης της θερμοκρασίας),



(750–920 °C)

($n \leq 0,05$). [Ξ15]

Έχει αποδειχθεί ότι και οι 2 αποσυνθέσεις είναι άμεσες αντιδιαστολές παρόμοιες με εκείνες του μαγνησίτη και του ασβεστίτη, και ότι οι θερμοκρασίες της αποσύνθεσής τους αλλάζουν προς την υψηλότερη πλευρά της θερμοκρασίας αυξάνοντας τη μερική πίεση του CO_2 . Μια λεπτομερής μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης του χουντίτη ωστόσο, δεν έχει ακόμη διεξαχθεί. [Ξ21]

5.8.9. Εναποθέσεις υδρομαγνησίτη-χουντίτη

Υπάρχουν αρκετές εναποθέσεις μίγματος υδρομαγνησίτη και χουντίτη παγκοσμίως. Μόνο μερικές από αυτές τις εναποθέσεις αξιοποιούνται για τις ιδιότητες τους να επιβραδύνουν τη φωτιά. Το ορυκτό από τη λεκάνη της Σερβίας της Κοζάνης στη δυτική Μακεδονία αποτελεί ένα καλό παράδειγμα. Το μαγνήσιο ή τα ένυδρα ανθρακικά άλατα μαγνησίου εμφανίζονται ως παχιοί ορίζοντες στη σέρβικη λεκάνη της περιοχής της Κοζάνης.[E4] Τα βασικά ορυκτά του ορυχείου στην Κοζάνη είναι χουντίτης $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, υδρομαγνησίτης $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και σε μικρότερο ποσοστό δολομίτης, αραγονίτης, ασβεστίτης, ορυκτά αργίλου, πυρίτιο και άστριοι. [Ξ1]

Ο χουντίτης στην περιοχή της Κοζάνης αποτελεί τη μόνη εμπορική εναπόθεση (Griffiths, 1985 Skillen, 1993). Εκεί, ο χουντίτης που εξορύσσεται για να χρησιμοποιηθεί κυρίως στη βιομηχανία επιβραδυντών πυρός, παράγεται καθαρά μαζί με υδρομαγνησίτη.[Ξ30]



Εικόνα 5.6. Ορυχείο χουντίτη στην περιοχή Λεύκαρα, Κοζάνη [Ξ1]

Οι Georgiades et al. (1996) αναφέρουν ότι αποτελείται από ένα μίγμα χουντίτη και υδρομαγνησίτη με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.03\%$), υψηλή λευκότητα, το μεταλλεύμα περιέχει συνολικές ακαθαρσίες λιγότερο από 8% (αραγονίτη, ασβεστίτη, μαγνησίτη, και άλλα υλικά). Η εικόνα 6.7 δίνει μια εντύπωση της φωτεινότητας και της αγνότητας του φυσικού προϊόντος καθώς προέρχεται από την εναπόθεση. Μια μέση ορυκτολογική σύνθεση, βασισμένη σε XRD δείχνει την ακόλουθη σύσταση: χουντίτης (46%), υδρομαγνησίτης (46%), μαγνησίτης (4%), αραγονίτης (3%), ασβεστίτης (1%).

Μια χαρακτηριστική χημική ανάλυση του μεταλλεύματος είναι:

MgO (38,0%), CaO (9,5%), H_2O (9,1%), το CO_2 (43,4%) και LOI (52,5%).

Στη λεκάνη της Σερβίας της Κοζάνης, τα κοιτάσματα με τις γνωστές αναλογίες χουντίτη/υδρομαγνησίτη εξάγονται επιλεκτικά και συνδυάζονται για να λάβουν τη σταθερή σύνθεση και ποιότητα ενός εμπορεύσιμου προϊόντος. Η αρχική επεξεργασία αποτελείται από θραύση σε λιγότερο από 10 χιλιοστόμετρα και ξήρανση σε λιγότερο από 1% υγρασίας. Η τελική επεξεργασία συνιστάται σε αποσυσσωμάτωση και

ταξινόμηση μέσω αέρα για να λάβει την επιθυμητή διασπορά μεγέθους και σχήματος μορίων.

Ανάλογα με τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος, μπορεί να απαιτηθεί πρόσθετη ξήρανση και επεξεργασία επιφάνειας (Georgiades et al, 1996).

Το χαρακτηριστικό τελικό προϊόν έχει μια αναλογία χουντίτη υδρομαγνησίτη 1:1. Η σταθερότητα του προϊόντος είναι ενδιάμεση μεταξύ αυτής του υδροξειδίου μαγνησίου και του τριοξειδίου του αλουμινίου (ATH) [Ξ28,Ξ31,Ξ1]



Εικόνα 5.7. Ορυχείο Χουντίτη/Υδρομαγνησίτη στην Κοζάνη [Ξ13]

Λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων και μιας άριστης σχέσης τιμής/απόδοσης το μίγμα αυτό χουντίτη/υδρομαγνησίτη βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές στις νέες απαιτήσεις στη βιομηχανία των πολυμερών. [Ξ13]

5.9. Εφαρμογές ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη

5.9.1. Εφαρμογές υδρομαγνησίτη

Το ορυκτό υδρομαγνησίτης βρίσκει εφαρμογές στο βιομηχανικό κόσμο ως φυσικός επιβραδυντής πυρός για τα πλαστικά [Ξ32,Ξ28]. Ο μαγνησίτης (ενδεχομένως υδρομαγνησίτης), και το πυρίτιο είναι σταθερά σε επιφανειακό περιβάλλον και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά ανοικτών κοιλωμάτων, στην κατασκευαστική βιομηχανία. Η οικοδομική βιομηχανία χρησιμοποιεί αυτήν την περίοδο τα απόβλητα με ποζολανικές ιδιότητες, όπως ο υδρομαγνησίτης, για να μειώσει το CO₂ στην κατασκευή τσιμέντου [Ξ32].

Επίσης, ο υδρομαγνησίτης συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή οξειδίου μαγνησίου και επιπλέον, όταν η καθαρότητά του είναι κατάλληλη, για φαρμακολογική χρήση.

Άλλες εφαρμογές, όπως η χρήση του ως πρόσθετο στις χρωστικές ουσίες και την κατασκευή χαρτιού, αναπτύσσονται [Ξ33].

Εντούτοις, η βασική εφαρμογή του υδρομαγνησίτη είναι ως επιβραδυντικό πυρός στα πλαστικά. Λόγω της καλής υφής του και της υψηλής απορροφητικότητας, χρησιμοποιείται στη κατασκευή κοσμημάτων και στα αρώματα. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία λάστιχων ως μέσο ενίσχυσης και ως διαλυτικό χρώματος για

το διοξείδιο τιτανίου στο χρώμα, στα μελάνια και ως πρόδρομος για άλλο μαγνήσιο - βασισμένο σε χημικές ουσίες. [Ξ18]

5.9.2. Εφαρμογές υδρομαγνησίτη ως επιβραδυντικό πυρός

Ο υδρομαγνησίτης είναι ένα βασικό ανθρακικό άλας μαγνησίου που υποβάλλεται σε μια ενδοθερμική αποσύνθεση με απελευθέρωση νερού και διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασίες 200-550°C. Λόγω αυτής της θερμικής συμπεριφοράς, έχει μελετηθεί ως επιβραδυντικό υλικό πληρώσεως για τα πολυμερή σώματα στις εφαρμογές καλωδίων [Ξ13,Ξ33].

Ειδικά, ο συνθετικός υδρομαγνησίτης έχει αποδειχθεί ένα κατάλληλο υλικό πληρώσεως για συνθέσεις πολυμερών με επιβραδυντικές ιδιότητες στη φωτιά. Είναι συγκρίσιμος με τα εμπορικά προϊόντα βασισμένα στο φυσικό υδρομαγνησίτη καθώς επίσης και με άλλα ανόργανα υλικά πληρώσεως ως επιβραδυντής πυρός.[Ξ34]

Ο συνδυασμός συνθετικού υδρομαγνησίτη με το υδροξείδιο αλουμινίου στα μίγματα πολυαιθυλενίου (LDPE) και συμπολυμερούς αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (EVA), δηλαδή, LDPE/EVA έχει μελετηθεί. Αυτό το σύστημα επιβραδυντών έφερε ελπιδοφόρα αποτελέσματα και επομένως έχει θεωρηθεί ενδιαφέρον να ερευνηθούν περαιτέρω οι δυνατότητες του συνθετικού υδρομαγνησίτη ως πληρωτικό υλικό με επιβραδυντικές ιδιότητες [Ξ22].

Επιπλέον, ένα νέο σύστημα επιβραδυντών για το EVA, κυρίως βασισμένο στο συνδυασμό υδρομαγνησίτη (που λαμβάνονται από ένα βιομηχανικό υποπροϊόν) και οργανο-τροποποιημένο μοντμοριλονίτη έχει επίσης μελετηθεί και οδηγεί σε βελτίωση της επιβραδυντικής ικανότητας [Ξ24].

5.9.3. Εφαρμογές χουντίτη

Η πρώτη χρήση του χουντίτη στη διακόσμηση τοίχων θεωρείται ότι έχει εμφανιστεί ήδη από το Νέο Βασίλειο (18η Δυν. περίπου 1400 π.Χ.) ή αργότερα.

Η κύρια εφαρμογή του χουντίτη/υδρομαγνησίτη είναι ως υλικό επιβράδυνσης της φλόγας στα πλαστικά. [Ξ1]

Ανάλογα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητές του, ο χουντίτης χρησιμοποιείται στην επίστρωση του χαρτιού και στο γαλάκτωμα του χρώματος, στην ενίσχυση και τον ρεολογικό έλεγχο στα ελαστικά προϊόντα, στη μαστίχα και στις στεγανωτικές ουσίες, και στην ανθεκτικότητα των πολυμερών. [Ξ9]

Ο χουντίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό (filler) στα πολυμερή, ως επιβραδυντικό πυρός (flame retardant), ως εκτατικό (extender) του TiO₂ στις βιομηχανίες χρωμάτων και ως υλικό επικάλυψης στην χαρτοποιία [Ξ23].

5.9.4. Εφαρμογές χουντίτη ως επιβραδυντικό πυρός

Η σημαντικότερη χρήση του χουντίτη είναι στη βιομηχανία επιβραδυντικών πυρός. Οι επιβραδυντές πυρός ενσωματώνονται σε ένα υλικό προκειμένου να επιβραδυνθεί ο ρυθμός ανάπτυξης της φωτιάς. Μπορούν μόνο να επιδράσουν στα πρώτα στάδια μιας φωτιάς και να ενεργήσουν περιορίζοντας μια ή περισσότερες από τις ουσιαστικές απαιτήσεις για ύπαρξη φωτιάς όπως: η θερμότητα, τα καύσιμα και το οξυγόνο.

Η χρήση του χουντίτη, ως επιβραδυντικό ορυκτό, έχει πολλά πλεονεκτήματα.

Η επιβραδυντική του απόδοση είναι σαφώς ανώτερη από τους άλλους επιβραδυντές πυρός, όπως τα υδροξείδια αλουμινίου και μαγνησίου. Το ίδιο ισχύει και σε ότι αφορά στο ιξώδες και στην απόδοση των προϊόντων. Επίσης, ο χουντίτης από πλευράς κόστους, παρουσιάζει πολύ χαμηλότερες τιμές, 300-1000 Euro/t, και έχει σημαντικά υψηλότερη θερμική σταθερότητα έναντι του υδροξειδίου αλουμινίου (Kirschbaum, 2001).

Ο χουντίτης είναι ένας αποτελεσματικός ορυκτός επιβραδυντής όταν χρησιμοποιείται με τον υδρομαγνησίτη. Μαζί βοηθούν στη διαμόρφωση ενός ανθρακούχου προσροφητικού άνθρακα, ο οποίος αποτρέπει τη θερμότητα από την επιστροφή πίσω στο ελλοχεύον πολυμερές σώμα και έτσι προστατεύεται από την περαιτέρω καύση (Microfine Minerals Limited έκθεση, 2000 Kirschbaum, 2001). Ο χουντίτης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία επιβραδυντικών πυρός πρέπει να περιέχει 37-39% MgO, 7-9% CaO, μέγιστο 0,5% SiO₂, μέγιστο 0,05% Fe₂O₃, μέγιστο 0,1% TiO₂, απώλεια πύρωσης 52-54% στους 1000°C. [Ξ9]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πριν τη πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων, δηλαδή η δημιουργία παστίλιων κυτταρίνης. Στην προετοιμασία περιλαμβάνεται η μέθοδος προσδιορισμού της περιεχόμενης υγρασίας.

6.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στη συνέχεια περιγράφονται λεπτομερώς τα όργανα και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στη πειραματική διάταξη και διαδικασία.

6.1.1. Μέθοδοι οξυγόνου και L.O.I

Οι μέθοδοι δείκτη οξυγόνου (oxygen index methods), οι οποίες περιγράφουν τη τάση ενός υλικού να συντηρεί τη φλόγα, χρησιμοποιούνται ευρέως ως εργαλείο εξέτασης της ευφλεκτικότητας των υλικών. Είναι πολύ χρήσιμες διότι παρέχουν ένα αριθμητικό μέτρο προσδιορισμού της ευφλεκτικότητας. Επίσης οι μέθοδοι αυτοί είναι προσφιλείς διότι ο εξοπλισμός και γενικά όλη η πειραματική διαδικασία δεν κοστίζουν πολύ. Πλεονέκτημά τους ακόμα είναι ότι απαιτούν μικρό μέγεθος δείγματος. Αυτές οι μέθοδοι έχουν συστηματικά χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη χημικών επιβραδυντών και της επίδρασης που έχουν αυτοί στην ευφλεκτότητα διαφόρων υλικών.

Η πεμπουσία των μεθόδων δείκτη οξυγόνου είναι ότι το δείγμα καίγεται μέσα σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η διαδικασία έχει ως εξής : δίνεται φλόγα στη κορυφή του δείγματος και σε λίγα δευτερόλεπτα αυτή απομακρύνεται. Υπολογίζεται η χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου, μέσα σε ένα μίγμα αζώτου και οξυγόνου, που συντηρεί τη φλόγα. Τα κριτήρια για να θεωρηθεί ότι συντηρείται η καύση ή όχι, είναι ένα κρίσιμο μήκος δείγματος που πρέπει να καεί ή μια κρίσιμη επιφάνεια του δείγματος ή ένας κρίσιμος χρόνος μέσα στον οποίο η φλόγα δεν πρέπει να σβήσει. Η αποτελεσματικότητα ενός χημικού επιβραδυντή σε ένα υλικό υπολογίζεται με την αλλαγή που επιφέρει στην κρίσιμη συγκέντρωση οξυγόνου που απαιτείται για την καύση του υλικού αυτού. Όσο ο επιβραδυντής αυξάνει την τιμή αυτή τόσο πιο αποτελεσματικός είναι.

Η αντιπροσωπευτικότερη των μεθόδων δείκτη οξυγόνου είναι η μέθοδος του L.O.I. (Limiting Oxygen Index) η οποία αναπτύχθηκε από τους Fennimore και Martin(1970) και η οποία μετρά την ευφλεκτότητα των υλικών σε σχέση με τη χημική τους σύσταση. Το δείγμα τοποθετείται κάθετα μέσα σε μια γυάλινη καπνοδόχο σε συνθήκες σταθερής ροής μίγματος οξυγόνου - αζώτου. Στην κορυφή του δείγματος δίνεται τεχνητή φλόγα και το δείγμα καίγεται προς τα κάτω. Η αναλογία του μίγματος αλλάζει σε κάθε δοκιμή μέχρι να προσδιοριστεί το ποσοστό

του οξυγόνου που συντηρεί την καύση έως ένα κρίσιμο μήκος ή για κάποιον κρίσιμο χρόνο. Το ποσοστό αυτό του οξυγόνου λέγεται δείκτης οξυγόνου και ορίζεται ως :

$$L.O.I. = [O_{2,cr}] / ([O_{2,cr}] + [N_2]) \quad (2)$$

όπου $[O_{2,cr}]$ είναι η ελάχιστη συγκέντρωση οξυγόνου που συντηρεί την καύση μέχρι το κρίσιμο μήκος ή χρόνο και $[N_2]$ η συγκέντρωση αζώτου στο μίγμα. Αν το αέριο μίγμα παρέχεται υπό σταθερή πίεση, ο παρανομαστής της εξίσωσης (2) είναι σταθερός διότι οποιαδήποτε πτώση της μερικής πίεσης του οξυγόνου για παράδειγμα ισοσταθμίζεται από μια αύξηση της μερικής πίεσης του αζώτου. Ο δείκτης του οξυγόνου (L.O.I.) συχνότερα εκφράζεται ως ποσοστό παρά ως κλάσμα.

Το ποσοστό του ατμοσφαιρικού αέρα σε οξυγόνο είναι 20,95% κατ'όγκο και για αυτό οποιοδήποτε υλικό με δείκτη οξυγόνου μικρότερο από αυτό τον αριθμό καίγεται ιδιαίτερα εύκολα. Αντίθετα, η τάση ενός πολυμερούς για ανάφλεξη και διάδοση της φλόγας μειώνεται ή ακόμα και μηδενίζεται όταν ο δείκτης είναι μεγαλύτερος από 20,95. Ένας μεγάλος δείκτης οξυγόνου υποδηλώνει ότι το υλικό χρειάζεται μεγάλη αναλογία οξυγόνου για να καεί. Επίσης η καύση δεν μπορεί να συντηρηθεί για $L.O.I. > 100$ και τέτοιοι αριθμοί δεν μπορούν να έχουν φυσική σημασία.

Συχνά είναι χρήσιμο να κατηγοριοποιηθούν τα υλικά σε ομάδες ανάλογα με τον δείκτη οξυγόνου τους. Από την προηγούμενη παράγραφο ήδη φαίνονται δυο ομάδες υλικών. Αυτή για την οποία τα υλικά έχουν $L.O.I. < 20,95$ και χαρακτηρίζονται ως εύφλεκτα (flammable) και αυτή για την οποία τα υλικά έχουν $L.O.I. > 100$ και χαρακτηρίζονται ως ουσιαστικά μη αναφλέξιμα (intrinsically non-flammable). Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει και μια τρίτη κατηγορία υλικών με $28,00 < L.O.I. < 100$ των οποίων χαρακτηριστικό είναι ότι σβήνουν μόνα τους (self-extinguishing). Μια τέταρτη κατηγορία περιέχει τα υλικά με $L.O.I. = 20,95$ χαρακτηριζόμενα ως οριακά σταθερά. Τελευταία ομάδα είναι αυτή των υλικών με $20,95 < L.O.I. < 28$ των οποίων χαρακτηριστικό είναι ότι αργοκαίγονται (slow-burning). [Ξ10]

Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διάκριση των υλικών (σε flammable, slow-burning, self-extinguishing, intrinsically non-flammable) ισχύει μόνο για τη συγκεκριμένη μέθοδο. Σε κάποια άλλη μέθοδο το υλικό που παραπάνω χαρακτηρίστηκε ως slow-burning δε χαρακτηρίζεται απαραίτητα ως slow-burning ξανά. Μια αλήθεια όμως κοινώς αποδεκτή είναι ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης οξυγόνου, τόσο πιο 'ασφαλές' είναι το υλικό. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της μιας μεθόδου συχνά δε συνάδουν με αυτά κάποιας άλλης. [H7]

6.1.2. Οργανολογία

Κατά τη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή L.O.I. του αμερικανικού οίκου Dynisco. Τα μέρη της συσκευής περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

- Θάλαμος καύσης

Είναι η γυάλινη στήλη κατασκευασμένη από ανθεκτικό στη θέρμανση γυαλί, διαμέτρου 75-100mm, ύψους 450-500 mm, και πάχους περίπου 3 mm. Η στήλη πρέπει να τοποθετείται με προσοχή στη βάση έτσι ώστε να εφαρμόζει και να μην υπάρχει διαρροή αερίων.

- **Δειγματοφορέας και πιαστράκια στήριξης δείγματος**

Χρησιμοποιείται μεταλλικό στήριγμα με πτυσσόμενο άνοιγμα για διαφόρων διαστάσεων δείγματα. Τη στήριξη συνήθως βοηθούν μικροί μεταλλικοί συνδετήρες που στερεώνουν το δείγμα στη βάση του και το κρατούν κάθετα στο κέντρο της στήλης.

- **Παροχές αερίων**

Παραπλεύρως της συσκευής υπάρχουν δυο φιάλες, αζώτου και οξυγόνου. Οι φιάλες συνδέονται με δυο υποδοχείς της συσκευής στεγανά έτσι ώστε να μην υπάρχει η παραμικρή διαρροή αερίου. Η υγρασία των αερίων δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1% γιατί υψηλότερα επίπεδα υγρασίας επηρεάζουν τη καύση του δείγματος.

- **Θάλαμος πληρωμένος με γυάλινες μπίλιες**

Βρίσκεται στη βάση του θαλάμου καύσης. Από το εσωτερικό του περνά το αέριο μίγμα. Είναι χρήσιμος για περαιτέρω ανάμιξη αζώτου και οξυγόνου.

- **Μετρητές ταχύτητας αερίων**

Πάνω στη συσκευή είναι ενσωματωμένα δυο ροόμετρα που μετρούν τη παροχή των αερίων μέσα από τη στήλη καύσης. Η ροή ρυθμίζεται από τις βαλβίδες των φιαλών και επιδιώκεται να είναι ίδια και για τα δυο αέρια και ίση με $40 \pm 2 \text{ mm/s}$ στους $23 \pm 2^\circ \text{C}$.

- **Βαλβίδες ελέγχου συγκέντρωσης των αερίων**

Σε κάθε δοκιμή οι συγκεντρώσεις των αερίων αλλάζουν ρυθμίζοντας αυτές τις βαλβίδες.

- **Σωλήνας ανάφλεξης**

Είναι ένας σωλήνας λεπτός διαμέτρου $2 \pm 1 \text{ mm}$, και μήκους 40 mm. Λόγω των διαστάσεών του εισέρχεται στη στήλη και προκαλεί την ανάφλεξη στο δείγμα. Ο σωλήνας είναι εξάρτημα της συσκευής και σε αυτόν διοχετεύεται φυσικό αέριο (η συσκευή πρέπει να είναι συνδεδεμένη με παροχέα φυσικού αερίου). Με έναν αναπτήρα στην άκρη του σωλήνα προκαλείται φλόγα η οποία δεν σβήνει όσο περνά το φυσικό αέριο.

- **Απαγωγός αερίων**

Επειδή αποτέλεσμα της καύσης είναι καπνός χρειάζεται απαγωγός. Επίσης τα προϊόντα της καύσης δειγμάτων εμβαπτισμένων σε επιβραδυντές είναι τοξικά και επικίνδυνα αν εισπνευθούν.

- **Συρμάτινο δίχτυ**

Βρίσκεται στη βάση του θαλάμου καύσης για να κατακρατά τις στάχτες από τη καύση των δειγμάτων ώστε να μην εισέρχονται στο θάλαμο τελικής ανάμιξης του αέριο μίγματος.



Εικόνα 6.1. Συσκευή L.O.I

Τα ροόμετρα της συσκευής ρυθμίζονται σύμφωνα με το πίνακα του παραρτήματος Α για να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση του οξυγόνου μέσα στη στήλη καύσης. Το ένα ροόμετρο αφορά το οξυγόνο και το άλλο το άζωτο.

Το μίγμα αερίου και οι έλεγχοι ροής θέτονται έτσι ώστε το μίγμα οξυγόνου /αζώτου στους $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, περιέχοντας την επιθυμητή συγκέντρωση του οξυγόνου, να διατρέχει την καπνοδόχο σε ένα ποσοστό 40 mm/s. Το αέριο αφήνεται να ρεύσει στην καπνοδόχο για τουλάχιστον 30s πριν την ανάφλεξη κάθε δείγματος ενώ η ροή παραμένει χωρίς να αλλάζει κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης και της καύσης για το κάθε δείγμα.

6.1.3. Διαδικασία εύρεσης δείκτη οξυγόνου

Η διαδικασία που ακολουθήσαμε κατά την εκτέλεση του πειράματος με σκοπό την εύρεση του δείκτη οξυγόνου έχει ως εξής. Αναφέρουμε ότι για τον υπολογισμό του δείκτη οξυγόνου έγινε καύση των δειγμάτων μας υπό μορφή παστίλιας, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο πειραματική διαδικασία και δημιουργία παστίλιων. Έχοντας σχηματίσει τις παστίλιες, τις σταθεροποιούμε στο δειγματοφορέα της συσκευής. Τα ροόμετρα της συσκευής έχουν ρυθμιστεί με βάση το παράρτημα Α και στη συνέχεια δίνεται φλόγα στο σωλήνα ανάφλεξης. Η φλόγα εφαρμόζεται στην επιφάνεια του δείγματος για περίπου 10s και μετά αποσύρεται. Η καύση θεωρείται επιτυχής όταν περισσότερη ή και παραπάνω από τη μισή επιφάνεια της παστίλιας έχει καεί. Σε αντίθετη περίπτωση έχοντας τοποθετήσει καινούργια παστίλια και ρυθμίσει τα ροόμετρα σε καινούργιες τιμές, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξυγόνου, επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία. Η παραπάνω διαδικασία συνεχίζεται και για τις 10 παστίλιες κάθε δείγματος έως ότου βρούμε την ελάχιστη συγκέντρωση οξυγόνου στην οποία επιτυγχάνεται καύση του δείγματος.

6.1.4. Δημιουργία παστίλιας

Η τελική προετοιμασία των δειγμάτων μας είναι η ανάμειξη της κυτταρίνης με τους αντίστοιχους επιβραδυντές και η δημιουργία μειγμάτων με τις ανάλογες συγκεντρώσεις των επιβραδυντών. Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των επιβραδυντών στο βαθμό οξυγόνου της κυτταρίνης μέσω παστίλιων με αντίστοιχα περιεκτικότητα 2%, 5% και 10% κατά βάρος ως προς τους επιβραδυντές. Στη συνέχεια από κάθε ένα δείγμα φτιάχνονται 10 παστίλιες των 6g η καθεμία. Δηλαδή

ζυγίστηκαν 0,12g από κάθε επιβραδυντή και 5,88g σκόνη κυτταρίνης για να επιτευχθεί 2% w/w συγκέντρωση. Αντίστοιχα ζυγίστηκαν 0,3g από κάθε επιβραδυντή και 5,7g κυτταρίνης για να επιτευχθεί 5% συγκέντρωση και τέλος 0,6g επιβραδυντή και 5,4g κυτταρίνης για να επιτευχθεί 10% συγκέντρωση.

Οι παστίλιες γίνονται με τη βοήθεια πρέσας. Η διαδικασία δημιουργίας των παστίλιων είναι η εξής : αφού ζυγιστεί ποσότητα 6g από το μείγμα μας, τοποθετείται σε ειδικό καλούπι, το οποίο ονομάζεται μήτρα και στη συνέχεια τοποθετείται μέσα στο θάλαμο της πρέσας. Κατόπιν βιδώνεται η στρόφιγγα της πρέσας ώστε να σταθεροποιηθεί το καλούπι όπου περιέχεται το δείγμα μας και στη συνέχεια πρεσάρεται για περίπου 1 min ασκώντας σταθερή πίεση περίπου 8t. Κατόπιν οι παστίλιες απομακρύνονται από το καλούπι προσεκτικά, έτσι ώστε να μην υπάρχει απώλεια υλικού και φθορά της παστίλιας και φυλάσσονται σε σκιερό μέρος για να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια στη συσκευή L.O.I

6.1.5. Προετοιμασία δειγμάτων κυτταρίνης

Οι παστίλιες κυτταρίνης τοποθετήθηκαν για ξήρανση στο πυριαντήριο στους 105 °C, όπου και παρέμειναν για 24 ώρες. Οι συνθήκες ξήρανσης ήταν τέτοιες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να επιτευχθεί η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών.

6.1.6. Προετοιμασία επιβραδυντών

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι επιβραδυντές DAP, MAP, χουντίτης και υδρομαγνησίτης. Οι επιβραδυντές λιοτριβήθηκαν και κοσκινίστηκαν σε κοκκομετρία μεταξύ 100 και 200 μm.

6.1.7. Ευφλεκτότητα - Καύση δειγμάτων

Η ευφλεκτότητα είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη των δασικών πυρκαγιών. Είναι ορθότερο όμως να αναλυθεί στις τρεις συνιστώσες που τη συνθέτουν για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της. Σύμφωνα με τον Anderson (1970) η ευφλεκτότητα (flammability) ορίζεται ως ο συνδυασμός των παρακάτω :

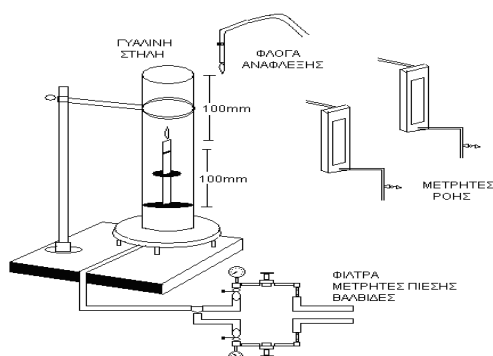
1. Αναφλεξιμότητα (ignitability) : ο χρόνος που απαιτείται μέχρι να πραγματοποιηθεί ανάφλεξη και η οποία εκφράζει ουσιαστικά την ευκολία με την οποία αναφλέγεται ένα υλικό.
2. Συντήρηση της καύσης (sustainability) : το μέτρο του πόσο καλά καίει μια φωτιά με ή χωρίς πηγή θερμότητας, και
3. Καυσιμότητα (combustibility) : ένα μέτρο της ταχύτητας με την οποία ένα καύσιμο καταναλώνεται από τη φωτιά.

Ο Martin το 1994 πρόσθεσε μια επιπλέον σημαντική συνιστώσα στην έννοια της ευφλεκτικότητας την :

4. Κατανάλωση καυσίμου (consumability): η οποία εκφράζει το ποσό του υλικού που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης.[E16]

Στο στάδιο αυτό, στο οποίο έχουν ετοιμαστεί οι παστίλιες κυτταρίνης με τους αντίστοιχους επιβραδυντές στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, ξεκινάει η διαδικασία καύσης τους. Αρχικά πρέπει να είναι γνωστή μια πρώτη συγκέντρωση οξυγόνου στην οποία θα γίνει η δοκιμή της καύσης. Η αρχική αυτή συγκέντρωση βασίζεται σε εμπειρικά αποτελέσματα προηγούμενων μετρήσεων. Εναλλακτικά, γίνεται ανάφλεξη ενός δείγματος στον αέρα και καταγράφεται η συμπεριφορά του. Εάν το δείγμα καεί αμέσως χρησιμοποιείται αρχική συγκέντρωση οξυγόνου περίπου 19%. Εάν το δείγμα καίγεται σταθερά και ομαλά, χρησιμοποιείται συγκέντρωση περίπου 21%. Εάν τέλος το δείγμα δεν καίγεται στον αέρα η αρχική συγκέντρωση είναι τουλάχιστον 25%.

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται κάθετα στο κέντρο της καπνοδόχου έτσι ώστε η κορυφή του δείγματος να είναι τουλάχιστον 100 mm κάτω από την ανοιχτό άκρο της καπνοδόχου. Επίσης το χαμηλότερο εκτεθειμένο μέρος του δείγματος είναι τουλάχιστον 100 mm πάνω από την κορυφή της συσκευής διανομής αερίου στη βάση της καπνοδόχου, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 6.2.



Εικόνα 6.2. Σχεδιάγραμμα Εξοπλισμού

Το μίγμα αερίου και οι έλεγχοι ροής θέτονται έτσι ώστε το μίγμα οξυγόνου/αζώτου στους $23 \pm 2^\circ\text{C}$, περιέχοντας την επιθυμητή συγκέντρωση του οξυγόνου, να διατρέχει την καπνοδόχο σε ένα ποσοστό 40 mm/s. Το αέριο αφήνεται να ρεύσει στην καπνοδόχο για τουλάχιστον 30 δευτερόλεπτα πριν την ανάφλεξη κάθε δείγματος ενώ η ροή παραμένει χωρίς να αλλάζει κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης και της καύσης για το κάθε δείγμα.

Η φλόγα του αναφλεκτήρα χρησιμοποιείται για την εκκίνηση της καύσης στην κορυφή της επιφάνειας του ανώτερου τμήματος του δείγματος. Εφαρμόζεται το χαμηλότερο ορατό κομμάτι της φλόγας στην κορυφή του δείγματος χρησιμοποιώντας μια σαρωτική κίνηση, εάν είναι απαραίτητο, για να καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνεια. Η φλόγα εφαρμόζεται για 10 δευτερόλεπτα, στο πάνω μέρος της παστίλιας μόνο και στη συνέχεια απομακρύνεται παρατηρώντας την εξέλιξη της καύσης.

Η καύση του δείγματος θεωρείται επιτυχής όταν περισσότερη από τη μισή επιφάνεια της παστίλιας έχει καεί. Σε αντίθετη περίπτωση συνεχίζονται οι δοκιμές, αυξάνοντας τη συγκέντρωση οξυγόνου στο αέριο μίγμα, αναζητώντας τη χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου, για την οποία πραγματοποιείται καύση της παστίλιας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

7.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των δεικτών οξυγόνου που προέκυψαν από την καύση των παστίλιων κυτταρίνης αναφέρονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 7.1. Δείκτες οξυγόνου για παστίλιες κυτταρίνης

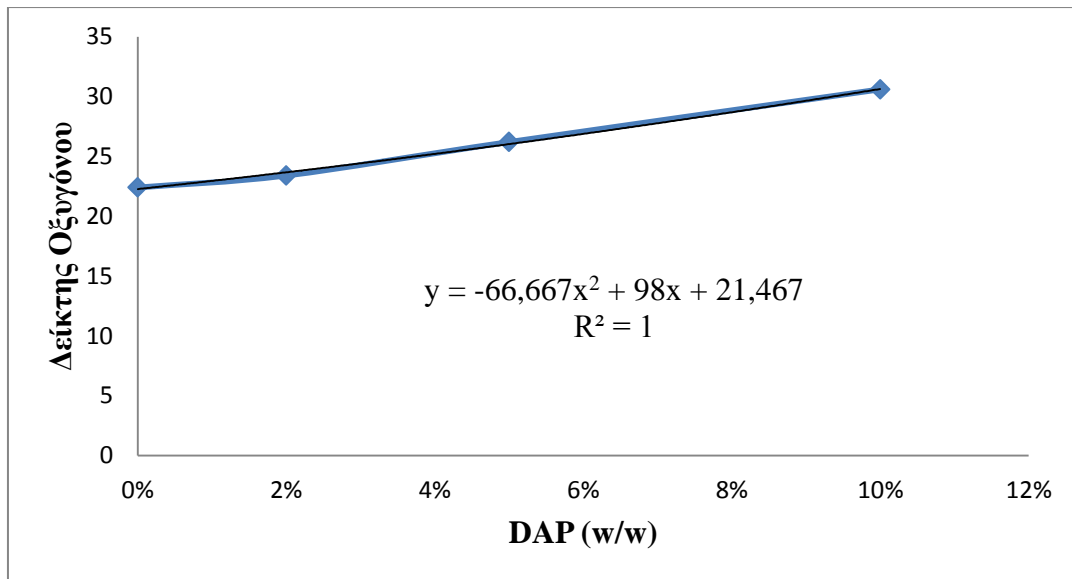
Κυτταρίνη	2%	5%	10%	Χωρίς Επιβραδυντή
DAP	23,4	26,2	30,6	22,4
MAP	24,6	30,2	32,4	
Χουντίτης	22,6	23	23,8	
Υδρομαγνησίτης	22,8	23,2	24,8	

7.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

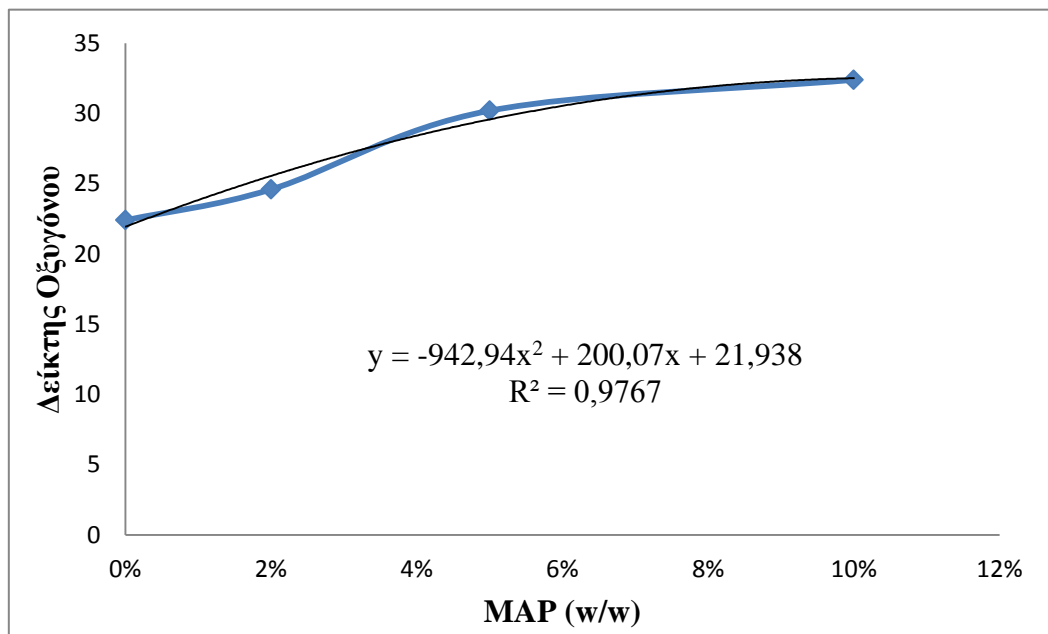
Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε αρχικά τη μεταβολή του δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης συναρτήσει της συγκεντρώσεως καθενός επιβραδυντή ξεχωριστά και στη συνέχεια τη μεταβολή του δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης συναρτήσει επιβραδυντών ίδιας συγκέντρωσης.

7.2.1. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, όπως έχουμε προαναφέρει, σκοπός είναι να μελετήσουμε την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στο δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης. Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε συγκεκριμένα στην επίδραση καθενός επιβραδυντή ξεχωριστά συναρτήσει της συγκέντρωσης στο δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης. Στόχος από την παρακάτω μελέτη είναι να βρούμε τη συνάρτηση μεταβολής του δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης συναρτήσει της συγκεντρώσεως του εκάστοτε επιβραδυντή, πως ο δείκτης οξυγόνου μεταβάλλεται και τα όποια συμπεράσματα προκύπτουν από τη μεταξύ τους μελέτη. Τα αποτελέσματα για κάθε επιβραδυντή παρουσιάζονται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις.



Διάγραμμα 7.1. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει συγκέντρωσης DAP (w/w)

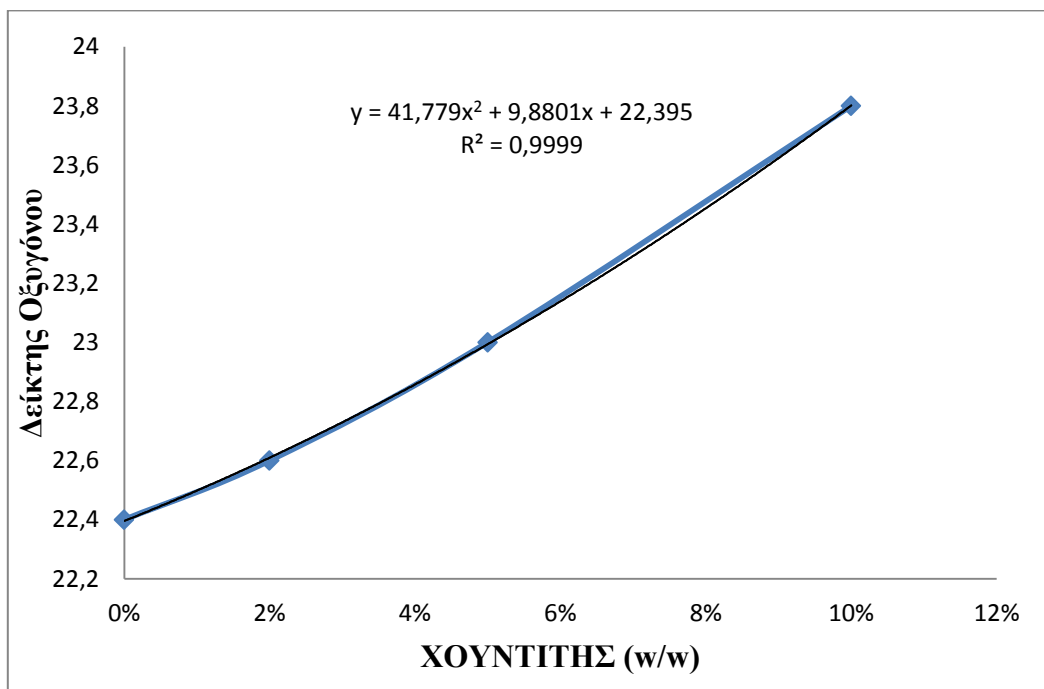


Διάγραμμα 7.2. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει συγκέντρωσης MAP (w/w)

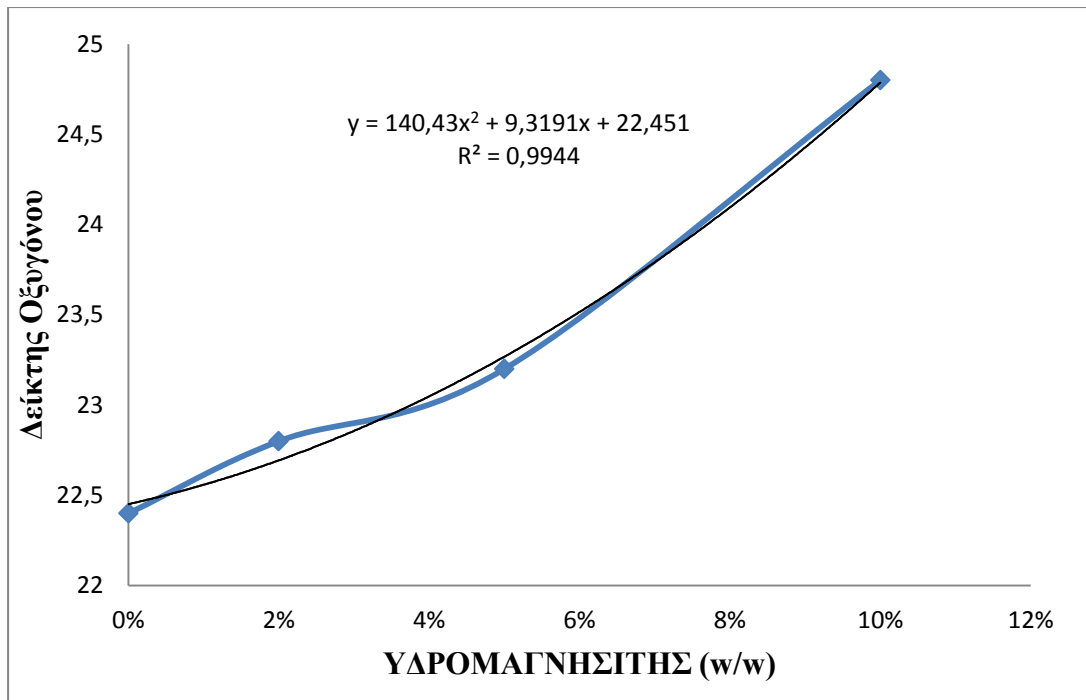
Από τα διαγράμματα 7.1 και 7.2, η συσχέτιση της μεταβολής του δείκτη οξυγόνου της κυτταρίνης ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης του εκάστοτε επιβραδυντή, φαίνεται να είναι παραβολική (πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού). Ο δείκτης οξυγόνου για την κυτταρίνη σε μηδενική συγκέντρωση επιβραδυντή μετρήθηκε πειραματικά, ίσως με 22,4. Συγκρίνοντας τις παραπάνω εξισώσεις παρατηρούμε ότι η χρήση των επιβραδυντών όξινο φωσφορικού διαμμωνίου (DAP) και δισόξινο φωσφορικού μονοαμμωνίου (MAP), επιφέρει παρόμοια μεταβολή στο δείκτη οξυγόνου για τη κυτταρίνη, με τον επιβραδυντή δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) όμως να προκαλεί υψηλότερους δείκτες οξυγόνου σε όλες τις συγκεντρώσεις. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τη πρώτη παράγωγο των αντίστοιχων εξισώσεων από τις

οποίες προκύπτει ότι για το μεν όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP) είναι $dy/dx = -133,334 + 98$ και για το δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) είναι $dy/dx = -1885,88 + 200,07$.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη μεταβολή του δείκτη οξυγόνου συναρτήσει της συγκέντρωσης του επιβραδυντή χουντίτη και υδρομαγνησίτη. Όπως έδειξαν και τα παραπάνω διαγράμματα, έτσι και για τον επιβραδυντή χουντίτη η σχέση μεταβολής του δείκτη οξυγόνου ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης είναι παραβολική δευτέρου βαθμού. Οι αντίστοιχες εξισώσεις φαίνονται στο διάγραμμα.



Διάγραμμα 7.3. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει συγκέντρωσης χουντίτη (w/w)



Διάγραμμα 7.4. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει συγκέντρωσης υδρομαγνησίτη (w/w)

Συγκρίνοντας τη μεταβολή του δείκτη οξυγόνου που επιφέρει ο επιβραδυντής χουντίτης παρατηρούμε ότι οι τιμές των δεικτών οξυγόνου είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του υδρομαγνησίτη. Ο ρυθμός μεταβολής στη περίπτωση αυτή είναι $dy/dx = 83,588 + 9,8801$ για το χουντίτη και $dy/dx = 280,86 + 9,3191$ για τον υδρομαγνησίτη. Συνέπεια των παραπάνω είναι ο επιβραδυντής χουντίτης να είναι λιγότερο αποτελεσματικός.

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τις αντίστοιχες εξισώσεις μεταβολής του δείκτη οξυγόνου συναρτήσει της συγκέντρωσής του εκάστοτε επιβραδυντή, τους ρυθμούς μεταβολής και τα ακρότατα των αντιστοιχών εξισώσεων.

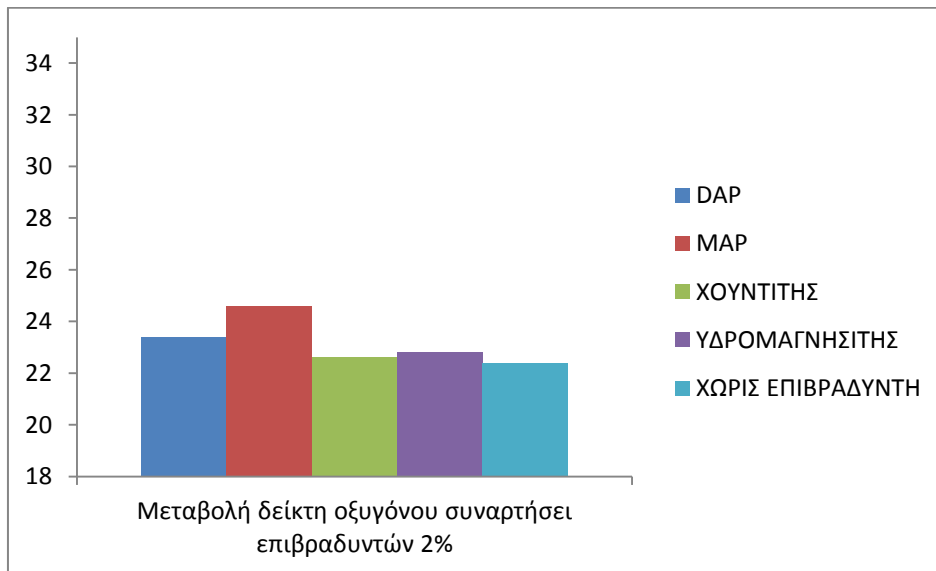
Πίνακας 7.2. Σχέσεις μεταβολής δείκτη οξυγόνου και ρυθμοί μεταβολής

Κυτταρίνη	Σχέση μεταβολής δείκτη οξυγόνου	Ρυθμός μεταβολής δείκτη οξυγόνου
DAP	$y = -66,667x^2 + 98x + 21,467$	$dy/dx = -133,334 + 98$
MAP	$y = -942,94x^2 + 200,07x + 21,938$	$dy/dx = -1885,88 + 200,07$
Χουντίτης	$y = 41,779x^2 + 9,8801x + 22,395$	$dy/dx = 83,588 + 9,8801$
Υδρομαγνησίτης	$y = 140,43x^2 + 9,3191x + 22,451$	$dy/dx = 280,86 + 9,3191$

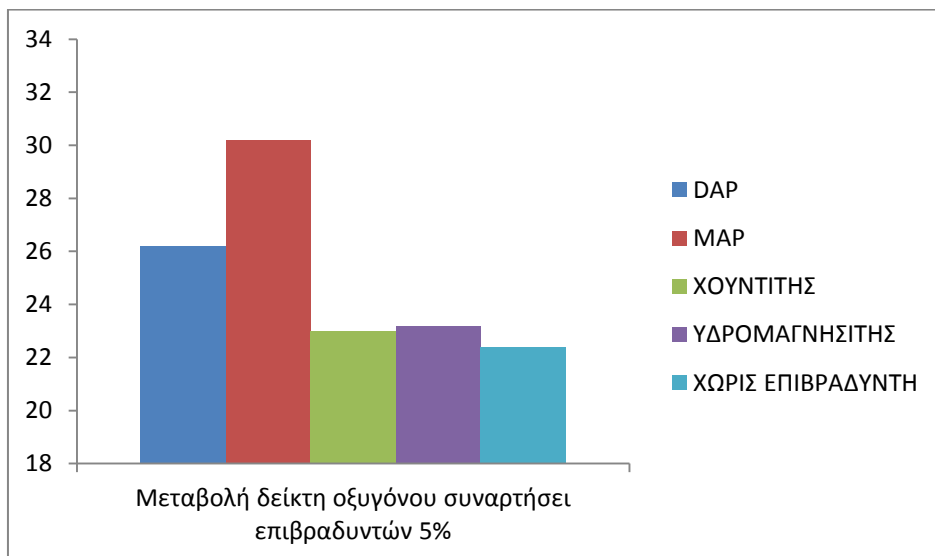
7.2.2. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης συναρτήσει ίδιας συγκέντρωσης επιβραδυντών

Στην ενότητα αυτή, θα μελετήσουμε την επίδραση των επιβραδυντών ίδιας συγκέντρωσης στο δείκτη οξυγόνου. Όπως έχουμε αναφέρει και νωρίτερα, οι επιβραδυντές στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 2%, 5% και 10% (w/w). Η επίδραση αυτών στο δείκτη οξυγόνου θα γίνει με τη βοήθεια διαγραμμάτων στα οποία θα αναγράφεται ο εκάστοτε δείκτης οξυγόνου για καθένα επιβραδυντή σε συγκεκριμένη συγκέντρωση. Στόχος από τη παραπάνω παρουσίαση είναι να διαπιστώσουμε ποιος επιβραδυντής επιφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα, προκαλεί με άλλα λόγια το μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου αλλά και το ποσοστό αύξησης που προκαλεί.

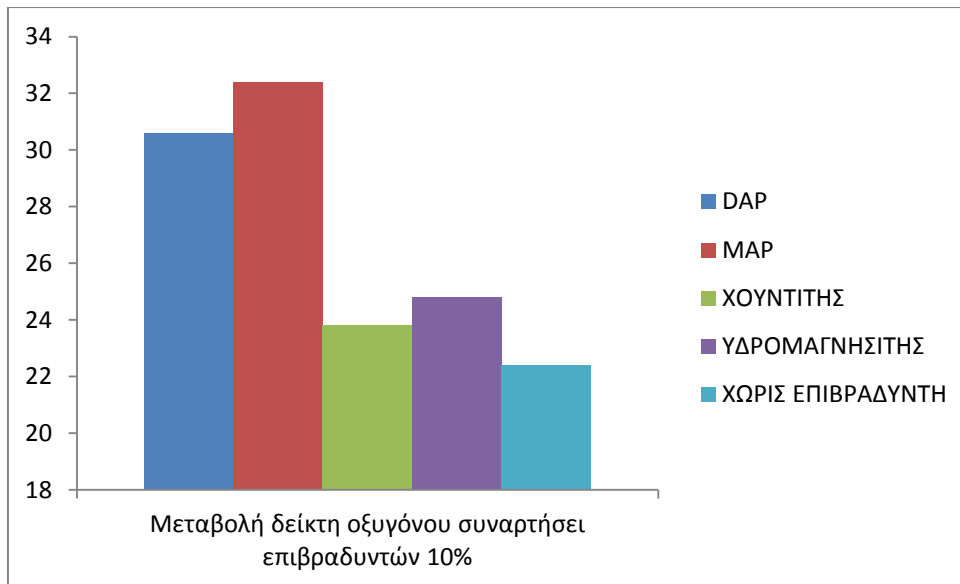
Η επίδραση των επιβραδυντών ίδιας συγκέντρωσης για τη κυτταρίνη που μελετήσαμε φαίνεται ποιοτικά στα παρακάτω διαγράμματα 7.1, 7.2 και 7.3.



Διάγραμμα 7.1. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει επιβραδυντών συγκέντρωσης 2% w/w.



Διάγραμμα 7.2. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει επιβραδυντών συγκέντρωσης 5% w/w.



Διάγραμμα 7.3. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου συναρτήσει επιβραδυντών συγκέντρωσης 10% w/w.

Από τα παραπάνω διαγράμματα και λαμβάνοντας υπόψη τους πίνακες 7.2 και 7.3 διαπιστώνεται πως ο επιβραδυντής δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) είναι εκείνος που επιτυγχάνει τους υψηλότερους δείκτες οξυγόνου ανεξαρτήτως συγκέντρωσης.

Λιγότερο αποτελεσματικός αλλά με σχεδόν εξίσου καλή δράση είναι ο επιβραδυντής όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP).

Οι επιβραδυντές Χουντίτης και Υδρομαγνησίτης φαίνεται να έχουν παρόμοια επίδραση στο δείκτη οξυγόνου της κντταρίνης. Αποτελεσματικότερος είναι ο επιβραδυντής Υδρομαγνησίτης, ο οποίος επιφέρει μεγαλύτερους δείκτες οξυγόνου από τον Χουντίτη.

Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζονται τα ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου ξεχωριστά συναρτήσει της μεταβολής της συγκέντρωσης του εκάστοτε επιβραδυντή.

Πίνακας 7.3. Μεταβολή δείκτη οξυγόνου

Μεταβολή συγκέντρωσης (w/w) %	Μεταβολή δείκτη οξυγόνου (%)			
	DAP	MAP	Χουντίτης	Υδρομαγνησίτης
0-2	4,46	9,82	0,89	1,79
0-5	16,96	35,82	2,68	3,57
0-10	36,60	44,64	6,25	10,72

Από τους παραπάνω πίνακες επιβεβαιώνονται και ποσοτικά τα παραπάνω σχετικά με την αποτελεσματικότητα του κάθε επιβραδυντή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήσαμε την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στο δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης. Ύστερα από μια σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο και τη μετέπειτα ανάλυση των αποτελεσμάτων που έδωσαν, καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα :

- Ο δείκτης οξυγόνου της κυτταρίνης πριν την επεξεργασία με τους αντίστοιχους επιβραδυντές βρέθηκε ίσος με 22,4. Έτσι λοιπόν η κυτταρίνη κατατάσσεται στις ύλες που αργοκαίγονται ($20.95 < L.O.I < 28$).
- Όσον αφορά την επίδραση των μελετηθέντων επιβραδυντών στο δείκτη οξυγόνου, ο επιβραδυντής δισόξινο φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) είναι αυτός που εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας τους υψηλότερους δείκτες οξυγόνου.
- Άρα προτείνεται η χρήση επιβραδυντών DAP και MAP, ενώ δεν συνίσταται ιδιαίτερα η χρήση των επιβραδυντών χουντίτη και υδρομαγνησίτη για την επιβράδυνση της καύσης της κυτταρίνης.

Πλεονεκτήματα της μεθοδολογίας

Αξιοσημείωτα είναι και τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με άλλες που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό:

- Είναι αξιόπιστη μέθοδος και τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλή επαναληψιμότητα.
- Είναι φθηνή μέθοδος και παράγει εξίσου καλά αποτελέσματα με άλλες μεθόδους, κατά πολύ ακριβότερες. Πιο συγκεκριμένα, απαιτεί οικονομικό εργαστηριακό εξοπλισμό και μικρή εξοικείωση με τη συσκευή και τον τρόπο χρήσης της. Δεν απαιτείται ειδική εκπαίδευση του χειριστή όπως συμβαίνει σε ακριβότερα όργανα, όπως ο θερμοζυγός στη μέθοδο της θερμικής ανάλυσης και τα αποτελέσματα λαμβάνονται σχετικά γρήγορα. Τέλος, αρκούν μικρού μεγέθους δείγματα για ικανοποιητικά αποτελέσματα.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρούνται τα εξής :

- Τα ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου κυτταρίνης με χρήση του επιβραδυντή δισόξινου φωσφορικού μονοαμμωνίου (MAP) κυμαίνονται από 9,82% έως 44,64% σε συγκεντρώσεις 2% w/w έως 10% w/w αντίστοιχα.
- Ο επιβραδυντής όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP) έχει αρκετά καλή επιβραδυντική συμπεριφορά προκαλώντας μικρότερους δείκτες οξυγόνου όμως από τον επιβραδυντή δισόξινου φωσφορικού μονοαμμωνίου (MAP). Τα ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου κυμαίνονται από 4,46% έως 36,90%.
- Ο επιβραδυντής Υδρομαγνησίτης δεν παρουσιάζει αρκετά καλή συμπεριφορά επιτυγχάνοντας χαμηλές τιμές στο δείκτη οξυγόνου. Τα ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου κυμαίνονται από 1,79% έως 10,72% .
- Ο επιβραδυντής Χουντίτης επέφερε τους μικρότερους δείκτες οξυγόνου σε όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκε. Τα ποσοστά αύξησης του δείκτη οξυγόνου κυμαίνονται από 0,89% έως 6,25%.

ΠΡΟΤΑΣΗ

Προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων καύσης της κυτταρίνης και μέτρηση της ευφλεκτότητάς της με τους αντίστοιχους επιβραδυντές και με τη μέθοδο της θερμικής ανάλυσης (TG) έτσι ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Συνίσταται επίσης ο συνδυασμός των δύο μεθόδων για ακόμα πιο ολοκληρωμένη έρευνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

➤ Ελληνική βιβλιογραφία

[E1]. Νόμος 998/1979 (ΦΕΚ 289 Α') «Περί προστασίας των δασών και των δασικών εν γένει εκτάσεων της Χώρας» όπως τροποποιήθηκε με το Νόμο 3208/2003 (ΦΕΚ 303 Α'), ισχύει σήμερα.

[E2]. Π. Κωνσταντινίδης, Μαθαίνοντας να ζούμε με τις Δασικές Πυρκαγιές, Εκδόσεις Χριστοδουλίδη, Θεσσαλονίκη 2003, σελ. 13-17, 27-28, 29-50, 58-62, 71-81.

[E3]. Θεόπουλος Ι. Αναστάσιος, «Προχωρημένη εκπαίδευση στην καταπολέμηση της πυρκαγιάς, Εκδόσεις Ναυτικών και Τεχνικών βιβλίων Εμμανουήλ Σταυριδάκη, Αθήνα 1996

[E4]. Βιομηχανική Ασφάλεια, Φώτης Ρήγας, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ.87

[E5]. Διπλωματική εργασία Βασιλικής Τσαπάρα «Μελέτη της ευφλεκτότητας των *Pinus halepensis*, *Quercus coccifera*, *Pistacia lentiscus*, και ξηροτάπητα , πριν και μετά την εφαρμογή χημικών επιβραδυντών με τη χρήση της μεθόδου L.O.I. »

[E6]. Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΩΣ
ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ
Σικαλίδης Κ.1 , Καραγιαννίδης Ν.2

[E7]. Δ. Καϊλίδης, «Δασικές Πυρκαγιές», Θεσσαλονίκη 1990, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, 3^η έκδοση.

[E8]. Διπλωματική εργασία Ηρακλή-Παναγιώτη Αγιοβλασίτη, «Μελέτη της επιβραδυντικής δράσης 28 ανοργάνων χημικών ενώσεων στη δασική ύλη *Pinus halepensis*», Αθήνα 2005

[E9]. Διπλωματική εργασία Χουναρά Χαρίλαου :ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑΣ ΚΥΡΙΑΡΧΩΝ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΔΑΣΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΣΕ
ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥΣ, Αθήνα 2008

[E10]. Δ. Βορίσης, Η καταστολή των δασικών πυρκαγιών, Έκδοση Πυροσβεστικής Ακαδημίας, Αθήνα 2004

[E11]. Υπουργείο Γεωργίας, Γενική Γραμματεία Δασών και Φυσικού περιβάλλοντος, «Εγχειρίδιο Δασοπυρόσβεσης», Θεσσαλονίκη 1995.

[E12]. ΕΓΚΥΚΛΙΟΣ ΔΙΑΤΑΓΗ Α.Π.Σ. 7600/700 Φ.51/1/6-7-1960 (Περί υποδείξεως και εφαρμογής προληπτικών και κατασταλτικών μέτρων και μέσων πυροπροστασίας)

[E13] Θ. Γρηγορίου, «Σημειώσεις Χημείας και Χημικής Τεχνολογίας του ξύλου», Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 1985

[E14]. Διπλωματική εργασία Σοφίας Τζωρτζάκου «Μελέτη της ευφλεκτότητας των *Arbutus unedo*, *Cistus incanus*, *Phillyrea latifolia*, και *Erica manipuliflora*, πριν και μετά την εφαρμογή χημικών επιβραδυντών με τη χρήση της μεθόδου L.O.I.

[E15]. Μαριδάκη Σταυρούλα, «Μελέτη της επιβραδυντικής δράσης του NaHCO_3 και του NH_4Br στις δασικές ύλες: Ευκάλυπτος, αγριελιά, δάφνη και πικροδάφνη», Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2002, σελ. 1-66

[E16]. Ι.Α. Φιλίππου, «Χημεία και Χημική Τεχνολογία του ξύλου», Εκδόσεις Γιαχούδη- Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη 1986. σελ. 11-342

[E17]. Δ. Γάκης, Διδακτορική Διατριβή, «Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών δασικών πυρκαγιών», Αθήνα 1998.

[E18]. Δουλάμη Ελένη, «Δασικές Πυρκαγιές, ρημετρικός και αγωγιμομετρικός έλεγχος της δράσης των επιβραδυντών DAP, AS και NH_4Br », Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2003, σελ. 48-59.

➤ **Ξενόγλωσση βιβλιογραφία**

[Ξ1]. ELKE, Hellenic Center for Investment , Invest in Greece, Mineral resources

[Ξ2]. «Forest Fires in Europe 2005», Report No 6, Land Management and Natural Hazards Unit, Institute for Environment and Sustainability, GENERAL JOINT RESEARCH CENTRE European Commission

[Ξ3]. Anderson H.E., Forest fuel ignitability, Fire Technology 6 (1970) 312-319.

[Ξ4]. Martin R.E., Gordon D.A., Gutierrez M.A. et al, Assessing the flammability of domestic and wildland vegetation, In: the 12th Conference on Fire and Forest Meteorology, 1993, Oct 26-28, Jekyll Island, Ga Pub. 94-02, Society of American Foresters, Bethesda, 796 MD.

[Ξ5]. Liidakis S., Vorisis D., Agiovlasitis I.P., A method for measuring the relative particle fire hazard properties of forest species, Thermochemica Acta, accepted for publication, 1995

[Ξ6]. David N., S. Hon, Shiraishi Nobuo, Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker 1991, pp. 60-72, 81-83, 89-90, 177-187, 217-224, 331-332.

[Ξ7]. Lyons J.W., The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley & Sons, 1970

- [E8]. Fire retardant materials, A R Horrocks and D Price, Woodhead Publishing Limited, σελ 10, 298, 301, 302
- [E9]. O. Kangal, A.A. Sirkeci, A. Guney, Flotation behaviour of huntite ($Mg_3Ca(CO_3)_4$) with anionic collectors, *Int. J. Miner. Process.* 75 (2005) 31– 39
- [E10]. Edwin H.T. Mak, «Measuring Foliar Flammability with the Limiting Oxygen Index Method», *Forest Science, Society of American Forest*, 1988
- [E11]. K.J.D. MACKENZIE, R. H. MEINHOLD, Mg nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals and related inorganics *American Mineralogist*, Volume 79, pages 250-260, 1994
- [E12]. Hydromagnesite properties, 2001-2005 Mineral Data Publishing, version 1
- [E13]. Georg S. Kirschbaum, The Benefits of using Huntite/Hydromagnesite in Plastics, Incemin AG, Minerals in Compounding '99 8-10 November 1999, Geneva, Switzerland
- [E14]. Neracarb. Functional fillers for application in plastics, rubber, paints, colours and paper, *Hydrobiologia* 197: 67-81, 1990.
- [E15]. S. Liodakis , I. Antonopoulos, I.P. Agiovlasis, T. Kakardakis Testing the fire retardancy of Greek minerals hydromagnesite and huntite on WUI forest species *Phillyrea latifolia* L.
- [E16]. Kinetics and Mechanisms of Formation of Magnesite from Hydromagnesite in Brine
Peng-Chu Zhang* , Howard L. Anderson, Jr., John W. Kelly, James L. Krumhansl, and Hans W. Papenguth Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 87185-0750, USA
- [E17]. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite F. Laoutid a, P. Gaudon a, J.-M. Taulemesse a, J.M. Lopez Cuesta a,* , J.I. Velasco b, A. Piechaczyk, Terrassa, Barcelona, Spain
- [E18]. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide, Botha, C.A. Strydom Department of Chemistry, University of Pretoria, Pretoria 0002, South Africa
- [E19]. The occurrence of hydromagnesite in bottom sediments from Lake Siling, central Tibet: implications for the correlation among $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ and particle density

Atsushi Gotoa*, Hironari Arakawaa,1, Hayao Morinagaa, Tohru Sakiyamab
Institute of Natural and Environmental Sciences, Himeji Institute of Technology,
Yayoi-ga-oka 6, Sanda, Hyogo 669-1546, Japan

[E20]. THE TRANSFORMATION OF NESQUEHONITE INTO
HYDROMAGNESITE, PETER J. DAVIES and B. BUBELA
*Bureau of Mineral Resources and Baas Becking Geobiological Laboratory, Division
of Mineralogy, C.S.I.R.O., Canberra, A.C.T. (Australia)*
(Accepted for publication October 11, 1973)

[E21]. J. C. Deelman (2003): Low-temperature formation of dolomite and magnesite,
CHAPTER SIX (MAGNESITE & HUNTITE)

[E22]. SM. WARD, J. BRASLAW and R.L. GEALER, CARBON DIOXIDE
SORPTION STUDIES ON MAGNESIUM OXIDE
Thermochimicu Acta, 64 (1983) 107-I 14

[E23]. The Mineral company, Ankerpoort Products

[E24]. F. Laoutid , P. Gaudon , J.-M. Taulemesse , J.M. Lopez Cuesta ,
J.I. Velasco , A. Piechaczyk, Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide
based fire retardant systems for ethylenevinyl acetate containing organo-modified
montmorillonite
Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 3074e3082

[E25]. J. C. DEELMAN, LOW-TEMPERATURE FORMATION OF DOLOMITE
AND MAGNESITE , Compact Disc Publications, P.O.Box 1076, 5602 BB
Eindhoven, The Netherlands

[E26]. W. A. DOLLASE ,Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ with
X-ray powder data, *American Mineralogist*, Volume 71, pages 163-166, 1986

[E27] . Huntite properties, 2001-2005 Mineral Data Publishing, version 1

[E28]. George J. Simandl, Jana Simandl and Alicia Debreceni, British Columbia
Hydromagnesite-Magnesite Resources:Potential Flame Retardant Material,Geological
Fieldworld (2000)

[E29]. EFFECTS OF MODIFYING REAGENTS ON HUNTITE
FLOTATION, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, An
International Journal, Volume 26, July-December 2005

[E30]. OlgacE Kangal, Ali Guney, A new industrial mineral: Huntite and its recovery,
Minerals Engineering 19 (2006) 376–378

[E31]. George J. Simandl, Jana Simandl, Melissa Rotella, Mike Fournier, and Alicia Debrecini
HYDROMAGNESITE IN BRITISH COLUMBIA, CANADA, Industrial 64 Minerals
with emphasis on Western North America

[E32]. Danae A. Voormeij, George J. Simandl and Bill O'Connor, A systematic
assessment of ultramafic rocks and their suitability for mineral sequestration of CO₂

[E33]. Ana I. Fernandez, Josep M. Chimenos, Merce Segarra, Miguel A. Fernandez,
and Ferran Espiell, Procedure to Obtain Hydromagnesite from a MgO-
Containing Residue. Kinetic Study. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 3653-3658

[E34]. Laia Haurie, Ana Ines Fernandez, Jose Ignacio Velasco, Josep Maria
Chimenos, Josep Ramon Tico-Grau, Ferran Espiell, Synthetic Hydromagnesite as
Flame Retardant. A Study of the Stearic Coating Process, Macromol. Symp. 2005,
221, 165-174

➤ **Ηλεκτρονική βιβλιογραφία**

[H1]. <http://wikipedia.org>

[H2] <http://kpe-kastor.kas.sch.gr>

[H3] <http://2lyk-salam.att.sch.gr/pages/ForestGreek.htm#top>

[H4] <http://forestfiresingreecegr.blogspot.com/>

[H5] <http://www.fria.gr/mmfrja/>

[H6] http://www.upatras.gr/osh/html/fire_safety.html#top

[H7] <http://3lyk-argyr.att.sch.gr/arg/books/newpdf/b03s82.pdf>

[H8] [<http://www.in.gr/ath/museum/article1028.asp>]

[H9] <http://www.tee.gr/>

[H10] <http://www.geo.auth.gr/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΤΛΑΝΤΑ L.O.I
ΟΔΗΓΟΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΡΟΟΜΕΤΡΟΥ

21°C
 ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ : ΤΕΤΑΡΤΗ 19 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 2006
 ΩΡΑ : 11:15:10
 ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΟΞΥΓΟΝΟΥ S/N 150698

21°C
 S/N : LOI-0012
 ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΑΖΩΤΟΥ S/N 150690

ΠΟΣΟΣΤΟ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΟΞΥΓΟΝΟΥ		ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΑΖΩΤΟΥ		ΠΟΣΟΣΤΟ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΟΞΥΓΟΝΟΥ		ΡΟΟΜΕΤΡΟ ΑΖΩΤΟΥ	
	cc/min	SET	cc/min	SET		cc/min	SET	cc/min	SET
18,0	3078,0	56,0	14022,0	125,0	25,0	4275,0	77,5	12825,0	114,5
18,2	3112,2	56,5	13987,8	124,5	25,2	4309,2	78,2	12790,8	113,9
18,4	3146,4	57,1	13953,6	124,2	25,4	4343,4	78,8	12756,6	113,6
18,6	3180,6	57,7	13917,4	123,9	25,6	4377,6	79,4	12722,4	113,3
18,8	3214,8	58,3	13885,2	123,6	25,8	4411,8	80,0	12688,2	113,0
19,0	3249,0	59,0	13851,0	123,0	26,0	4446,0	81,0	12654,0	113,0
19,2	3283,2	59,6	13816,8	123,0	26,2	4480,2	81,3	12619,8	112,4
19,4	3317,4	60,2	13782,6	122,6	26,4	4514,4	81,9	12585,6	112,1
19,6	3351,6	60,8	13748,4	122,3	26,6	4548,6	82,5	12551,4	111,8
19,8	3385,8	61,4	13714,2	122,0	26,8	4582,8	83,1	12517,2	111,6
20,0	3420,0	62,0	13680,0	121,5	27,0	4617,0	84,0	12483,0	111,5
20,2	3454,2	62,7	13645,8	121,4	27,2	4656,2	84,3	12448,8	110,9
20,4	3488,4	63,3	13611,6	121,1	27,4	4685,4	85,0	12414,6	110,6
20,6	3522,6	63,9	13577,4	120,8	27,6	4719,6	85,6	12380,4	110,3
20,8	3556,8	64,5	13543,2	120,5	27,8	4753,8	86,2	12346,2	110,1
21,0	3591,0	65,0	13509,0	120,0	28,0	4788,0	87,0	12312,0	110,0
21,2	3625,2	65,8	13474,8	119,9	28,2	4822,2	87,4	12277,8	109,4
21,4	3659,4	66,4	13440,6	119,6	28,4	4856,4	88,1	12243,6	109,1
21,6	3693,6	67,0	13406,4	119,3	28,6	4890,6	88,7	12209,4	108,8
21,8	3727,8	67,6	13372,2	119,0	28,8	4924,8	89,3	12175,2	108,6
22,0	3762,0	68,0	13338,0	118,5	29,0	4959,0	90,0	12141,0	108,5
22,2	3796,2	68,9	13303,8	118,4	29,2	4993,2	90,5	12106,8	107,9
22,4	3830,4	69,5	13269,6	118,1	29,4	5027,4	91,2	12072,6	107,6
22,6	3864,6	70,1	13235,4	117,8	29,6	5061,6	91,8	12038,4	107,3
22,8	3898,8	70,7	13201,2	117,5	29,8	5095,8	92,4	12004,2	107,0
23,0	3933,0	71,0	13167,0	117,0	30,0	5130,0	93,0	11970,0	106,5
23,2	3967,2	72,0	13132,8	116,9	30,2	5164,2	93,6	11935,8	106,4
23,4	4001,4	72,6	13098,6	116,6	30,4	5198,4	94,3	11901,6	106,1
23,6	4035,6	73,2	13064,4	116,3	30,6	5232,6	94,9	11867,4	105,7
23,8	4069,8	73,8	13030,2	116,1	30,8	5266,8	95,5	11833,2	105,4
24,0	4104,0	74,5	12996,0	116,0	31,0	5301,0	96,0	11799,0	105,0
24,2	4138,2	75,1	12961,8	115,4	31,2	5335,2	96,7	11764,8	104,8
24,4	4172,4	75,7	12927,6	115,1	31,4	5369,4	97,4	11730,6	104,5
24,6	4206,6	76,3	12893,4	114,8	31,6	5403,6	98,0	11696,4	104,2
24,8	4240,8	76,9	12859,2	114,6	31,8	5437,8	98,6	11662,2	103,9

