

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική εργασία

**«Εκτίμηση τοξικότητας Ινδίου και Αρσενικού σε απόβλητες
οθόνες LCD»**



Παναγιώτα-Παρασκευή Παπαγεωργίου

Εξεταστική Επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων, Καθηγητής)

Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής)

Χανιά, Ιανουάριος 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και ολοκληρώνοντας τον κύκλο των φοιτητικών μου σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όποιον συνέβαλε με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνηση της εργασίας αυτής, αλλά και σε όποιον συνέβαλε να γίνουν αυτά τα χρόνια τα πιο όμορφα της ζωής μου. Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, δίνοντας μου έτσι την ευκαιρία να κατανοήσω βαθύτερα το πρόβλημα των ηλεκτρονικών αποβλήτων, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, τον ευχαριστώ για τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις που μου μετέφερε και ελπίζω στο μέλλον να συνεργαστούμε ξανά.

Στη συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω τον διδάκτορα κ. Ιωάννη Χαχλαδάκη, χημικό μηχανικό, ο οποίος στάθηκε δίπλα μου όλους αυτούς του μήνες της διπλωματικής μου και ανταποκρινόταν άμεσα σε οτιδήποτε χρειάστηκα. Η βοήθειά του και το ενδιαφέρον του συνετέλεσαν στο να εκπονηθεί αυτή η διπλωματική όσο καλύτερα γινόταν και τον ευχαριστώ θερμά για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές της Σχολής ΜΗΠΕΡ του Πολυτεχνείου Κρήτης που με καθοδήγησαν αυτά τα χρόνια στο πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο του Μηχανικού Περιβάλλοντος και μου μεταλαμπάδευσαν τις γνώσεις τους. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Κλείνοντας ευχαριστώ τις φίλες μου, που έκαναν τα φοιτητικά μου χρόνια μοναδικά και αξέχαστα, χαρίζοντάς μου την πιο όμορφη εμπειρία της ζωής μου. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ βέβαια το οφείλω στην οικογένειά μου, που στάθηκε δίπλα μου από την αρχή μέχρι το τέλος, παρά τις δυσκολίες που αντιμετωπίσαμε.

Εβίτα Παπαγεωργίου

Χανιά, Ιανουάριος 2015

Περίληψη

Η ραγδαία αύξηση της παραγωγής Ηλεκτρικών και Ηλεκτρονικών Συσκευών έχει οδηγήσει σε αντίστοιχα ταχύτατη ανάπτυξη Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) και αναμένεται να παρουσιάσει εντονότερη αυξητική τάση τα αμέσως επόμενα έτη. Λόγω της πολύπλοκης σύνθεσής τους, της επικινδυνότητάς τους, της ταχείας αύξησης του όγκου τους και των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η παραγωγή τους στο περιβάλλον και εξαιτίας της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας, η διαχείριση των ΑΗΗΕ αποτελεί ένα σύγχρονο και πολυδιάστατο περιβαλλοντικό θέμα.

Ο κύριος άξονας της εργασίας αφορά το μέταλλο ίνδιο και το μεταλλοειδές αρσενικό, και πως αυτά επηρεάζουν την τοξικότητα και την επικινδυνότητα των οθονών LCDs (Liquid Crystal Display). Οι οθόνες LCD, που είναι μια συνηθισμένη μορφή επίπεδης οθόνης, απαντάται σε τηλεοράσεις, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά και πληθώρα άλλων συσκευών. Η σύστασή τους είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη μιας και απαρτίζονται από πολλές επικίνδυνες ουσίες, όπως το αρσενικό, αλλά και από πολύτιμες ουσίες, όπως το ίνδιο. Η διαχείρισή τους βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη, ενώ από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι η απομάκρυνση επικινδύνων ουσιών, η ανάκτηση πολύτιμων υλικών αλλά και η ανακύκλωση του γυαλιού των LCD πάνελ είναι προτιμητέες αλλά και εφαρμόσιμες διεργασίες υπό προϋποθέσεις. Ωστόσο για τα δύο μέταλλα που εξετάστηκαν δεν υφίσταται το ανάλογο νομοθετικό πλαίσιο, ούτε έχει γίνει εκτενής έρευνα.

Έμφαση λοιπόν δίνεται αφενός στην διαχείριση, την ασφαλή εναπόθεση αλλά και τα επιτρεπτά όρια των ρυπογόνων ουσιών που εμπεριέχονται στις οθόνες γενικά, αλλά κυρίως στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του αρσενικού και του ινδίου και στην προσπάθεια αντικατάστασης του πρώτου και ανάκτησης του δεύτερου. Όλα αυτά κοινό στόχο έχουν να μειώσουν τους κινδύνους που απειλούν τόσο το περιβάλλον, όσο και την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό στα πλαίσια της εργασίας ακολουθήθηκε μια πειραματική διαδικασία και τα κατάλληλα βήματα για τη διαλογή και τον διαχωρισμό του γυαλιού (αποσυναρμολόγηση, τεμαχισμός,

κονιορτοποίηση, χώνευση, ανάλυση) οθονών LCD από ηλεκτρονικές συσκευές που κυκλοφορούν σήμερα στην αγορά, με απώτερο στόχο να εξεταστούν οι συγκεντρώσεις του αρσενικού και του ινδίου.

ABSTRACT

The rapid increase in the production of electrical and electronic devices has led to a corresponding rapid expansion of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) and is expected to grow over the next few years. Due to the complex composition of waste, its hazardous nature and the significant ecological impact caused, managing waste is a contemporary and multi-dimensional environmental issue. The need for effective waste management has become urgent in order to ensure the protection of the environment and public health.

The main axis of this project refers to two metals, arsenic and indium, and how they affect the toxicity and hazards of LCD screens. LCD monitors, are the most widespread form of flat screens, found in televisions, computers, phones, and many other devices. The texture of LCD screens is very complex and contains many dangerous substances, such as arsenic and indium among others. Techniques and processes for the proper management of LCDs are explicated, whereas studies have presented the preferred methods of recycling, substance removal and extraction. However, for both metals, arsenic and indium, there is no legislation and sufficient research.

Emphasis is given in management, safe deposit and the permissible limits of pollutants contained in the screens in general, but particularly in special characteristics of arsenic and indium. Also the replacing of arsenic and the recovery of indium are emphasized in this project. The main goal is to reduce the risks that threaten the environment and the public health. Thus, in this study, an experimental method is followed for the glass LCD monitors sorting and separation (dismantling, shredding, and pulverizing, smelting, resolution) from electronic devices currently on the market, in order to measure the concentrations of toxic metals, arsenic and indium. Finally the results are compared with the TTLC limits (Total Threshold Limit Concentration) of the University of California

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ, ΕΙΚΟΝΩΝ, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	i
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	2
2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΥ ΑΠΑΡΤΙΖΟΥΝ ΤΟΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟ (ΗΗΕ).....	3
2.1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ) ΚΑΙ Η ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	4
2.1.3 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΙΔΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	6
2.1.4 Η ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΝΩΣΗ.....	7
2.1.5 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)	8
2.2 ΟΘΟΝΕΣ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ LCD,TFT	10
2.2.1 ΑΡΣΕΝΙΚΟ: ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΚΑΙ ΠΟΙΕΣ ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ;.....	15
2.2.2 ΙΝΔΙΟ: ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΚΑΙ ΠΟΙΕΣ ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ;.....	19
2.2.3 ΛΟΓΟΙ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As) ΚΑΙ ΤΟ ΙΝΔΙΟ (In)	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	24
3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	24
3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ	25
3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΘΟΝΩΝ LCD	28
3.4 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ.....	29
3.5 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ	30
3.6 ΧΩΝΕΥΣΗ	32
3.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	39
4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	39
4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΟ TTLC	45
4.3 ΤΕΣΤ TCLP.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	52
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	52
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	54
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55

Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων

Εικόνα 1: Συμμετοχή στην ανακύκλωση στην πολιτεία Wisconsin 2010-2011, (Wisconsin residents and electronics recycling).....	4
Εικόνα 2: Οδηγός πράσινων ηλεκτρονικών 2012, (Greenpeace, 2012).....	9
Εικόνα 3: Τμήματα οθόνης TFT (Zhuang et.al., 2012).....	11
Εικόνα 4: Κίτρινη σανδαράχη, Αρσеноπυρίτης, Ερυθρά σανδαράχη, (Wikipedia, 2000).....	16
Εικόνα 5: Τα στρώματα οθόνης LCD, (Wikipedia, 2014).....	20
Εικόνα 6: Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν.....	27
Εικόνα 7: Οθόνες ΑΗΗΕ.....	29
Εικόνα 8: Δείγματα μετά τον τεμαχισμό.....	30
Εικόνα 9: Μαχαιρόμυλος FRITCH puluerisette 19.....	31
Εικόνα 10: Δείγματα σε σκόνη.....	32
Εικόνα 11: MARS 6 Microwave Reactor System CEM.....	33
Εικόνα 12: Autosampler ASX-500.....	35
Εικόνα 13: ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies.....	35
Εικόνα 14: Μέρη οργάνου ICP-MS, (Ebdon et.al., 1998).....	36
Εικόνα 15: Αρχή λειτουργίας ICP-MS, (CEM, 2011).....	37
Πίνακας 1: Επικίνδυνες ουσίες σε απόβλητα LCD συσκευών, (Zhuang et. al., 2012).....	13
Πίνακας 2: Επικίνδυνες ουσίες σε απόβλητα LCD συσκευών, (Lee and Cooper, 2008).....	14
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων συσκευών.....	26
Πίνακας 4: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του Αρσενικού.....	38
Πίνακας 5: Κωδικές ονομασίες δειγμάτων.....	41
Πίνακας 6: Αποτελέσματα ICP-MS (mg/kg).....	42
Πίνακας 7: Αποτελέσματα ICP-MS (mg/kg).....	43

Πίνακας 8: Όρια TTLC.....	46
Πίνακας 9: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών.....	50
Πίνακας 10: Αποτελέσματα TCLP (μg/L).....	50
Διάγραμμα 1: Αρσενικό (As) - Όριο TTLC (Savvilotidou et.al., 2014).....	23
Διάγραμμα 2: Αρσενικό (As)- Όριο TTLC.....	47
Διάγραμμα 3: Συγκεντρώσεις ινδίου (In).....	48
Διάγραμμα 4: Σύγκριση αποτελεσμάτων με όρια TCLP	52
Σχήμα 1: Μεθοδολογία πειράματος.....	25
Σχήμα 2: Συγκέντρωση As και In ανά εταιρία κατασκευής.....	44

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ

Ελληνικά

ΑΗΗΕ: Απόβλητα Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

ΗΗΕ: Ηλεκτρικός & Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

ΧΥΤΑ: Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

Ξενόγλωσσα

BFR: Βρωμιωμένο Επιβραδυντικό Φλόγας (Brominated Flame Retardant)

CFC: Φθοροχλωράνθρακες (Chlorofluorocarbon)

CRT: Οθόνη Καθοδικής Λυχνίας (Cathode Ray Tube)

CFC: Χλωροφθοράνθρακες (Chlorofluorocarbon)

ICP-MS: Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

LCD: Οθόνη Υγρών Κρυστάλλων (Liquid Crystals Display)

LCDG: Γυαλί Οθόνης Υγρών Κρυστάλλων (Liquid crystals Display Glass)

PAHs: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

PBB: Πολυβρωμιωμένο Διφαινύλιο (Polybrominated Biphenyl)

PBDE: Πολυβρωμιωμένος Διφαινυλαιθέρας (Polybrominated Diphenyl Ethers)

PCB: Πλακέτα Τυπωμένων Κυκλωμάτων (Printed Circuit Board)

PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο (Polyvinyl Chloride)

RoHS: Περιορισμός της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών (Restriction on the use of certain Hazardous Substances)

TBBPA: Τετραβρωμοβισφαινόλη Α (Tetrabromobisphenol A)

TCLP: Διαδικασία έκπλυσης τοξικών μετάλλων (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

TTLC: Κατώτατο όριο συνολικής συγκέντρωσης (Total Threshold Limit Concentration)

WEEE: Απόβλητα Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (Waste Electrical & Electronic Equipment)

LED: Οθόνη υγρών κρυστάλλων με φωτοεκπέμπουσες διόδους (Light Emitting Diode)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο- ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παλαιότερα η αγορά και κατοχή ηλεκτρικών συσκευών θεωρούνταν πολυτέλεια και περιορίζονταν σε συγκεκριμένες βασικές λειτουργίες (τηλεόραση, ψυγείο, πλυντήριο, κλπ). Σήμερα υπάρχουν για ό,τι φανταστεί ο νους του ανθρώπου ηλεκτρικές ή ηλεκτρονικές συσκευές σε τιμές προσιτές και αυτό σε συνδυασμό με τον άκρατο καταναλωτισμό που επικρατεί στις μέρες μας, έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων ΑΗΗΕ. Εκτιμάται ότι ο ρυθμός παραγωγής ΑΗΗΕ είναι τουλάχιστον τριπλάσιος από τα υπόλοιπα αστικά απόβλητα. Εκτός από την ραγδαία ανάπτυξή τους, τα ΑΗΗΕ θεωρούνται ως ένα ρεύμα που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή εξαιτίας της μεταβλητότητάς τους. Συνεχώς νέες κατασκευαστικές μέθοδοι αντικαθιστούν τις παλαιότερες. Η τεχνολογική πρόοδος και ο ανταγωνισμός ωθούν τους κατασκευαστές στην παραγωγή νέων προϊόντων με στόχο να ανταποκρίνονται στις ανάγκες της αγοράς με το βέλτιστο τρόπο. Τέτοιου είδους αλλαγές έχουν σημειωθεί στον τομέα των τηλεοπτικών δεκτών.

Η επικράτηση των LCD οθονών και η παρουσία τους σε πληθώρα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών έχουν οδηγήσει στην αυξανόμενη παραγωγή αποβλήτων LCD. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν διάφορες επικίνδυνες και πολύτιμες ουσίες μεταξύ των οποίων και τα δύο πολύ ιδιαίτερα χημικά στοιχεία: το τοξικό αρσενικό (As) και το πολύτιμο ίνδιο (In), τα οποία με την ανεξέλεγκτη απόρριψη (σε χωματερές και ύπαιθρο), καταστροφή ή καύση τους, ενδέχεται να προκαλέσουν πολύ σοβαρές επιπτώσεις στο Περιβάλλον και τη Δημόσια Υγεία.

Αντικείμενο της εργασίας αποτελεί η καταγραφή των συγκεντρώσεων αρσενικού και ινδίου που ανιχνεύονται στο LCD πάνελ ηλεκτρονικών αποβλήτων με στόχο τη σύγκριση των τιμών αυτών με τα επιβάλλοντα όρια. Προκειμένου να καταγραφούν οι συγκεντρώσεις αυτές ακολουθήθηκε μια σειρά πειραμάτων, ενώ τα αποτελέσματα που διεξάχθηκαν, συγκρίθηκαν με τα TTLC όρια (Total Threshold Limit Concentration) του τμήματος ελέγχου τοξικών και επικίνδυνων υλικών (DTSC, Department of Toxic Substances Control) της Καλιφόρνια.

Προκειμένου να αντιμετωπισθεί αυτό το συνεχώς αυξανόμενο πρόβλημα, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε το 2002 στην έκδοση δύο Ευρωπαϊκών Οδηγιών (2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ) με σκοπό την όσο το δυνατό μεγαλύτερη χωριστή συλλογή και περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων και επιπλέον στον περιορισμό στη χρήση συγκεκριμένων επικινδύνων ουσιών στην κατασκευή νέων προϊόντων. Το 2012 εκδόθηκε η τελευταία Οδηγία (2012/10/ΕΕ) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, σχετικά με τα ΑΗΗΕ, που αναδιατυπώνει, για λόγους σαφήνειας, τις προηγούμενες Οδηγίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ή Waste Electrical & Electronic Equipment (WEEE) είναι ένας γενικός όρος και αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, οι οποίες έχουν πάψει να έχουν οποιαδήποτε αξία για τον ιδιοκτήτη-χρήστη του. Τα απόβλητα αυτά εναποτίθενται σε ΧΥΤΑ ή βρίσκονται ξεχασμένα σε αποθήκες. Η διαχείρισή τους ωστόσο αποτελεί μια σύνθετη και πολύπλοκη διαδικασία λόγω της μεγάλης ποικιλίας υλικών που απαρτίζουν τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό (ΗΗΕ ή Electrical & Electronic Equipment, EEE), καθώς και λόγω της μεγάλης πληθώρας ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων. Στο σημείο αυτό κρίνεται λοιπόν σκόπιμο να δοθεί ο ορισμός των δύο μόλις παραπάνω προαναφερθέντων όρων, όπως αυτοί ορίζονται στα άρθρα 3 της Οδηγίας 2002/96 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Προεδρικού Διατάγματος 117 (ΦΕΚ 82/Α/5.3.04). Πιο συγκεκριμένα:

“Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός” ή “ΗΗΕ”: ο εξοπλισμός η ορθή λειτουργία του οποίου εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, ο οποίος υπάγεται στις κατηγορίες του παραρτήματος I Α και ο οποίος έχει σχεδιασθεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση έως 1000 V εναλλασσόμενου ρεύματος και έως 1500 V συνεχούς ρεύματος.

Πηγή: Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3

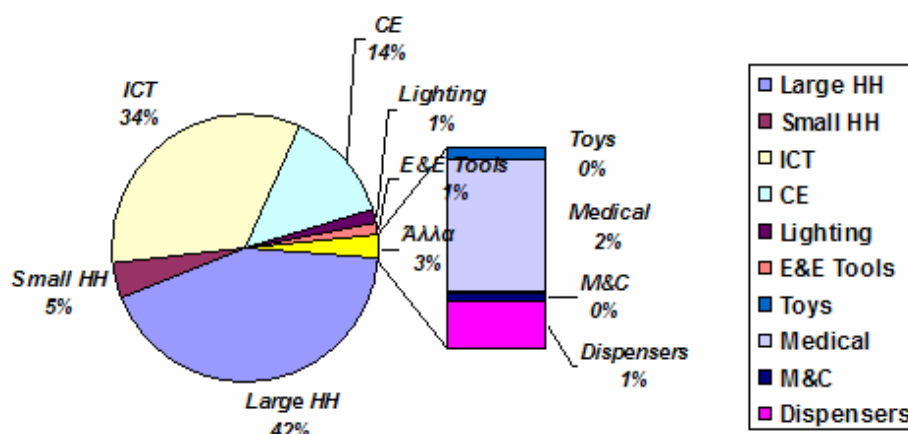
“Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού” ή “ΑΗΗΕ”: ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται “απόβλητο” κατά την έννοια του άρθρου 1 στοιχείο α) της Οδηγίας 75/442/ΕΟΚ (ή άρθρου 2, στοιχεία (α) της 50910/2003 ΚΥΑ σε συνδυασμό με την παραγ. 4 του άρθρου 2 του Ν. 2939/2001 – σύμφωνα με το ΠΔ), συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογούμενων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά το χρόνο απόρριψής του.

Πηγή: Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3

2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΥ ΑΠΑΡΤΙΖΟΥΝ ΤΟΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟ (ΗΗΕ)

Ο ΗΗΕ απαρτίζεται από πολλές κατηγορίες όπως μεγάλες οικιακές συσκευές, μικρές οικιακές συσκευές, εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών, καταναλωτικά είδη, φωτιστικά είδη, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία, εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού, ιατρικές συσκευές, όργανα παρακολούθησης και ελέγχου και συσκευές αυτόματης διανομής. Ωστόσο, οι μεγάλες οικιακές συσκευές και δη ο εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών συνιστούν το 95% της συνολικής παραγόμενης ποσότητας ΑΗΗΕ στην δυτική Ευρώπη. Η παρούσα διπλωματική

εργασία ασχολείται με τον εξοπλισμό πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών που συναντάται και ως e-waste και σπανιότερα ως e-junk. Στην Εικόνα 1 απεικονίζονται τα ποσοστά ανακύκλωσης διαφόρων ηλεκτρικών συσκευών σε μία πολιτεία της Αμερικής για το διάστημα 2010-2011.



Εικόνα 1: Συμμετοχή στην ανακύκλωση στην πολιτεία Wisconsin 2010-2011, (Wisconsin residents and electronics recycling)

2.1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ) ΚΑΙ Η ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΗΜΕΡΑ

Τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα αποτελούν μια παγκόσμια ωρολογιακή βόμβα. Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο για την ανάκτηση υλικών αλλά κυρίως για τη διαχείριση των επικίνδυνων υλικών που εμπεριέχονται στις περισσότερες συσκευές. Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία απαιτεί την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ σε πιστοποιημένες μονάδες όπου ανακτώνται υλικά όπως ο χαλκός, ο χρυσός, το ασήμι κλπ και εμποδίζεται η διαρροή τοξικών μετάλλων όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο, το μεταλλοειδές αρσενικό καθώς και άλλα μέταλλα.

Οι υψηλές τιμές των μετάλλων στα ΑΗΗΕ διεθνώς, σε συνδυασμό με την προώθηση της οργανωμένης συλλογής, λόγω της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ για τα ΑΗΗΕ, επέφεραν

αύξηση των ποσοτήτων ΑΗΗΕ που συλλέγονται χωριστά από τα οικιακά απόβλητα, ενώ, κατά τις εκτιμήσεις, μόνον το 13% των ΑΗΗΕ διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτεφρώνεται **(Ελληνικός οργανισμός ανακύκλωσης, 2014)**. Παρά τη θέσπιση κανόνων και την εφαρμογή ενός νομοθετικού πλαισίου, στην Ε.Ε. μόλις το 1/3 των ΑΗΗΕ ανακυκλώνεται μέσω των εγκεκριμένων συστημάτων. Το υπόλοιπο ποσοστό είτε εξακολουθεί να απορρίπτεται σε ΧΥΤΑ, είτε εξάγεται σε τρίτες χώρες, συχνά παράνομα. Μεγάλο μερίδιο των μη δηλούμενων αλλά συλλεγόμενων ΑΗΗΕ, είτε υποβάλλεται σε επεξεργασία εντός της Ε.Ε. χωρίς τη δέουσα περιβαλλοντική φροντίδα, είτε αποστέλλεται παράνομα σε αναπτυσσόμενες χώρες, όπου μέρη των πολύτιμων υλικών ανακυκλώνονται κατά τρόπο επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Το πρόβλημα διογκώνεται από το γεγονός ότι τα ΑΗΗΕ είναι τα ταχύτερα αυξανόμενα απόβλητα στην Ε.Ε. όπου, από 8,3-9,1 εκατομμύρια τόνους το 2005, αναμένεται να φτάσουν τα 12,3 εκατομμύρια τόνους, το 2020 **(Ελληνικός οργανισμός ανακύκλωσης, 2014)**.

Στις ΗΠΑ, όπως προκύπτει από πρόσφατη μελέτη του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης **(MIT, 2014)**, απορρίφθηκαν 258,2 εκατομμύρια υπολογιστές, οθόνες, τηλεοράσεις και κινητά τηλέφωνα το 2010, εκ των οποίων μόνο το 66% ανακυκλώθηκε. Σχεδόν 120 εκατομμύρια κινητά τηλέφωνα συλλέχθηκαν, τα περισσότερα από τα οποία απεστάλησαν στο Χονγκ Κονγκ, τη Λατινική Αμερική και την Καραϊβική. Η διάρκεια ζωής ενός κινητού τηλεφώνου είναι σήμερα λιγότερο από δύο χρόνια, αλλά κυβερνήσεις στην Ε.Ε., στις ΗΠΑ και στην Ιαπωνία αναφέρουν ότι πολλές εκατοντάδες εκατομμύρια απορρίπτονται κάθε χρόνο ή μένουν στα συρτάρια. Στις ΗΠΑ μόνο 12 εκατομμύρια κινητά τηλέφωνα συλλέχθηκαν για ανακύκλωση το 2011, παρόλο που αγοράστηκαν 120 εκατομμύρια **(B2Green, 2013)**.

Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ εκτιμάται στους 140.000-180.000 τόνους ετησίως. Τα απόβλητα ειδών ΗΗΕ έχουν προσδιοριστεί από την Ελληνική νομοθεσία ως ρεύμα αποβλήτων προτεραιότητας, λόγω της επικινδυνότητάς τους, της ταχείας αύξησης του όγκου τους και των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η παραγωγή του ΗΗΕ στο περιβάλλον **(Ελληνικός οργανισμός ανακύκλωσης, 2014)**.

Η κατάσταση που περιγράφεται οφείλεται κατά κύριο λόγο στον οικονομικό παράγοντα. Στη Γερμανία το κόστος για να απορριφθεί κατάλληλα μια παλιά οθόνη CRT είναι περίπου 3,5 ευρώ, αλλά για να φορτωθεί σε ένα πλοίο κοντέινερ και να μεταφερθεί στην Γκάνα το κόστος είναι μόλις 1,5 ευρώ (**Προίτος, 2009**). Το κόστος ανακύκλωσης ενός υπολογιστή στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι 20 δολάρια, ενώ αν ο υπολογιστής εξαχθεί στην Ινδία, κοστίζει μόλις 2 δολάρια (**Sinha, 2007**). Με τη συνθήκη της Βασιλείας απαγορεύτηκε το «παράνομο εμπόριο» ηλεκτρονικών αποβλήτων. Εντούτοις στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία ο όρος «επαναχρησιμοποίηση» αφήνει ένα ανοικτό παράθυρο επιτρέποντας τις παλιές ηλεκτρονικές συσκευές να εξαχθούν σε χώρες όπως η Γκάνα και η Νιγηρία. Η εξαγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων μπορεί να δημιουργήσει θετικά αποτελέσματα μόνο σε χώρες που υπάρχουν αναπτυγμένες βιομηχανίες αναφορικά με την επεξεργασία και την αποκατάσταση των ηλεκτρονικών και μπορούν να παρέχουν πρώτες ύλες για καινούργιες κατασκευές (**Econews,2009**).

2.1.3 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΙΔΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Λόγω των διαρκώς επιδεινούμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με τη διαχείριση των ΑΗΗΕ, η χάραξη κοινής στρατηγικής αντιμετώπισης του προβλήματος ήταν απαραίτητη. Η Ε.Ε. θέσπισε βασικές Οδηγίες σχετικά με τα ΑΗΗΕ:

- **Οδηγία 2002/96/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003, σχετικά με τα ΑΗΗΕ.
- **Οδηγία 2002/96/ΕΚ** τέθηκε σε ισχύ τον Αύγουστο του 2005 και αφορά στις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές επεξεργασίας, ανάκτησης και ανακύκλωσης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών.

- **Οδηγία 2003/108/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 8ης Δεκεμβρίου 2003 για τροποποίηση της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ σχετικά με τα ΑΗΗΕ.
- **Οδηγία 2012/19/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4^{ης} Ιουλίου 2012 για τροποποίηση της Οδηγίας 2003/108/ΕΚ σχετικά με τα ΑΗΗΕ.

2.1.4 Η ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΝΩΣΗ

Στη συνέχεια αναφέρονται οι αρχές στις οποίες στηρίζεται η διαχείριση των αποβλήτων σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση:

1) Η αρχή της πρόληψης: αφορά την πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων από την διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων όπως ΑΗΗΕ με την μείωση του συνολικού όγκου τους και των επικινδύνων συστατικών τους.

2) Η αρχή ο “ρυπαίνων πληρώνει”: συνιστά κατευθυντήρια αρχή σε Ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο. Σύμφωνα με την αρχή αυτή, θεωρείται πιο αποδοτικό και πιο ορθό, να επιβαρύνονται με το κόστος της ανακύκλωσης οι παραγωγοί των ΑΗΗΕ. Ο παραγωγός και ο κάτοχος των αποβλήτων θα πρέπει να διαχειρίζεται τα απόβλητα κατά τρόπο που να εξασφαλίζει υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

3) Η αρχή της δημοσιότητας: προς τους χρήστες και καταναλωτές ως προς τα μέτρα που λαμβάνονται για την εφαρμογή αυτού του νόμου προκειμένου να αναδειχθεί ο ρόλος τους ως παράγοντες συμβολής στην επαναχρησιμοποίηση ή αξιοποίηση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων.

4) Η αρχή της ευθύνης όλων των εμπλεκόμενων: αφορά την ευθύνη όλων των εμπλεκόμενων, οικονομικών παραγόντων, δημοσίων και ιδιωτικών που ασχολούνται με τη διαχείριση.

5) Η αρχή της εγγύτητας: η οποία υπαγορεύει ότι πρέπει να υπάρχουν επαρκείς υποδομές για την διαχείριση των αποβλήτων όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πηγή τους **(Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, 2008)**.

Σε κάθε περίπτωση όμως, οι συνθήκες κατά τις οποίες ανακυκλώνονται τα ηλεκτρονικά απόβλητα αποτελούν το μεγαλύτερο πρόβλημα και αυτό κυρίως γιατί δεν υπάρχουν κατάλληλες εγκαταστάσεις για αποτελεσματική ανακύκλωση. Επιπλέον, η πολύπλοκη σύνθεση των ΑΗΗΕ κάνει την ανακύκλωση μια ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία.

2.1.5 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)

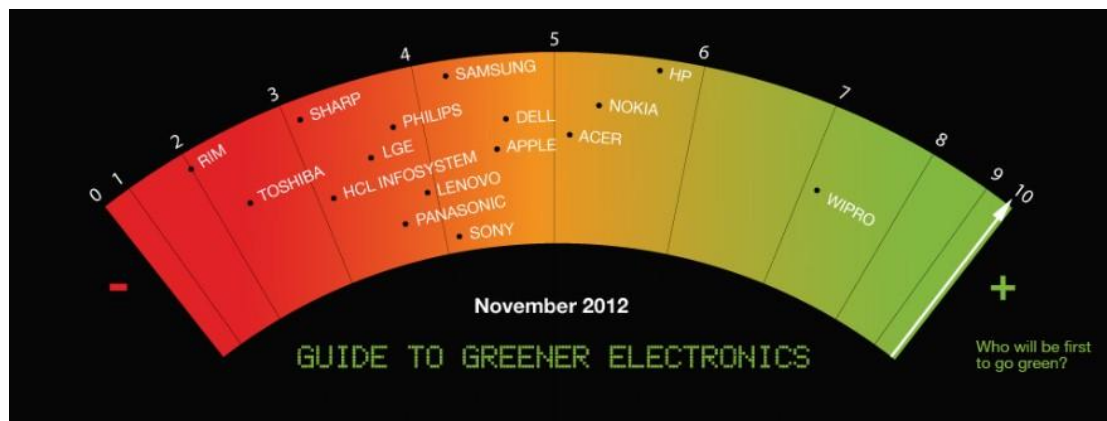
Τα συνηθέστερα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές είναι τα σιδηρούχα μέταλλα, το πλαστικό, το γυαλί, το αλουμίνιο και ο χαλκός. Εκτός όμως από αυτά, ο ΗΗΕ περιέχει διάφορες επικίνδυνες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, ουσίες, των οποίων η διαχείριση θα πρέπει να γίνεται με καθορισμένο τρόπο. Οι συνηθέστερες από αυτές τις ουσίες είναι: PCB, επιβραδυντές φλόγας (TBBA, PBB, PBDE), CFC, PVC, τοξικά μέταλλα (βάριο, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, μόλυβδος, λίθιο, υδράργυρος, νικέλιο, σελήνιο, σπάνιες γαίες, οξείδια ψευδαργύρου, ίνδιο), το μεταλλοειδές αρσενικό που είναι επίσης τοξικό, και ραδιενεργές ουσίες (πχ αμερίκιο), **(Σύμπραξη Ανακύκλωσης, 2009)**.

Η χημική σύνθεση των ΑΗΗΕ είναι πολύπλοκη. Εξαρτάται από το είδος και την ηλικία του απορριπτόμενου ηλεκτρονικού αντικειμένου **(Robinson, 2009)**. Η πολυπλοκότητά τους οφείλεται επίσης στη μεγάλη ποικιλία υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή ΗΗΕ **(Γιδαράκος, 2006)**. Εκτιμάται ότι τα ΑΗΗΕ περιέχουν περισσότερες από 1000 ουσίες **(Oteng-Abasio, Electronic Waste Management in Ghana-Issues and Practices, 2014)**. Η σύσταση αυτή διαφοροποιείται σταδιακά λόγω των τεχνολογικών εξελίξεων, αλλά και των

νομοθετικών ρυθμίσεων όπως η Οδηγία 2002/95 που απαγορεύει τη χρήση ορισμένων επικινδύνων ουσιών αλλά και η Οδηγία για τον οικολογικό σχεδιασμό των προϊόντων που καταναλώνουν ενέργεια (2005/32/ΕΚ).

Αναμένεται στο μέλλον να περιοριστεί σημαντικά το ποσοστό των επικινδύνων ουσιών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, ενώ παράλληλα αναμένεται αύξηση των ποσοστών ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Όσον αφορά τις εταιρίες, η Apple πέρυσι έγινε η πρώτη εταιρία στον κόσμο που εξάλειψε εντελώς τα τοξικά PVC και BFRs από τους υπολογιστές της **(APPLE, 2014)**. Η πίεση που ασκήθηκε στην Apple από χιλιάδες φανατικούς υποστηρικτές των προϊόντων της, βοήθησε σημαντικά στο να γίνει “πράσινη” η εταιρία στο διάστημα που μεσολάβησε από τον iMac (2006) έως τον iMac Aluminium (2009). Η Apple, η Sony Ericsson και η Nokia είναι από τις πιο “πράσινες εταιρίες”, ενώ η HP πλησιάζει όλο και περισσότερο στην απόκτηση αυτού του τίτλου. Δυστυχώς όμως η έλλειψη δράσης από τις άλλες εταιρίες συνεπάγεται ότι οι καταναλωτές και το περιβάλλον βρίσκονται ακόμα εκτεθειμένοι σε επικίνδυνες τοξικές ουσίες.

Τα τελευταία τέσσερα χρόνια η Greenpeace πιέζει συνεχώς τις πολυεθνικές, εκδίδει τον 'Οδηγό για πιο 'Πράσινα Ηλεκτρονικά'. Παράλληλα, οι εταιρίες ηλεκτρονικών έχουν προωθήσει περισσότερο τις περιβαλλοντικές πληροφορίες στις ιστοσελίδες τους. Σύμφωνα με τον 18^ο οδηγό πράσινων ηλεκτρονικών, που εκδόθηκε το Νοέμβριο του 2012 η WIPRO κατέχει την πρώτη θέση για την κατασκευή προϊόντων χωρίς τοξικές ουσίες με βαθμολογία 7,1 με άριστα το 10. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται ο οδηγός πράσινων ηλεκτρονικών για το έτος 2012, όπως εκδόθηκε από την Greenpeace **(Greenpeace, 2010)**.



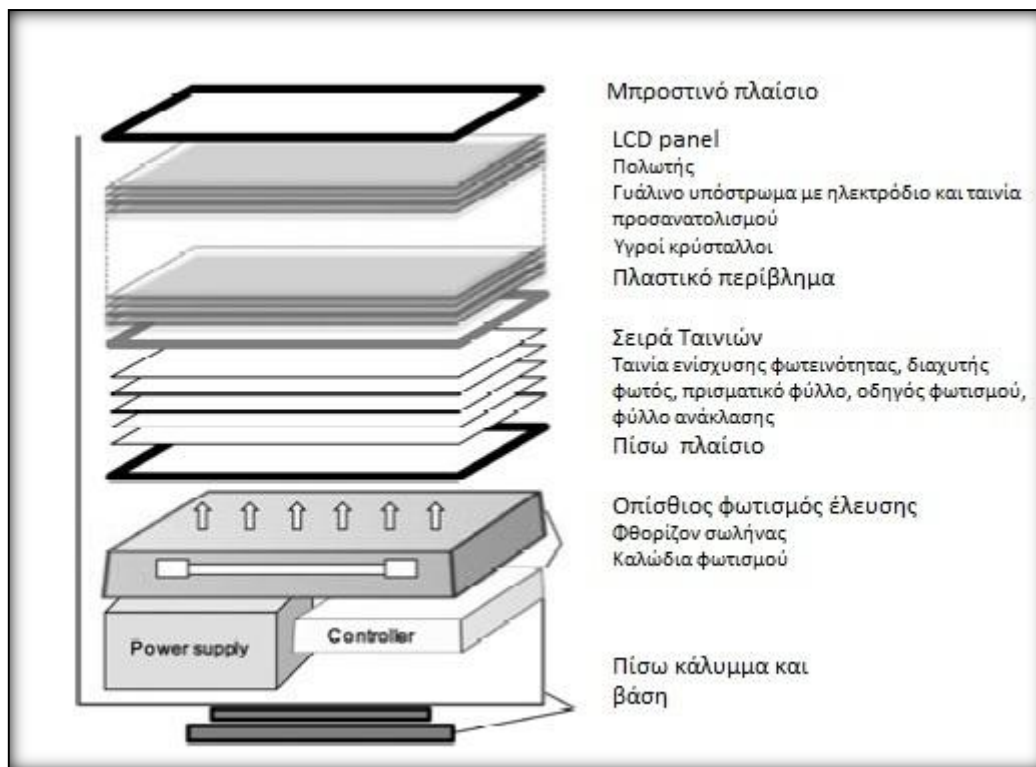
Εικόνα 2: Οδηγός πράσινων ηλεκτρονικών 2012 (Greenpeace, 2012)

2.2.1 ΟΘΟΝΕΣ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ LCD,TFT

Οι οθόνες υγρών κρυστάλλων βασίζονται στην ανακάλυψη του υγρού κρυστάλλου που έκανε το 1888 ο αυστριακός βοτανολόγος Friedrich Reinitzer. Ωστόσο, η πρώτη πειραματική συσκευή ηλεκτρονικής απεικόνισης με τη βοήθεια υγρών κρυστάλλων έγινε από την εταιρία RCA το 1968 και από τότε μέχρι σήμερα η ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη έχει καταστήσει τις LCDs ως το μεγαλύτερο αντίπαλο των οθονών τεχνολογίας CRT (cathode ray tube). Το 2012, πάνω από 200 εκατομμύρια τηλεοράσεις LCDs παρήχθησαν σε όλο τον κόσμο (**Gartner, 2013**). Μέσα σε λίγα χρόνια παρατηρήθηκε τεράστια αύξηση σε σχέση με την αναμενόμενη βάσει των στατιστικών στοιχείων και φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι οθόνες LCD θα συνεχίσουν να αυξάνονται ταχύτατα σε παγκόσμιο επίπεδο.

Αρχή λειτουργίας: Το βασικό δομικό στοιχείο μιας οθόνης υγρών κρυστάλλων είναι ο υγρός κρύσταλλος. Όσο και αν ακούγεται οξύμωρο, αφού ένας κρύσταλλος ποτέ δε θα μπορούσε να χαρακτηριστεί υγρός, υπάρχουν κάποια υλικά στη φύση τα οποία τοποθετούνται σε μια ενδιάμεση κατάσταση, δηλαδή δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε υγρά αλλά ούτε στερεά. Από τη μια τα μόριά τους μπορούν να κινηθούν ελεύθερα όπως τα υγρά, ενώ από την άλλη ο προσανατολισμός τους παραμένει ο ίδιος, όπως τα στερεά. Λόγω της μοριακής τους δομής, οι υγροί κρύσταλλοι έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν την πολικότητα του φωτός που περνά από μέσα τους, ανάλογα με την τάση του ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται σε

αυτούς. Συνεπώς, εσωκλείοντας ένα στρώμα υγρών κρυστάλλων μεταξύ δύο φίλτρων οριζόντιας πόλωσης του φωτός, τα οποία είναι προσανατολισμένα ώστε να μην αφήνουν τη διέλευσή του, είναι εφικτό να ελεγχθεί η ποσότητα του φωτός που θα «περάσει» τη διάταξη αυτή ανάλογα με την ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται στο στρώμα των υγρών κρυστάλλων. Έτσι, μια οθόνη υγρών κρυστάλλων δεν είναι τίποτα περισσότερο από ένα τέτοιο «σάντουιτς» πολωτικών φίλτρων και υγρών κρυστάλλων. Επειδή όμως οι υγροί κρύσταλλοι δεν εκπέμπουν φως, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων φωτίζονται από κάποια εξωτερική πηγή φωτός, η οποία στην περίπτωση των οθονών υγρών κρυστάλλων που χρησιμοποιούνται στους Η/Υ, είναι μια μικρή λάμπα φθορίου πίσω από το «σάντουιτς», η οποία συνοδεύεται από μια επιφάνεια διάχυσης του φωτός για την ισόποση κατανομή της φωτεινότητας σε όλη την επιφάνεια της οθόνης. Η εικόνα σχηματίζεται ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που ασκείται στους υγρούς κρυστάλλους, είτε από ένα πλέγμα μικροσκοπικών ηλεκτροδίων στις οθόνες τύπου LCD, οι οποίες έχουν είδη ξεπεραστεί και η παραγωγή τους έχει περιοριστεί στο ελάχιστο, είτε από μια συστοιχία ημιαγωγών (τρανζίστορ) στις οθόνες τύπου TFT, οι οποίες αποτελούν την πλέον αποδεκτή πρόταση απεικόνισης με τη βοήθεια υγρών κρυστάλλων (Εικόνα 3), (Ι.Π.Ε.Τ.-Ε.Κ./Αθήνα, 2008).



Εικόνα 3: Τμήματα οθόνης TFT, (Zhuang et.al., 2012)

Οι LCDs παρουσιάζουν πολλά **πλεονεκτήματα** όπως η μικρή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια λιγότερη έκλυση θερμότητας από τη συσκευή στον περιβάλλοντα χώρο. Μια οθόνη TFT των 15 ιντσών καταναλώνει γύρω στα 35 Watt ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ η κατανάλωση μιας αντίστοιχης CRT κυμαίνεται γύρω στα 90 Watt. Ακόμη εκπέμπουν ελάχιστη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, έχουν μικρό βάρος και πολύ μικρό όγκο. Χαρακτηρίζονται κυρίως από το πολύ μικρό τους πάχος, που σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να συγκριθεί με αυτό ενός κάδρου. Ακόμη δεν παρατηρείται τρέμουλο στην εικόνα τους, αφού αυτή δεν σχηματίζεται από μια ακτίνα που σαρώνει την επιφάνεια της οθόνης πολλές φορές το δευτερόλεπτο. Αντιθέτως, η εικόνα που σχηματίζεται παραμένει ως έχει μέχρι αυτή να ανανεωθεί με κάποια καινούργια. Δεν παρουσιάζουν γεωμετρικές παραμορφώσεις στην εικόνα. Η ευθεία γραμμή απεικονίζεται ως ευθεία γραμμή. Η ιδιότητα αυτή επέτρεψε την κατασκευή οθονών τρισδιάστατης στερεοσκοπικής απεικόνισης, οι οποίες επιτρέπουν σε έναν ή και περισσότερους χρήστες να αντιληφθούν πραγματικό βάθος, χωρίς τη χρήση ειδικών γυαλιών ή άλλων

συσκευών. Επιπλέον, η ωφέλιμη περιοχή απεικόνισης είναι ίση με το μέγεθος της οθόνης. Για παράδειγμα, σε μια οθόνη CRT 17 ιντσών το μέγιστο μέγεθος απεικόνισης που μπορεί να επιτευχθεί κυμαίνεται μεταξύ 15 και 16 ίντσες, ενώ σε μια αντίστοιχη TFT αυτό είναι ίσο με 17 ίντσες. Τέλος έχουν αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής, περίπου 50.000 ώρες καλής λειτουργίας (**Zhuang et.al., 2012**).

Παρόλα αυτά όμως η τεχνολογία των LCDs οθονών παρουσιάζει και αρκετά **μειονεκτήματα**, όπως ότι γενικά είναι εύθραυστες και ευαίσθητες σε σχέση με τις οθόνες τύπου CRT. Ακόμη οι LCDs υποστηρίζουν μόνο μια ανάλυση απεικόνισης. Για να αποδοθεί σωστά η απεικόνιση μεγαλύτερης ή μικρότερης ανάλυσης, εφαρμόζεται ανάλογα μεγέθυνση ή σμίκρυνση από τα ηλεκτρονικά κυκλώματα της οθόνης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η καθαρότητα και η ευκρίνεια της απεικόνισης. Ακόμη οι LCDs έχουν περιορισμένο εύρος θέασής τους. Αν και οι περισσότερες σύγχρονες οθόνες τύπου TFT έχουν βελτιωθεί αρκετά σε αυτό τον τομέα, παρόλα αυτά, δεν είναι λίγες αυτές που η παρακολούθησή τους από μεγάλη γωνία παρουσιάζει προβλήματα, όπως αλλοιώσεις τόσο στα χρώματα, όσο και στην φωτεινότητα της απεικόνισης. Επιπλέον, οι LCDs είναι αρκετά ακριβές, σε σύγκριση με τις οθόνες τύπου CRT. Το τελευταίο και κυριότερο ωστόσο μειονέκτημα των LCD, TFT οθονών είναι η τοξικότητα των υγρών κρυστάλλων. Εκτιμάται ότι οι υγροί κρύσταλλοι περιλαμβάνουν περίπου 10-25 ενώσεις (**Zhuang et. al., 2012**) κάποιες από τις οποίες είναι υψηλής τοξικότητας (αρωματικά πολυμερή με βενζόλιο, κυάνιο, φθόριο, βρώμιο, χλώριο, αρσενικό κτλ) και επικινδυνότητας τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον. Οι LCDs δεν έχουν μελετηθεί συστηματικά ακόμη, όμως χαρακτηρίζονται λιγότερο τοξικές για την υγεία του ανθρώπου από τις CRT οθόνες (**Socolof et. al., 2005**), παρόλο που έχουν μεγάλα ποσοστά υδραργύρου (**Lim and Schoenung, 2010**). Οι εταιρίες προσπαθούν ολοένα και περισσότερο να μειώσουν όσο γίνεται τα τοξικά μέταλλα που βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες όπως το χλώριο και το αρσενικό.

Στους Πίνακες 1 και 2 παρατίθενται επικίνδυνες ουσίες, που ανιχνεύονται στα τμήματα των LCD σύμφωνα με στοιχεία μελετών.

Πίνακας 1: Επικίνδυνες ουσίες σε απόβλητα LCD συσκευών, (Zhuang et. al., 2012)

Υλικά και Συστατικά	Επικίνδυνες Ουσίες	Επιπτώσεις
Υγροί Κρύσταλλοι	Βενζόλιο, Κυανό-ομάδα, F, Cl, Br	Επικίνδυνα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία
Φωτισμός	Υδράργυρος	Βλαβερό για τα νεφρά, το ήπαρ, το νευρικό σύστημα, το ενδοκρινικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, καρκινογόνο
Πλαστικό περίβλημα και πλαίσιο	Επιβραδυντικά φλόγας (PBDE, PBB)	Βλαβερά για τον εγκέφαλο, τα νεφρά το ήπαρ, το ενδοκρινικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, καρκινογόνο
Τροφοδοτικό και Χειριστήριο	As, Τοξικά Μέταλλα (Pb, Cd, Cr)	Βλαβερά για τα νεφρά, το ήπαρ, τα κόκαλα, το νευρικό σύστημα, το αιματολογικό σύστημα

Πίνακας 2: Επικίνδυνες ουσίες σε απόβλητα LCD συσκευών, (Lee and Cooper, 2008)

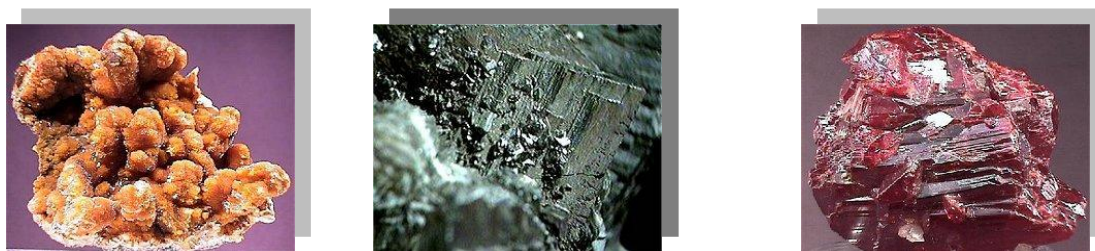
Υλικά και Συστήματα	Επικίνδυνες Ουσίες
Ηλεκτρόδια	Ίνδιο και οξείδιο κασσίτερου
Ταινίες Προσανατολισμού	Πολυαμίδιο ή διαμάντι (π.χ. άνθρακας)
Πολωτής	Πολυβινυλαλκοόλη εμπλουτισμένη με ιώδιο ή απροσδιόριστες χρωστικές ουσίες

Αναφορικά τα κυριότερα τοξικά μεταλλοειδή που ανιχνεύονται σε LCD οθόνες είναι τα ακόλουθα: μέταλλα όπως αντιμόνιο, αρσενικό, βάριο, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος, μολυβδαίνιο, νικέλιο, σελήνιο, ασήμι, βανάδιο, και ψευδάργυρος (**Lim and Schoenung, 2010**). Ταυτόχρονα όμως εκτός από τις επικίνδυνες ουσίες, υπάρχουν υλικά υψηλής αξίας, που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και να ανακυκλωθούν, όπως το γυαλί, το πλαστικό και ορισμένα μέταλλα, όπως το ίνδιο. Στη συνέχεια θα εξετασθούν διεξοδικά το αρσενικό και το ίνδιο.

2.2.2 ΑΡΣΕΝΙΚΟ: ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΚΑΙ ΠΟΙΕΣ ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ;

Μέχρι πρόσφατα, το αρσενικό προκαλούσε ανησυχία μόνο στους εργαζομένους βιομηχανιών ή σε ανθρώπους που ερχόντουσαν σε επαφή με πηγές αρσενικού όπως γεωργικά απόβλητα, φυτοφάρμακα ή φάρμακα. Σήμερα η έκθεση στο αρσενικό από φυσικές πηγές στο περιβάλλον, όπως το νερό προκαλεί το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, η οποία προσπαθεί αφενός να ανιχνεύσει την παρουσία του με ακρίβεια και αφετέρου να αξιολογήσει τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις του στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία. Υπάρχουν ίχνη αρσενικού σχεδόν παντού, στο νερό των ωκεανών και στο έδαφος, στο νερό, στα φαγητά, ακόμη και στον αέρα. Ορισμένα ψάρια περιέχουν πολύ υψηλά επίπεδα αρσενικού, ενώ στα περισσότερα τρόφιμα υπάρχουν χαμηλά επίπεδα αρσενικού σε μορφή που δεν είναι γνωστή. Η συνολική ημερήσια πρόσληψή του στον γενικό πληθυσμό είναι μερικά δέκατα του χιλιοστόγραμμου (**Fowler et. al., 2015**). Μια μελέτη ωστόσο έδειξε ότι μεγάλες ποσότητες αρσενικού ανιχνεύτηκαν και στο ρύζι το οποίο αποτελεί βασική τροφή για πάνω από το μισό του παγκόσμιου πληθυσμού. Στις ασιατικές χώρες, η μόλυνση των υπόγειων υδάτων με αρσενικό έχει οδηγήσει στην μόλυνση των καλλιεργειών ρυζιού, με αποτέλεσμα την συσσώρευση του μετάλλου στους κόκκους του (**Rahman et.al., 2014**).

Το αρσενικό στοιχείο είναι μεταλλοειδές και βρίσκεται σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες η πιο συνηθισμένη είναι η γκρίζα μεταλλική α-μορφή. Η μορφή αυτή είναι εύθρυπτη, οξειδώνεται επιφανειακά και καίγεται στον αέρα. Η τοξικότητα του αρσενικού και των ενώσεών του είναι πολύ μεγάλη. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 59.000 τόνοι αρσενικού το χρόνο (κυρίως στη μορφή As_2O_3) ως παραπροϊόν επεξεργασίας θειούχων ορυκτών άλλων μετάλλων, όπως σιδήρου, μολύβδου και χαλκού. Κυριότερες παραγωγικές χώρες είναι η Κίνα, η Χιλή, το Μαρόκο, το Περού, το Μεξικό και η Ρωσία. Υπάρχει πλήθος αρσενικούχων ορυκτών από τα οποία τα πλέον κοινά είναι: ο αρσеноπυρίτης ($FeAsS$), η κίτρινη σανδαράχη (orpiment) (As_2S_3) και η σπανιότερη ερυθρά σανδαράχη (realgar) (As_4S_4) (Εικόνα 4), (Dana, 2008).



Εικόνα 4: Κίτρινη σανδαράχη, αρσеноπυρίτης, ερυθρά σανδαράχη (Wikipedia, 2000)

Περισσότεροι από ένα δισεκατομμύριο άνθρωποι σε όλο τον κόσμο βρίσκονται σε κίνδυνο λόγω της αυξημένης έκθεσής τους σε αρσενικό (Vahter, 2009). Η Ουγγαρία τις τελευταίες δεκαετίες αντιμετωπίζει μια μεγάλη απειλή για την δημόσια υγεία, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων αρσενικού στα υπόγεια ύδατα. Τα επίπεδα του αρσενικού ξεπερνάνε κατά πολύ τα $10 \mu g/L$ που ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Την ίδια στιγμή μια άλλη δημοσιευθείσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στη Χιλή, μια από τις πιο βεβαρημένες χώρες σε ότι αφορά την παρουσία αρσενικού στα ύδατα, αναφέρει ότι η έκθεση του ανθρώπου στο στοιχείο μπορεί να αποτελεί μια «ωρολογιακή βόμβα» για τη δημόσια υγεία η οποία είναι πιθανόν να εκραγεί ακόμη και δεκαετίες αργότερα (Rudnai et. al., 2014).

Ποιες όμως είναι οι εφαρμογές του αρσενικού; Το αρσενικό το οποίο περιέχεται φυσικά στα πετρώματα, ανευρίσκεται σε όλα σχεδόν τα θειούχα ορυκτά χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου και συνοδεύει τα μέταλλα αυτά στις διαδικασίες εξόρυξης. Παράλληλα, φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον συνδέονται κυρίως με ηφαιστειογενείς δράσεις και με τη σήψη της φυσικής ύλης. Υπάρχουν όμως και οι ανθρωπογενείς πηγές που αφορούν την καύση κάρβουνου και πετρελαίου από τον άνθρωπο, αλλά και τη χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, εντομοκτόνων και μυοκτόνων. Χρησιμοποιείται ακόμη σε συντηρητικά ξυλείας, στην υαλουργία, σε κεραμικά, φαρμακευτικά σκευάσματα (νεοσαλβαρσάνη, ατοξύλη κ.α.) αλλά και σε ημιαγωγούς και ηλεκτρονικά εξαρτήματα όπως LCD-TFT οθόνες. Η υψηλή συγκέντρωση του αρσενικού προκαλεί ανησυχία ως προς την τοξικότητα των LCD αποβλήτων. Το αρσενικό προστίθεται στο γυαλί σε μορφή οξειδίου κατά τη διάρκεια της τήξης και επεξεργάζεται για να βελτιωθεί η οπτική διαύγεια του πάνελ γυαλιού σε LCDs συσκευές (**Lim and Schoenung, 2010**). Σύμφωνα με άλλη αναφορά, επιβεβαιώνεται ότι το αρσενικό των LCD συσκευών πηγάζει κυρίως από το LCD πάνελ (**Salhofer and Tesar, 2011**). Η λανθασμένη διάθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων αποτελεί μία από τις πιο επικίνδυνες πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον. Εκτιμάται ότι το αρσενικό είναι παρόν σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων και LCD οθόνες. Δεδομένου ότι αυτά τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα συσσωρεύονται σε χώρους υγειονομικής ταφής (ειδικά στην Ελλάδα που το ποσοστό των ανακυκλούμενων είναι στο 13%), το αρσενικό διαρρέει στο έδαφος μολύνοντας ανεπανόρθωτα τον υδροφόρο ορίζοντα (**Greenpeace, 2010**).

Ποιες είναι όμως οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία; Το αρσενικό συγκεντρώνεται στους μύες, τον εγκέφαλο, τον σπλήνα, τους νεφρούς, την καρδιά, τα μαλλιά και τα νύχια. Δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί παράλυση του νευρικού συστήματος, κώμα και θάνατο, ενώ χρόνια έκθεση προκαλεί μυϊκή ατονία, απώλεια όρεξης, απώλεια βάρους, τριχόπτωση και καρκινογένεση (**Iatponet, 2011**). Η κατάποση του αρσενικού σε χαμηλές δόσεις οδηγεί σε ερεθισμό του πεπτικού συστήματος (στομάχι, έντερα, κλπ) και η υπερβολική δόση είναι θανατηφόρα. Το αρσενικό έχει επίσης αποδειχθεί ότι είναι μια καρκινογόνος ουσία, η οποία αναφέρεται ως αιτία εμφάνισης καρκίνου του δέρματος και καρκίνου του ήπατος.

Επιπρόσθετα, η καύση αποβλήτων που περιέχουν αρσενικό είναι δυνατό να προκαλέσει τοξικά αέρια τα οποία εισπνεόμενα δύνανται να προκαλέσουν καρκίνο του πνεύμονα. Για να θεωρηθεί μια ουσία καρκινογόνος, πρέπει να είναι γνωστά και τα επίπεδα της δόσης της. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η κατάποση του πόσιμου νερού που περιέχει αρσενικό σε εκατοντάδες χιλιάδες μικρογραμμάρια ανά λίτρο, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, της ουροδόχου κύστης και καρκίνο του πνεύμονα (**Lamm et. al., 2014**). Μελέτη που έγινε στην Γκάνα έδειξε ότι ενώ το πόσιμο νερό είχε πολύ μικρές συγκεντρώσεις αρσενικού, βρέθηκε σημαντική ποσότητα αρσενικού στα ούρα των εργαζομένων που ασχολούνται με ηλεκτρονικά απόβλητα (**Asante et. al., 2012**).

Ανακαλύφθηκε ότι το βακτήριο *Herminiimonas arsenicoxydans* φαίνεται ότι έχει ένα πολύ ιδιαίτερο «μενού» αφού τρέφεται με αρσενικό. Για την ακρίβεια, το συγκεκριμένο βακτήριο έλκεται από περιοχές πλούσιες σε αρσενικό το οποίο και μετατρέπεται χημικά σε μια μορφή λιγότερο τοξική, όπως ανακάλυψαν ερευνητές (**IJSEM, 2006**). Παράλληλα έχει την ικανότητα να «εγκλωβίζει» το στοιχείο σε μια «μήτρα» σακχάρων, δημιουργώντας ένα είδος κάψουλας που φυλακίζει το δηλητήριο και το απομονώνει στο εσωτερικό της. Οι ιδιότητες αυτές του αρσενικοφάγου βακτηρίου μπορεί να αποδειχθούν άκρως χρήσιμες στους ειδικούς που αναζητούν τρόπους απαλλαγής των εδαφών και των υδάτων που είναι ιδιαίτερος επιβαρυμένα με αρσενικό. Και αυτά τα εδάφη είναι ουκ ολίγα ανά τον κόσμο, με ότι αυτό συνεπάγεται για την υγεία των πληθυσμών που τα κατοικούν. (**Το Βήμα, 2007**). Ωστόσο, οι ανάλογες έρευνες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο.

Παρατηρείται λοιπόν ότι το αρσενικό το οποίο ανιχνεύεται στις LCD οθόνες και στη συνέχεια απορρίπτεται στους χώρους υγειονομικής ταφής μπορεί να εκπλυθεί και να μολύνει το πόσιμο νερό προκαλώντας βλαβερές επιπτώσεις και δυσλειτουργίες σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς αλλά και στον άνθρωπο. Γενικά, επικρατεί η τάση αντικατάστασης του αρσενικού από το «συγγενικό» αντιμόνιο (Sb), καθώς η τοξικότητά του είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του αρσενικού. Αυτό συμβαίνει λόγω σημαντικών διαφορών στην πρόσληψη, στο μεταβολισμό και στην έκκριση μεταξύ αρσενικού και αντιμονίου. Το αντιμόνιο προστίθεται στο γυαλί και βοηθά

στη βελτίωση της οπτικής διαύγειας του πάνελ σε LCDs συσκευές, αφαιρώντας τις μικροσκοπικές φυσαλίδες από το γυαλί, λόγω της αντίδρασης αντιμονίου με το οξυγόνο (Tylenda et. al., 2015).

2.2.3 ΙΝΔΙΟ: ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΤΑΙ ΚΑΙ ΠΟΙΕΣ ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ;

Το ίνδιο αποτελεί ένα από τα πολυτιμότερα και πλέον εκμεταλλεύσιμα μέταλλα, ενώ παράλληλα κατατάσσεται ανάμεσα στα 15 ακριβότερα μέταλλα (Brown, 2010). Ανακαλύφθηκε το 1863 και οφείλει την ονομασία του στην φωτεινή μπλε γραμμή που εκπέμπει το ατομικό του φάσμα (indigo blue). Το ίνδιο συναντάται σε μικρές ποσότητες εντός μερικών σπάνιων ορυκτών όπως ο ινδίτης και ο πετρουκίτης αλλά και σε θειούχα ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης. Οι κύριες χώρες παραγωγής του οικονομικά εκμεταλλεύσιμου ινδίου είναι η Κίνα, η Ιαπωνία και η Νότια Κορέα. Η τιμή του ινδίου διαμορφώνεται σήμερα περί τα 25 δολάρια ανά ουγκιά (28,35 g) (Capitalinvest, 2011).

Το χημικό στοιχείο ίνδιο (indium) είναι σπάνιο, μαλακό, εύτηκτο, πτητικό, ελατό και όλκιμο αργυρόλευκο μέταλλο με στιλπνή μεταλλική λάμψη, διατηρείται υγρό σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, είναι σταθερό στον αέρα και στο νερό, αλλά διαλύεται στα οξέα. Όταν θερμανθεί πάνω από το σημείο τήξης του αναφλέγεται παράγοντας χαρακτηριστική ιώδη φλόγα. Το ίνδιο, χώρα παραγωγής του οποίου είναι η Κίνα (σε ποσοστό 50% της παγκόσμιας παραγωγής), παράγεται ως υποπροϊόν της κατεργασίας των βασικών βιομηχανικών μετάλλων (Pb, Cu, Sn, Zn) και κυρίως από τα κατάλοιπα, τις σκουριές και τη σκόνη των καπνοδόχων της τήξης του σφαλερίτη. Η εξαγωγή ινδίου από κοιτάσματα άλλων μετάλλων, ειδικά από τον κασσίτερο και το βολφράμιο, είναι ασύμφορη οικονομικά παρά την υψηλή συγκέντρωση με την οποία το ίνδιο απαντάται (Schwartz, 2002).

Ποιες είναι οι χρήσεις του ινδίου; Αν και το ίνδιο ανακαλύφθηκε το 1863, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1933 σε οδοντιατρικά κράματα όπου χρησίμευε στο καθάρισμα οξυγόνου. Στο Β' Παγκόσμιο πόλεμο χρησιμοποιήθηκε

πολύ στην κατασκευή εδράνων για τα ρουλεμάν των αεροπλάνων. Ωστόσο από το 1950 και μετά η συστηματική χρήση των ενώσεων του ήταν πρώτα σε ημιαγωγούς και μετά σε επίπεδες οθόνες (**Mikolajczak, 2009**). Έτσι, από το 2000 και μετά, πάνω από το 50 % της πρωτογενούς παραγωγής και το 80 % του συνόλου της διαθέσιμης ποσότητας ινδίου κατευθύνονται στην κατασκευή επίπεδων οθονών κάθε τύπου και δευτερευόντως, ένα 15 % περίπου, στην κατασκευή ημιαγωγών. Στις οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD,TFT) το ίνδιο, που είναι άχρωμο και διαφανές, συναντάται σε μορφή στερεού διαλύματος οξειδίων ινδίου-κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO) και χρησιμοποιείται στην παραγωγή λεπτών υμενίων και ηλεκτροδίων (**Hasan, 2010**), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5: Τα στρώματα οθόνης LCD (**Wikipedia, 2014**)

Το ίνδιο επίσης σε πολύ μικρότερα ποσοστά χρησιμοποιείται ως επίστρωση σε ρουλεμάν μεγάλης περιστροφικής ταχύτητας, σε καθρέπτες, σε τρανζίστορ, σε φωτοδιόδους, στην παραγωγή κραμάτων χαμηλού σημείου τήξης, σε συγκολλήσεις μετάλλων, στην πυρηνική ιατρική κ.ά. Αξιοσημείωτο είναι ότι η χρήση

του ινδίου στις περισσότερες αλκαλικές μπαταρίες τις καθιστά πιο φιλικές προς το περιβάλλον, καταργώντας τον υδράργυρο και παρέχοντας περισσότερη ενέργεια ανά μπαταρία.

Πόσο όμως τοξικό είναι το ίνδιο; Όσον αφορά την τοξικότητά του δεν έχουν αναφερθεί σημαντικά αποτελέσματα της έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στο ίνδιο. Πιθανόν τα μεγαλύτερα προβλήματα προέρχονται από τους ατμούς κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και χρήσης του ινδίου μαζί με αρσενικό, αντιμόνιο και γερμάνιο στη βιομηχανία ηλεκτρονικών υλικών. Το ίνδιο δε φαίνεται να επιδρά σοβαρά στο δέρμα και οι επιδράσεις των ενώσεων του έχουν μελετηθεί μόνο σε πειραματόζωα. Τα όργανα του οργανισμού στα οποία συσσωρεύεται το ίνδιο είναι τα νεφρά, η σπλήνα, το συκώτι και οι σιελογόνοι αδένες. Μετά από παρατεταμένη εισπνοή, παρατηρήθηκαν πνευμονική εμβολή, αναπνευστική ανεπάρκεια και οξεία πνευμονία. Τα αποτελέσματα μελετών σε πειραματόζωα έδειξαν ότι τα περισσότερα διαλυτά άλατα του ινδίου είναι και τα πιο τοξικά με θανατηφόρα δόση μικρότερη από 5 mg/Kg σωματικού βάρους. Εντούτοις, μετά από λήψη τροφής, το ίνδιο απορροφήθηκε λίγο και κατέστη μη τοξικό. Ιστοπαθολογικές μελέτες έδειξαν ότι ο θάνατος από ίνδιο προέρχεται κυρίως από βλάβη του συκωτιού και της σπλήνας ενώ παρατηρήθηκαν και μικροαλλοιώσεις στο αίμα. Σε χρόνια δηλητηρίαση από χλωριούχο ίνδιο, η βασική επίπτωση ήταν χρόνια νεφρίτιδα και πρωτεϊνουρία. Η τοξικότητα της πιο διαλυτής ένωσης του ινδίου, του οξειδίου του ινδίου (III) (In_2O_3), ήταν από μικρή έως μέτρια και η θανατηφόρα δόση ήταν πολλές εκατοντάδες mg/Kg. Μετά από χορήγηση αρσενικούχου ινδίου (InAs) σε χάμστερ, η απορρόφηση στα διάφορα όργανα διέφερε από την κατανομή των ιόντων ινδίου ή αρσενικούχων ενώσεων. Τα όρια έκθεσης για τον άνθρωπο που καθόρισαν οι Η.Π.Α. για το μεταλλικό ίνδιο είναι : $\text{TWA}=0,1 \text{ mg/m}^3$ (TWA: Time Weighted Average), **(Stellman, 2005)**.

Τι συμβαίνει όμως με την ανακύκλωση του ινδίου σήμερα; Το ανακυκλούμενο ίνδιο συνήθως ανακτάται από το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO). Η μέθοδος ψεκασμού, που εφαρμόζεται για την επικάλυψη με λεπτό υμένιο ITO του υποστρώματος, είναι αναποτελεσματική γιατί μόνο περίπου το 30 % του ITO επικάθεται επάνω στο υπόστρωμα και το υπόλοιπο 70% επικάθεται κυρίως στα

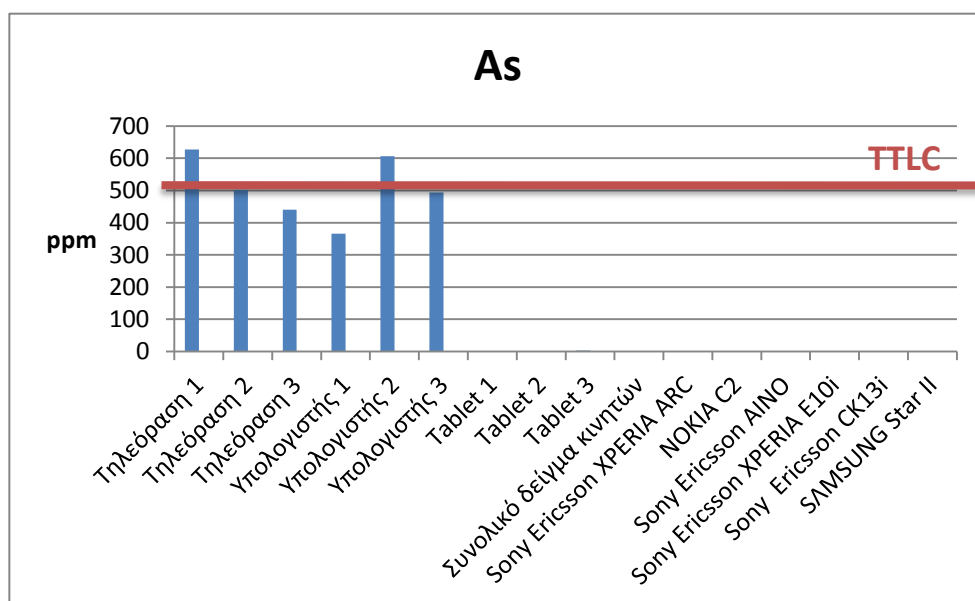
τοιχώματα του θαλάμου ψεκασμού. Από το ΙΤΟ που χάνεται, εκτιμάται ότι ανακτάται περίπου το 60 με 65 % ενώ καταγράφονται συνεχείς προσπάθειες για να αυξηθούν αυτά τα ποσοστά. Η ανακύκλωση του ΙΤΟ επικεντρώνεται στην Κίνα, στην Ιαπωνία και στη Νότια Κορέα, χώρες που το παράγουν και εφαρμόζουν τη μέθοδο του ψεκασμού. Μια κατασκευαστική εταιρία οθονών LCD έχει αναπτύξει μια διαδικασία για ανάκτηση του ινδίου απευθείας από θραύσματα των πάνελ LCD. Τα εν λόγω απόβλητα όμως αφενός περιέχουν μικρές ποσότητες ινδίου και αφετέρου είναι δύσκολη η επεξεργασία τους. Ωστόσο, οι πρόσφατες βελτιώσεις στην τεχνολογία έχουν κάνει την ανάκτηση του ινδίου από απόβλητα βιώσιμη εφόσον η τιμή του ινδίου παραμένει υψηλή (**Tolcin, 2010**).

Αν και ιδιαίτερα ακριβό, δυσεύρετο και δύσκολο κατά την επεξεργασία, όταν ξεπεραστούν αυτά τα εμπόδια, το ίνδιο δίνει νέα «πνοή» στα smartphones, που χρησιμοποιούνται, παραμερίζοντας την ανάγκη για πληκτρολόγια και πενάκια. Σύμφωνα όμως με το Πανεπιστήμιο του Γέιλ, τα εναπομείναντα αποθέματα ινδίου βρίσκονται σε ιδιαίτερα ανησυχητικά επίπεδα και αναμένεται πως θα εξαντληθούν έως το 2020 (**Crow, 2010**). Αν και δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια ποια είναι η ποσότητα που έχει απομείνει, έρευνες έχουν καταγράψει περίπου 16.000 τόνους παγκοσμίως, με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών εντός της Κίνας. Διαιρώντας τον αριθμό αυτό με το ρυθμό κατά τον οποίο γίνεται η εκμετάλλευση του συγκεκριμένου στοιχείου, απομένουν δέκα χρόνια για να βρεθεί λύση αναφορικά με το συγκεκριμένο πρόβλημα, διαφορετικά είναι πολύ πιθανό πως θα υπάρξουν κατασκευαστικές δυσκολίες, τόσο με τις οθόνες αφής όσο και με άλλα προϊόντα που κάνουν χρήση αυτού. Επίσης, παρότι ενδέχεται να εντοπιστούν νέες πηγές ινδίου, αυτές δεν αναμένεται να ικανοποιήσουν τις ανάγκες της αγοράς και σε συνδυασμό με την μείωση των εξαγωγών από πλευράς Κίνας, το πρόβλημα θα επιδεινωθεί.

Για τον λόγο αυτό, οι επιστήμονες έχουν ήδη ξεκινήσει να δοκιμάζουν νέα υλικά και διαφορετικές μεθόδους, για την αντιμετώπιση του θέματος. Μένει να διαπιστωθεί ποια θα είναι η πιο αρμόζουσα εναλλακτική και αν αυτή θα βρει εγκαίρως πρακτικές εφαρμογές (**Myphone, 2010**).

2.2.4 ΛΟΓΟΙ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As) ΚΑΙ ΤΟ ΙΝΔΙΟ (In)

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στα δύο πολύ ιδιαίτερα χημικά στοιχεία το αρσενικό και το ίνδιο τα οποία σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες (Savvilotidou et.al., 2014; Salhofer and Tesar, 2011; Lim and Schoenung, 2010) εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές κατά την ανάλυση τοξικότητας των LCD οθονών, γεγονός που έχει ήδη προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας αναφορικά με τη διαχείρισή τους. Συγκρίνοντας τις μετρήσεις των δειγμάτων της μελέτης αυτής με τα όρια TTLC, είναι αντιληπτό ότι το αρσενικό που ανιχνεύεται σε αρκετές από τις συσκευές είναι πολύ κοντά στο όριο του TTLC, ενώ τρία δείγματα υπερβαίνουν το όριο. Να αναφερθεί ακόμη ότι όλες οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη κατασκευάστηκαν μετά το 2006, όπως επίσης και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ακολουθεί ένα διάγραμμα με τα αποτελέσματα μιας μελέτης (Savvilotidou et.al., 2014) όσον αφορά το αρσενικό:



Διάγραμμα 1: Αρσενικό (As) - Όριο TTLC (Savvilotidou et.al., 2014)

Ακόμη στην μελέτη αυτή, προτάθηκε η περαιτέρω ανάλυση και εκτίμηση επικινδυνότητας του ινδίου το οποίο χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, καθώς χρησιμοποιείται αρκετά συχνά όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην παραγωγή λεπτών υμενίων και ηλεκτροδίων για LCD οθόνες και οθόνες αφής. Υπάρχει πολύ περιορισμένη βιβλιογραφία για το στοιχείο αυτό, τις συγκεντρώσεις του και την συχνότητα ύπαρξής του στις LCD.

Το αρσενικό, είναι ιδιαίτερα τοξικό, προκαλώντας ανεπανόρθωτες βλάβες τόσο στον άνθρωπο όσο και σε όλο το οικοσύστημα. Παράλληλα είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο, επιτάσσοντας έτσι την ανάγκη να μελετηθεί περαιτέρω. Στη συνέχεια θα υπολογιστούν ακριβώς οι ποσότητες αρσενικού που εμπεριέχονται στις οθόνες υγρών κρυστάλλων που εξετάστηκαν και στην συνέχεια με την βοήθεια του τεστ TCLP, θα προσδιοριστούν οι ποσότητες αρσενικού που θα εκπλύονταν σε συνθήκες ΧΥΤΑ.

Αφετέρου το ίνδιο είναι ένα από τα πιο ακριβά και δυσεύρετα μέταλλα και όπως προαναφέρθηκε, τα αποθέματά του κυμαίνονται σε ανησυχητικά επίπεδα. Είναι μαλακό, εύκολα επεξεργάσιμο, εύκολα ανακτήσιμο και από τα λιγότερο τοξικά. Τα αυξημένα ποσοστά χρήσης του στις LCD οθόνες καθιστούν επιτακτική την ανάγκη μελέτης του συγκεκριμένου στοιχείου.

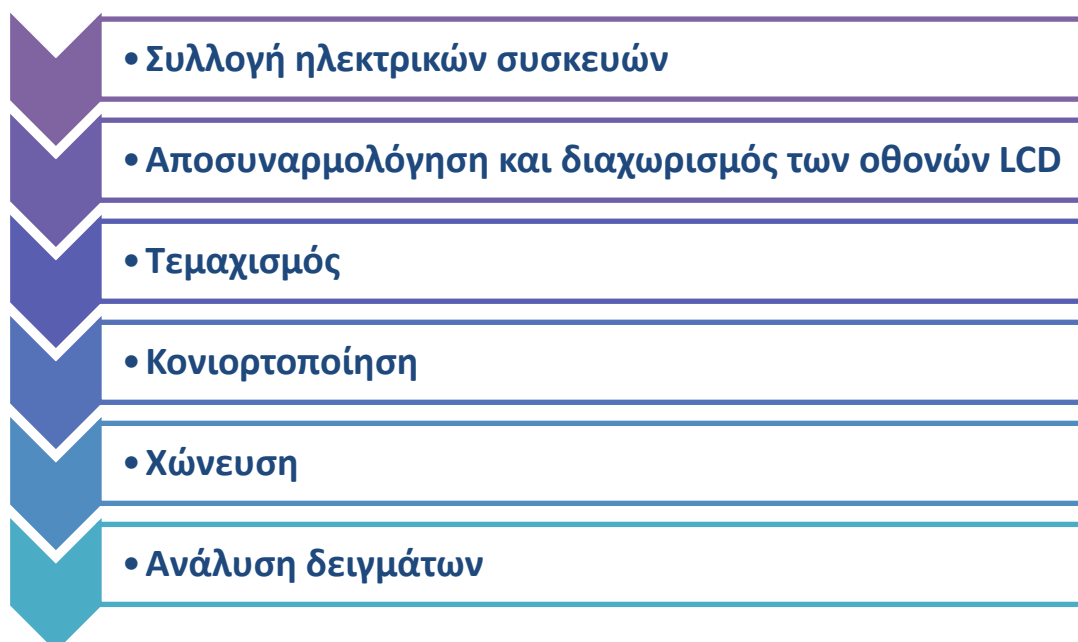
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Όπως έγινε ήδη αναφορά, τα χημικά στοιχεία αρσενικό και ίνδιο που περιέχονται στις οθόνες LCD, ενδέχεται να προκαλέσουν κινδύνους τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία, μετά το τέλος του κύκλου ζωής των συσκευών. Έτσι λοιπόν, αποτελεί ενδιαφέρον ο εντοπισμός και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών αυτών, με σκοπό να ληφθούν τα ανάλογα περιβαλλοντικά μέτρα, σε περίπτωση που οι ποσότητες αυτές ενέχουν κινδύνους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποκτά επίσης κάθε χρήσιμη πληροφορία αναφορικά με την

ανάκτηση του ινδίου. Στις οθόνες LCD που μελετήθηκαν και συγκεκριμένα στο πάνελ, δηλαδή το γυαλί, εξετάστηκε η περιεκτικότητά του σε As και In. Το γυαλί καταλαμβάνει υψηλό ποσοστό σε μια LCD συσκευή. Αναφέρεται μάλιστα ότι σε μια τηλεόραση το τμήμα του γυαλιού καταλαμβάνει το 34% του συνολικού της βάρους, ενώ σε ένα λάπτοπ καταλαμβάνει το 20% αντίστοιχα **(AEA Technology, 2004)**.

Αρχικά επιλέχθηκαν οθόνες που παρήχθησαν την περίοδο 2006-2014 (LCD,TFT), επεξεργάστηκαν κατάλληλα, ώστε τελικά τα δείγματα να αναλυθούν μέσω φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τις παρακάτω ενέργειες:



Σχήμα 1: Μεθοδολογία πειράματος

3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ

Η συλλογή των οθονών έλαβε χώρα σε τοπικά καταστήματα με ηλεκτρικά είδη, τα οποία διαθέτουν αποθήκες με παλαιότερα ή ελαττωματικά προϊόντα, που είτε διατίθενται απευθείας σε χώρους υγειονομικής ταφής, είτε προορίζονται για εταιρίες ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων. Βασική προϋπόθεση ήταν οι οθόνες LCD να έχουν κατασκευαστεί από το 2006 και μετά, ενώ παράλληλα έγινε

ανάλογη προσπάθεια να συλλεχθούν συσκευές διαφορετικών εταιριών ώστε να γίνει σύγκριση των τεχνικών που χρησιμοποιούν και να διαπιστωθεί εμμέσως ποια εταιρία εφαρμόζει πιο «πράσινη πολιτική». Ακόμη οι οθόνες που επιλέχθηκαν να πληρούν τις προϋποθέσεις της Οδηγίας 2002/95/EK σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικινδύνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, που τέθηκε σε ισχύ από τον Ιούλιο του 2006.

Συγκεντρώθηκαν με τις προϋποθέσεις αυτές συσκευές από τέσσερις κατηγορίες ηλεκτρονικού εξοπλισμού: τηλεόραση, υπολογιστής, laptop και κινητό τηλέφωνο. Τα περισσότερα από αυτά συλλέχθηκαν από μεγάλες αλυσίδες καταστημάτων ηλεκτρονικών ειδών και ήταν προσεκτικά τοποθετημένα σε ξεχωριστές κούτες, χωρίς να έρχονται σε επαφή το ένα με το άλλο.

Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν 11 συσκευές που παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 3, Εικόνα 6):

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων συσκευών

ΣΥΣΚΕΥΗ	ΕΤΑΙΡΙΑ	ΜΟΝΤΕΛΟ	ΕΤΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
Τηλεόραση	LG	19LG31	2008
Υπολογιστής	SAMSUNG	920NW	2007
Υπολογιστής	SHARP	WUXGA	2007
laptop	ACER	Model:MS2171	2012
κινητό	LG	LgIp-GBKM	2008
κινητό	SAMSUNG	SGH-X210	2006
κινητό	SHARP	XN-1BT30	2005
κινητό	NOKIA	6120C-1	2007
κινητό	NOKIA	6131	2006
κινητό	MOTOROLA	V360	2005
κινητό	APPLE	IPHONE 4	2010

Υπολογιστής SAMSUNG,920NW



Υπολογιστής SHARP,WUXGA



Laptop ACER,aspire 320(5040),MS2171



Κινητό APPLE,IPHONE 4



Κινητό SHARP,XN-1BT30



Κινητό MOTOROLA,V360



Κινητό NOKIA,6131



Κινητό NOKIA,6120-c



Κινητό LG,Iglp-GBKM



Κινητό SAMSUNG,SGH-X21



Τηλεόραση, LG 19LG31



Εικόνα 6: Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν

3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΘΟΝΩΝ LCD

Στο στάδιο αυτό, με χειρωνακτική εργασία αποσυναρμολογήθηκαν όλες οι ηλεκτρονικές συσκευές. Με κατάλληλα εργαλεία χειρός, όπως ψαλίδι, μαχαίρι, κατσαβίδι, τανάλια και σφυρί και με τον απαραίτητο εξοπλισμό προφύλαξης (γάντια, μάσκα και ποδιά εργασίας) απομονώθηκαν οι οθόνες από τις ηλεκτρονικές συσκευές. Για την αποφυγή προσμίξεων από δείγμα σε δείγμα τα εργαλεία πλένονταν αρχικά με σαπούνι και νερό και μετά με απιονισμένο νερό πριν από κάθε χρήση. Κατά την αποσυναρμολόγηση αφαιρέθηκαν τα πλαστικά περιβλήματα, τα καλώδια, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, καθώς και τα πληκτρολόγια των κινητών και απομονώθηκε το γυαλί των οθονών χωρίς το πλαστικό ή μεταλλικό πλαίσιο που τις περιέβαλε. Έτσι επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός του LCD πάνελ, ώστε να επεξεργαστεί κατάλληλα και να μελετηθεί στη συνέχεια η ακριβής σύσταση του γυαλιού σε αρσενικό και ίνδιο για όλες τις συσκευές. Σε αυτό το σημείο διαπιστώθηκε ότι η αποσυναρμολόγηση είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία καθώς ξεχωρίζει τα υλικά της ηλεκτρονικής συσκευής σε επιμέρους (πχ πλαστικό, γυαλί, μέταλλα) και έτσι απλοποιούνται οι διεργασίες που ακολουθούν και συνεπώς η ανακύκλωση των συσκευών.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συσκευές που αποσυναρμολογήθηκαν και οι οθόνες LCD που προέκυψαν (Εικόνα 7). Από το μέγεθος του γυαλιού μπορεί να εκτιμηθεί και το μέγεθος της κάθε συσκευής. Η διαδικασία της αποσυναρμολόγησης διήρκησε 5 μέρες καθώς οι μεγάλες σε όγκο συσκευές αποσυναρμολογήθηκαν με δυσκολία σε αντίθεση με τις μικρότερες, δηλαδή τα κινητά τα οποία αποσυναρμολογήθηκαν εύκολα και γρήγορα.



Εικόνα 7: Οθόνες ΑΗΗΕ

3.4 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ

Κατά το στάδιο αυτό, με μοναδικό εργαλείο ένα ψαλίδι και με τον απαραίτητο εξοπλισμό προφύλαξης, τα LCD πάνελ τεμαχίστηκαν σε μικρά κομμάτια επιφάνειας 1cmX1cm με ιδιαίτερη προσοχή (Εικόνα 8). Τα πάνελ αποτελούνται από δύο γυάλινα φύλλα. Ωστόσο στην παρούσα μελέτη επιτεύχθηκε ενιαίος τεμαχισμός τους διότι έχει εκτιμηθεί ότι οι τιμές των μετάλλων στα δύο γυάλινα περιβλήματα είναι παραπλήσιες. Έτσι δεν απαιτείται ξεχωριστή ανάλυση των δύο γυάλινων φύλλων καθώς συνεισφέρουν όμοια στην συνολική τοξικότητα (Savvilotidou et.al., 2014).

Επομένως, δημιουργήθηκαν 11 δείγματα, ένα από κάθε συσκευή. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι από τις μεγάλες ηλεκτρονικές συσκευές (τηλεόραση, υπολογιστές, laptop) προέκυψε πολύ μεγάλη ποσότητα δείγματος, παραπάνω δηλαδή από όση θα χρειαζότανε για το επόμενο στάδιο. Επίσης, από τα κινητά με μεγάλες οθόνες (Iphone, LG), προέκυψε ποσότητα ικανοποιητική, εν αντιθέσει με τα κινητά NOKIA 6131, NOKIA 6120-c, τα οποία δυσκόλεψαν αρκετά την πειραματική διαδικασία, καθώς λόγω του περιορισμένου μεγέθους της οθόνης τους χρειάστηκε να ξαναβρεθούν οι ίδιες συσκευές ώστε να συμπληρωθεί το απαραίτητο δείγμα προς ανάλυση.



Εικόνα 8: Δείγματα μετά τον τεμαχισμό

3.5 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η κονιορτοποίηση, η μετατροπή δηλαδή των στερεών τεμαχιδίων σε μορφή σκόνης, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων στη συσκευή ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων pulverisette 19 FRITCH, η οποία συνδέεται με κυκλώνα Nabertherm (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Μαχαιρόμυλος FRITCH pulverisette 19

Στη συσκευή τοποθετήθηκε μαχαίρι κοπής και κόσκινο διαμέτρου 0,5mm, έτσι ώστε το υλικό που θα παραχθεί να είναι κοκκομετρίας 0,5mm και μικρότερης. Αρχικά αφού καθαρίστηκαν όλα τα εξαρτήματα της συσκευής τέθηκε σε λειτουργία το μηχάνημα χωρίς δείγμα, προκειμένου να καθαριστεί και να εξέλθει η σκόνη από προηγούμενες χρήσεις. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα του δείγματος που επρόκειτο να κονιορτοποιηθεί, η οποία δεν συλλέχθηκε αλλά απορρίφθηκε ώστε να αποφευχθεί υπόλειμμα από προηγούμενο δείγμα. Η συσκευή εκκινήθηκε για 10 sec και έπειτα τοποθετήθηκε σιγά σιγά το δείγμα το οποίο και συλλέχθηκε σε πλαστικό σακουλάκι με μικρή σπάτουλα. Τέλος, αφού καθαρίστηκε εκ νέου όλος ο μαχαιρόμυλος, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία για τα επόμενα δείγματα. Συνολικά προέκυψαν λοιπόν 11 δείγματα σε μορφή σκόνης, το καθένα τοποθετημένο σε ξεχωριστό σακουλάκι (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Δείγματα σε σκόνη

3.6 ΧΩΝΕΥΣΗ

Η χώνευση, η μετατροπή δηλαδή των δειγμάτων από στερεή μορφή σε μορφή διαλύματος, πραγματοποιήθηκε στον ειδικό φούρνο με μικροκύματα, τον MARS 6 Microwave Reactor System CEM, που βρίσκεται στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων (Εικόνα 11).



Εικόνα 11: MARS 6 Microwave Reactor System CEM

Το πρόγραμμα που επιλέχθηκε ήταν το modified glass 3052 και πριν εισέλθουν τα δείγματα στον φούρνο τηρήθηκαν οι παρακάτω Οδηγίες:

- από το κάθε δείγμα μετρήθηκαν στη ζυγαριά A & D INSTRUMENTS LTD **100 mg υλικού** (ακρίβεια του οργάνου 4 δεκαδικά),
- η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε για το κάθε δείγμα σε διαφορετικό vessel, αφού πρώτα ξεβιδώθηκαν τα καπάκια όλων των vessels με τα ειδικά εργαλεία του μηχανήματος,
- παράλληλα παρασκευάστηκε **10 mL μίγματος νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος (HNO_3 και HCl) με αναλογία 1:5** σε γυάλινα δοχεία ,
- το μίγμα μεταφέρθηκε στο vessel που περιείχε το δείγμα (σκόννη). Η διαδικασία αυτή έγινε στον απαγωγό, φορώντας γάντια και ειδική μάσκα λόγω της έκλυσης οξέων,
- στη συνέχεια το δείγμα βιδώθηκε προσεκτικά, έτσι ώστε η οπή, που βρίσκεται στο καπάκι του vessel, να είναι ελεύθερη (αυτό έγινε για να λάβει χώρα έκλυση των αερίων κατά την διάρκεια του ξεβιδώματος),
- μετά το σφράγισμα του vessel , ακολούθησε προσεκτική τοποθέτηση στον φούρνο στις θέσεις που προβλέπει το μηχάνημα. Το πρώτο vessel ήταν το πρότυπο (δείγμα με τις δύο οθόνες υπολογιστών) και τοποθετήθηκε στη θέση 1,
- με την τοποθέτηση του πρότυπου δείγματος εισήχθηκε και το θερμόμετρο, που έχει ειδική θέση και συνδέεται με τον φούρνο από τη μία πλευρά και με το vessel από την άλλη. Στο σημείο αυτό, τοποθετήθηκε επίσης ο αισθητήρας πίεσης, που συνδέθηκε όπως και το θερμόμετρο, τόσο με το πρότυπο δείγμα όσο και με τον φούρνο. Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε για τα υπόλοιπα 5 δείγματα τα οποία τοποθετήθηκαν ένα-ένα στις προβλεπόμενες θέσεις. Όταν όλα τα δείγματα ήταν έτοιμα και τοποθετημένα σωστά όπως και οι συνδέσεις του θερμομέτρου και της πίεσης, η συσκευή ήταν έτοιμη να λειτουργήσει. Ο φούρνος διαθέτει αισθητήρες καταμέτρησης οι οποίοι αναγνωρίζουν αυτόματα τον τύπο και τον αριθμό των δειγμάτων. Καθορίζει αυτόματα όλες τις παραμέτρους,

ρυθμίζει την ισχύ και εκτελεί χώνευση σε όλα τα δείγματα που βρίσκονται τοποθετημένα στο εσωτερικό του (CEM, 2011). Η μέθοδος περιλαμβάνει τρία στάδια: στο πρώτο στάδιο η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι να φτάσει στους **180 °C**, στο δεύτερο στάδιο γίνεται η διαδικασία της χώνευσης και στο τρίτο στάδιο η θερμοκρασία πέφτει, καθώς ο φούρνος έχει τη δυνατότητα να προκαλεί διακυμάνσεις στη θερμοκρασία. Η διάρκεια της χώνευσης ανέρχεται σε 20 min, ενώ είναι απαραίτητα άλλα 10 min προκειμένου να κρυώσει ο φούρνος και να μπορεί να ανοιχτεί. Η διαδικασία επαναλήφθηκε και για τα υπόλοιπα 6 δείγματα με πρότυπο διάλυμα αυτή τη φορά το μείγμα των κινητών.

- Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης ακολούθησε προσεκτικό άνοιγμα του κάθε vessel. Όλα τα διαλύματα διηθήθηκαν με φίλτρο σε πλαστικά μπουκαλάκια και στη συνέχεια αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τα 45 mL. Στη συνέχεια ακολούθησε ανάλυση των δειγμάτων και τοποθέτηση στο ψυγείο.

3.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η ανάλυση των δειγμάτων για ανιχνεύσεις τοξικών μετάλλων έλαβε χώρα με χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών ICP-MS (Inductive coupled plasma mass spectrometer) 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, Agilent Technologies (Εικόνα 12, 13). Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Όλα σχεδόν τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/mL (Ebdon et. al., 1998). Τα δύο στοιχεία που εξετάστηκαν στα δείγματα είναι το αρσενικό (As) και το ίνδιο (In).



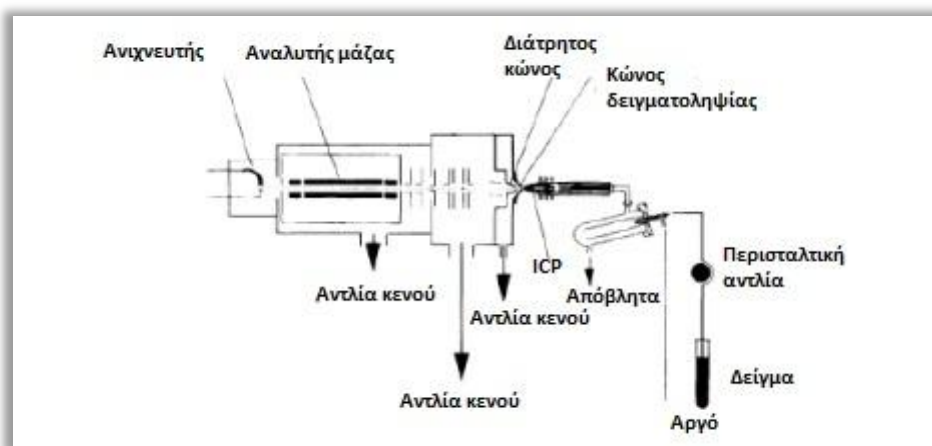
Εικόνα 12: Autosampler ASX-500



Εικόνα 13: ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies

Τα κυριότερα μέρη ενός οργάνου ICP-MS διακρίνονται στην Εικόνα 14:

- το σύστημα εισαγωγής δείγματος
- η πηγή ιόντων ICP
- το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
- σύστημα κενού
- ο αναλυτής μάζας
- ο ανιχνευτής ιόντων



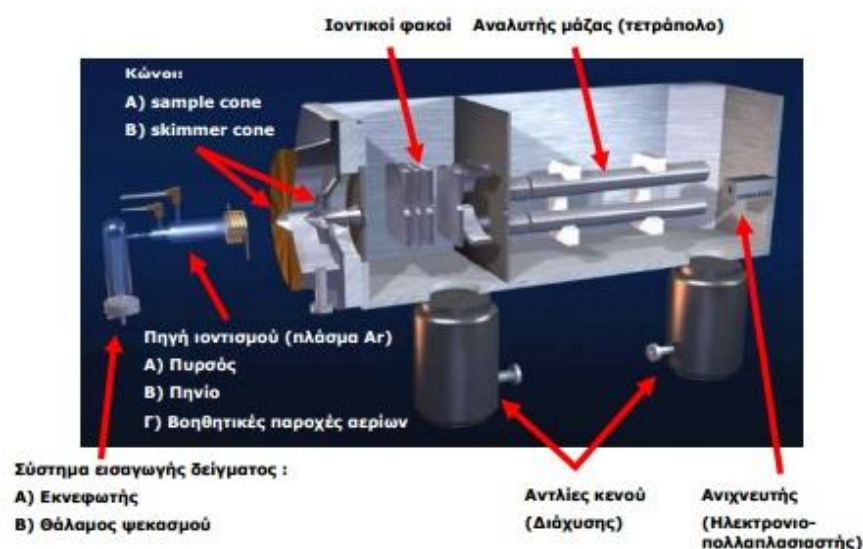
Εικόνα 14: Μέρη οργάνου ICP-MS, (Ebdon et. al., 1998)

Η ανάλυση βασίζεται σε καμπύλη βαθμονόμησης. Τα κριτήρια αποδοχής της καμπύλης είναι τα ακόλουθα:

1. $R^2 \geq 0,999$, Συγκέντρωση πρότυπου δείγματος $\leq 0,3(ppb)$,
2. Οι έλεγχοι θα πρέπει να είναι εντός της καθορισμένης κλίμακας,
3. Οι έλεγχοι γίνονται κάθε 20 δείγματα και στο τέλος, αν το στοιχείο βρίσκεται εκτός του εύρους ο έλεγχος πρέπει να επαναληφθεί,
4. Το RSD (σχετική τυπική απόκλιση) πρέπει να είναι μικρότερο του 10%.

Σε περίπτωση που κάποιο από τα παραπάνω κριτήρια δεν πληρείται συνεπάγεται ότι τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά και η διαδικασία πρέπει να επαναληφθεί. Τα βήματα που ακολουθούνται αφού το δείγμα εισέλθει για ανάλυση ICP-MS είναι τα εξής:

- Το διάλυμα του δείγματος εισάγεται με αντλία στον εκνεφωτή, όπου νεφοποιείται, σχηματίζοντας ένα λεπτό αερόλυμα (aerosol).
- Το αερόλυμα θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K) πλάσματος αργού (Ar), το οποίο διασπά και ιονίζει το δείγμα για να παράγει ένα νέφος θετικά φορτισμένων ιόντων.
- Τα ιόντα του δείγματος εκχυλίζονται από το πλάσμα σε ένα σύστημα κενού που περιέχει ένα τετραπολικό αναλυτή ή μάζα φίλτρου.
- Τα ιόντα διαχωρίζονται και ταξινομούνται από τον αναλυτή με βάση τον λόγο μάζα προς φορτίο (m/z) με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα φάσμα (πλήθος ιόντων).
- Η συγκέντρωση ιόντων ενός συγκεκριμένου λόγου μάζας προς το φορτίο μετράται με ένα ηλεκτρονικό ανιχνευτή πολλαπλασιαστή.
- Ο ρυθμός καταμέτρησης που λαμβάνεται για ένα συγκεκριμένο ιόν συγκρίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης για να δώσει τη συγκέντρωση του εν λόγω στοιχείου στο δείγμα (**Agilent 7500 series ICP-MS, Hardware Manual**). Στην Εικόνα 15 παρουσιάζονται αναλυτικά τα τμήματα του ICP-MS.



Εικόνα 15: Αρχή λειτουργίας ICP-MS, (CEM, 2011)

Το κατώτερο όριο ανίχνευσης, ή DL (detection limit), δηλαδή η χαμηλότερη ποσότητα που μπορεί να ανιχνευτεί στο ICP-MS αλλά και τα όρια ποσοτικοποίησης για το αρσενικό και το ίνδιο. Παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του Αρσενικού

Όνομα στοιχείου	Μάζα	Βήμα συντονισμού	Μονάδες συγκέντρωσης	Όριο ανίχνευσης	Όριο ποσοτικοποίησης
As	75	2	μg/l	1,76E-02	5,86E-02
In	115	1	μg/l	2,02E-01	6,73E-01

Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται από τη μέση τιμή του τυφλού, την τυπική απόκλιση του τυφλού και κάποιον παράγοντα εμπιστοσύνης. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το όριο ανίχνευσης είναι και η ακρίβεια του οργάνου.

3.8 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ TCLP ΤΕΣΤ

Η πρότυπη αυτή δοκιμή περιλαμβάνει αρχικά τη δημιουργία δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα παρασκευάζονται ως εξής:

1^ο Διάλυμα Εκχύλισης:

- Προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού
- Προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH
- Αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1 L
- Το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι $4,93 \pm 0,05$

2^ο Διάλυμα Εκχύλισης

- Προσθήκη 5,7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού
- Αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1 L
- Το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι $2,88 \pm 0,05$

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία επιλογής του διαλύματος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση της μεθόδου (τα παρακάτω βήματα πραγματοποιούνται για κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά):

- Ζύγιση 1 g ξηρού δείγματος ιλύος
- Μεταφορά υλικού σε κωνική φιάλη 100 mL
- Προσθήκη 96,5 mL απιονισμένου νερού και τοποθέτηση της κωνικής φιάλης για 5 min σε υδατόλουτρο WB (της εταιρίας Memmert) με μηχανική ανάδευση
- Καταγραφή ένδειξης pH του διαλύματος και εάν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης
- Εάν το $\text{pH} > 5$ προστίθενται στην κωνική 3,5 mL 1N HCl και ακολουθεί πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min
- Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το $\text{pH} < 5$, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης ενώ αν το $\text{pH} > 5$ χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα ακολουθούν τα επόμενα στάδια της δοκιμής για όλα τα δείγματα:

- Παρασκευή διαλύματος ξηρού δείγματος λύος και του επιλεγμένου διαλύματος εκχύλισης σε αναλογία 1:20 μέσα σε πλαστικό δοχείο
- Τοποθέτηση του πλαστικού δοχείου στη βάση ανακίνησης για 18 ± 2 ώρες στις 30 ± 2 (rpm/min)
- Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό
- Διήθηση των διαλυμάτων με nylon φίλτρου 0,45 μm
- Οξίνιση των δειγμάτων με HNO_3 υψηλής καθαρότητας σε συγκέντρωση 1% και συντήρηση στους 4 °C μέχρι την ανάλυση τους στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οι αναλύσεις με την ICP MS μέθοδο επικεντρώθηκαν στο τοξικό αρσενικό και στο πολύτιμο ίνδιο. Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η περιεκτικότητα της κάθε συσκευής ξεχωριστά σε αρσενικό και ίνδιο και η συνεισφορά αυτών στην επικινδυνότητα του LCD πάνελ. Να σημειωθεί ωστόσο ότι στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση, τα εξεταζόμενα δείγματα του γυαλιού είχαν προσμίξεις υγρών κρυστάλλων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εσωτερική πλευρά και των δύο γυάλινων φύλλων βρίσκεται σε επαφή με τους υγρούς κρυστάλλους. Επίσης στο λεπτό πολωτικό φιλμ που περιβάλλει τα γυάλινα υποστρώματα το οποίο ήταν δύσκολο να αποκολληθεί. Έτσι, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δείγματα των LCD πάνελ συμπεριλαμβάνουν τους υγρούς κρυστάλλους, το πολωτικό φιλμ και το γυαλί.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν με τη μέθοδο ανάλυσης ICP-MS στο υγρό χωνευμένο δείγμα μετατράπηκαν σε συγκεντρώσεις (εκφρασμένες σε mg/kg) στο στερεό δείγμα. Η μετατροπή έγινε βάσει του τύπου:

$$\text{Συγκέντρωση στο στερεό δείγμα} = \frac{\frac{CM * 45}{B}}{1000}$$

Όπου CM (Concentration Mean): η συγκέντρωση που μετρήθηκε στο υγρό (μg/l),

45: ο όγκος του διαλύματος (Vial) που περιείχε το χωνευμένο δείγμα (ml),

B: ποσότητα χωνευμένης ουσίας (gr).

Η διαίρεση με το 1000 έγινε προκειμένου να γίνει η μετατροπή του ppb σε ppm.

Έπειτα προκειμένου να βρεθεί η τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε ο τύπος :

$$SD = \frac{CM * RSD}{100}$$

Όπου SD (Standar Deviation): η τυπική απόκλιση (mg/kg),

CM (Concentration Mean): η συγκέντρωση στο στερεό δείγμα (mg/kg),

RSD (Reference Standar Diviation): η αναλογική τυπική απόκλιση.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται αρχικά ο Πίνακας 5 με τις κωδικές ονομασίες και στην συνέχεια παρουσιάζονται οι τιμές των στοιχείων που μελετήθηκαν καθώς και οι αποκλίσεις των μετρήσεων (Πίνακας 6).

Πίνακας 5: Κωδικές ονομασίες δειγμάτων

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΕΤΑΙΡΙΑ
Τηλεόραση	LG
Υπολογιστής 1	SAMSUNG
Υπολογιστής 2	SHARP
laptop	ACER
Κινητό 1	LG
Κινητό 2	SAMSUNG
Κινητό 3	SHARP
Κινητό 4	NOKIA 6120-c
Κινητό 5	NOKIA 6131
Κινητό 6	MOTOROLA
Κινητό 7	APPLE
Πρότυπο 1	Μείγμα υπολογιστών (Samsung,sharp)
Πρότυπο 2	Μείγμα κινητών

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των δειγμάτων, για την τηλεόραση, τους δύο υπολογιστές ξεχωριστά, το πρότυπο διάλυμα με το μείγμα των υπολογιστών και το λαπτοπ.

Πίνακας 6:Αποτελέσματα ICP-MS (mg/kg)

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΤΑΛΛΑ	
	Arsenic	Indium
ΤΗΛΕΟΡΑΣΗ	946,13±12,68	349,99±1,71
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΣ 1	883,42±6,80	418,19±11,54
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΣ 2	31,93±0,35	410,01±7,05
ΛΑΠΤΟΠ	8,33±0,17	210,61±11,96
ΠΡΟΤΥΠΟ 1	490,24±6,86	374,46±4,48

- Ταξινομώντας τις συσκευές όσον αφορά το αρσενικό μεταλλοειδές, προκύπτει ότι η τηλεόραση εταιρίας LG και χρονολογίας 2008, εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση. Το ίδιο συμβαίνει και με την οθόνη υπολογιστή 1 μάρκας SAMSUNG και χρονολογίας 2007, που παρουσιάζει εξίσου υψηλή συγκέντρωση ως προς το αρσενικό, σε αντίθεση με τον υπολογιστή 2 μάρκας SHARP ίδιας χρονολογίας ο οποίος έχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Ακόμη το λάπτοπ ACER, χρονολογίας 2012 παρουσιάζει πολύ χαμηλή συγκέντρωση σε αρσενικό και άρα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ακίνδυνο ως προς το αρσενικό. Τέλος, το μείγμα με τις δύο οθόνες υπολογιστών εμφανίζει χαμηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τον πρώτο υπολογιστή αλλά αρκετά υψηλότερη από τον δεύτερο.
- Ταξινομώντας τις συσκευές ως προς το ίνδιο παρατηρείται ότι οι τιμές όλων των συσκευών είναι παραπλήσιες. Η πιο υψηλή συγκέντρωση σε ίνδιο παρατηρείται στον υπολογιστή 1, ενώ ανάλογη συγκέντρωση διαπιστώθηκε και στον υπολογιστή 2. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι το πρότυπο διάλυμα με το μείγμα των δύο υπολογιστών, εμφανίζει χαμηλότερη εν γένει συγκέντρωση. Το λάπτοπ είναι η συσκευή που παρουσιάζει την χαμηλότερη συγκέντρωση ινδίου χωρίς βέβαια να εμφανίζει πολύ μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες συσκευές.
- Βάσει των αρκετά μικρών αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν στα δείγματα της κάθε συσκευής, συμπεραίνεται ότι τα αποτελέσματα είναι ορθά και αντιπροσωπεύουν μια πραγματική εικόνα των στοιχείων που συναντώνται σε LCD πάνελ.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον πίνακα 7 τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των δειγμάτων για όλα τα κινητά, αλλά και για το πρότυπο διάλυμα με το μείγμα όλων των κινητών.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ICP-MS (mg/kg)

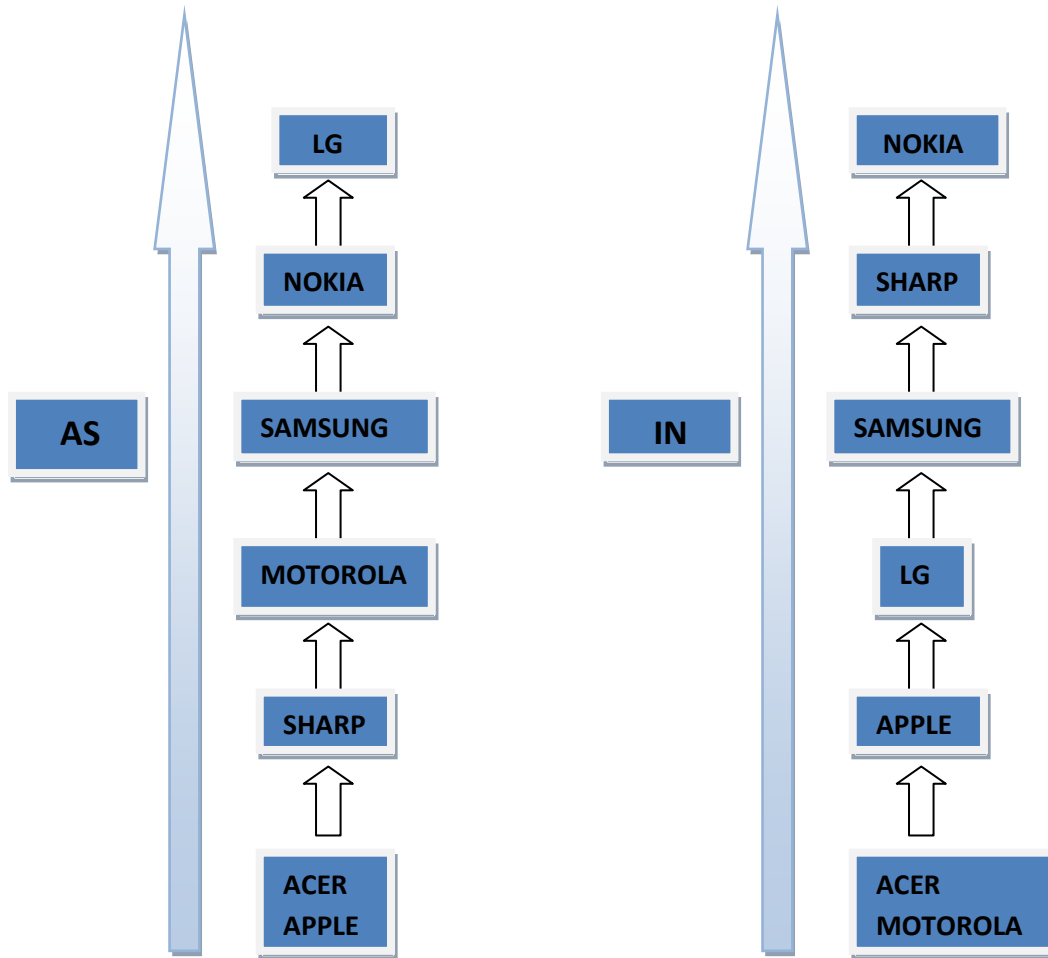
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΤΑΛΛΑ	
	Arsenic	Indium
KΙΝΗΤΟ 1	6,90±0,38	402,27±1,05
KΙΝΗΤΟ 2	294,16±3,18	452,35±4,03
KΙΝΗΤΟ 3	12,26±0,56	524,01±2,36
KΙΝΗΤΟ 4	930,52±9,58	594,94±9,22
KΙΝΗΤΟ 5	25,91±0,93	731,79±13,25
KΙΝΗΤΟ 6	64,28±1,06	55,02±0,59
KΙΝΗΤΟ 7	7,95±0,09	239,25±1,15
ΠΡΟΤΥΠΟ 2	203,02±3,47	274,67±2,47

- Με βάση τα στοιχεία του πίνακα 7 παρατηρείται ότι ως προς την συγκέντρωση των κινητών σε αρσενικό, η πιο επικίνδυνη συσκευή είναι το κινητό 4 NOKIA 6120-c, χρονολογίας 2007. Στην συνέχεια ακολουθεί το κινητό 2 (SAMSUNG, 2006), με πολύ χαμηλότερη βέβαια συγκέντρωση αρσενικού σε σχέση με το κινητό 4 αλλά αρκετά αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα κινητά, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Οι τιμές του ινδίου για κάθε κινητό παρουσιάζονται σε γενικές γραμμές αυξημένες, με εξαίρεση το κινητό 6 (MOTOROLA, 2005), το οποίο παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή. Την υψηλότερη συγκέντρωση σε ίνδιο, κατέχει το κινητό 5, μάρκας NOKIA 6131, χρονολογίας 2006. Το συγκεκριμένο κινητό παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση ως προς αυτό το μέταλλο συγκριτικά με όλες τις συσκευές που μελετήθηκαν. Ακόμη αυξημένες συγκεντρώσεις ινδίου παρατηρούνται και στα κινητά 3 (SHARP, 2005) και 4 (NOKIA 6131, 2006). Ακολουθούν με παραπλήσιες

συγκεντρώσεις τα κινητά 1 (LG) και 2 (SAMSUNG, 2006), ενώ το κινητό 7 παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση.

- Μελετώντας τις τιμές του κάθε κινητού ως προς το συνολικό δείγμα, προκύπτει ένα κοινό συμπέρασμα για όλα τα στοιχεία. Οι τιμές του συνολικού δείγματος κυμαίνονται κοντά στο μέσο όρο του αθροίσματος των συγκεντρώσεων για κάθε στοιχείο. Αυτό συνεπάγεται ότι η τοξικότητά τους είναι «αθροιστική». Το αποτέλεσμα ίσως είναι αναμενόμενο, εφόσον για το συνολικό δείγμα ζυγίστηκε ίση ποσότητα από κάθε κινητό. Έτσι, το εκάστοτε δείγμα είναι ανάλογο του μέσου όρου τοξικότητας όλων των κινητών. Περαιτέρω στοιχεία δεν προκύπτουν από την παραπάνω σύγκριση, σίγουρα όμως το συνολικό αποτέλεσμα επιβεβαιώνει την εγκυρότητα των αναλύσεων για κάθε κινητό, αφού δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις τιμές, που θα ήταν αδικαιολόγητες.

Εξετάζοντας συνολικά τις συσκευές, οι τιμές του αρσενικού κρίνονται ιδιαίτερα υψηλές για τρεις συσκευές: την τηλεόραση LG, τον υπολογιστή SAMSUNG και το κινητό NOKIA 6120-C. Η υψηλή τιμή του αρσενικού προκαλεί ανησυχία ως προς την τοξικότητα των LCD αποβλήτων όπως ήδη έγινε αναφορά, διότι η μη ορθή διάθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων αποτελεί μια από τις πιο επικίνδυνες πηγές του ανόργανου αρσενικού στο περιβάλλον. Το ίνδιο από την άλλη, αν και είναι σπάνιο και ακριβό, συναντάται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε μεγάλο αριθμό συσκευών (γύρω στα 400 mg/kg), με ύψιστη συγκέντρωση αυτή του NOKIA 6131, η οποία ξεπερνά τα 700 mg/kg. Επομένως, το μικρό μέγεθος των οθονών των κινητών δεν πρέπει να δημιουργεί την εντύπωση ότι οι συσκευές αυτές είναι λιγότερο τοξικές ή ότι οι συγκεντρώσεις τους σε μέταλλα είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις μεγάλες συσκευές. Αντίθετα μελετώντας το ρυπαντικό τους φορτίο, καθίσταται αντιληπτό ότι μπορεί να καταστούν πιο επικίνδυνες ακόμα και από την τηλεόραση ή των υπολογιστή ως προς ορισμένα τοξικά μέταλλα και συγκεκριμένα ως προς το αρσενικό. Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η αύξουσα τάση/συγκέντρωση του αρσενικού και του ινδίου σε σχέση με τις κατασκευαστικές εταιρίες.



Σχήμα 2: Συγκέντρωση As και In ανά εταιρία κατασκευής

4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΟ TTLC

Η μέθοδος TTLC, δηλαδή το κατώτατο όριο συνολικής συγκέντρωσης (Total Threshold Limit Concentration), προσδιορίζει την ολική συγκέντρωση ορισμένων ρυθμιζόμενων μεταλλικών στοιχείων σε κάθε δείγμα. Όταν το δείγμα που εξετάζεται υπερβαίνει τα TTLC όρια τα απόβλητα ταξινομούνται ως επικίνδυνα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης TTLC μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να καθοριστεί εάν απαιτείται περαιτέρω ανάλυση για τον καθορισμό της τοξικότητας ακόμα κι αν η συνολική επικινδυνότητα δεν υπερβαίνει τα όρια TTLC (**Meridian, 2010**). Τα δείγματα αναλύονται με την μέθοδο EPA 7471A και EPA 6010B για τον μόλυβδο και τα άλλα μέταλλα, αντίστοιχα. Ουσιαστικά πρόκειται για μεθόδους

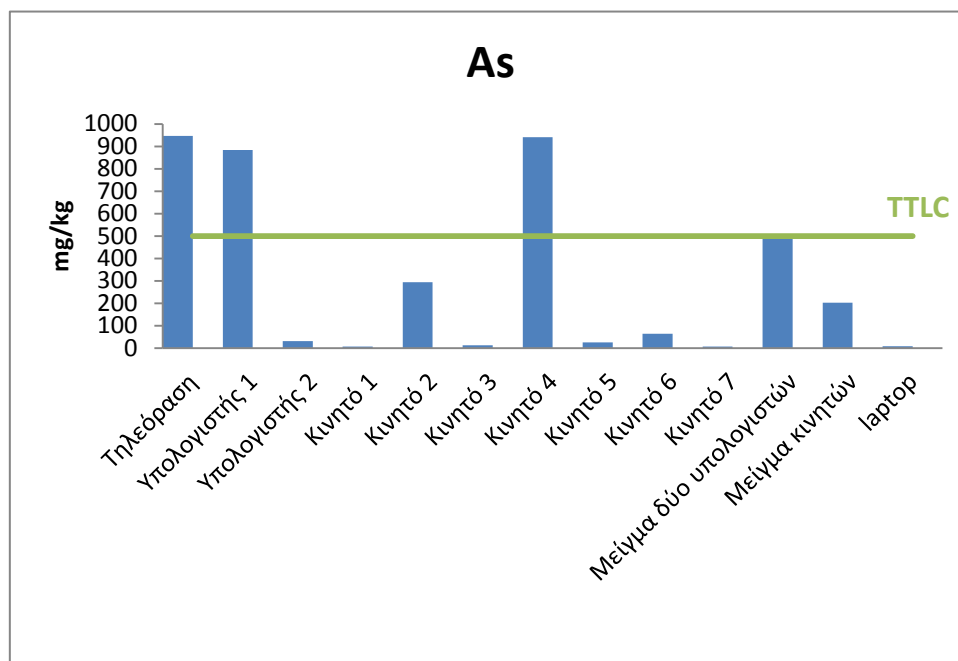
χώνευσης, έτσι ώστε να ληφθούν υπ' όψιν τα διαλυτά και αδιάλυτα κλάσματα του δείγματος. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις TTLC τιμές κατωφλίου και όταν οποιαδήποτε ουσία υπερβαίνει τα όρια, τα απόβλητα ταξινομούνται ως επικίνδυνα και χαρακτηρίζονται από έναν κωδικό που καθορίζεται από τις ενώσεις που υπερβαίνουν τα όρια. Τα ρυθμιστικά όρια που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των επικινδύνων αποβλήτων στην Καλιφόρνια παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Όρια TTLC

Ανόργανες ουσίες	TTLC οριακές τιμές (mg/kg)
Αντιμόνιο και/ή οι ενώσεις του (Sb)	500
Αρσενικό και/ή οι ενώσεις του (As)	500
Αμίαντος (Asbestos)	1%
Βάριο και/ή ενώσεις του (Ba)	10000
Βυρήλλιο και/ή οι ενώσεις του (Be)	75
Κάδμιο και/ή οι ενώσεις του (Cd)	100
Χρώμιο και/ή οι ενώσεις του (Cr)	2,500
Εξασθενές χρώμιο (Cr6+)	500
Κοβάλτιο και/ή ενώσεις του (Co)	8000
Χαλκός και/ή οι ενώσεις του (Cu)	2,500
Μόλυβδος και/ή οι ενώσεις του (Pb)	1,000
Υδράργυρος και/ή οι ενώσεις του (Hg)	20
Μολυβδαίνιο και/ή οι ενώσεις του (Mo)	3,500
Νικέλιο και/ή οι ενώσεις του (Ni)	2,000
Σελήνιο και/ή οι ενώσεις του (Se)	100
Ασήμι και/ή οι ενώσεις του (Ag)	500
Θάλλιο και/ή οι ενώσεις του (Tl)	700
Βανάδιο και/ή οι ενώσεις του (V)	2,400
Ψευδάργυρος και/ή οι ενώσεις του (Zn)	5,000

(The Department of Toxic Substances Control, California Hazardous Waste Classification, 2014)

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων με τα όρια TTLC, διαπιστώνεται ότι το αρσενικό που ανιχνεύεται στην **τηλεόραση LG**, στον **υπολογιστή SAMSUNG** και στο **κινητό NOKIA 6120-C**, υπερβαίνουν το όριο TTLC του αρσενικού. Για την ακρίβεια οι τιμές τους είναι σχεδόν διπλάσιες του ορίου, ενώ το πρότυπο 1 (μείγμα με δύο οθόνες υπολογιστών) κυμαίνεται ακριβώς στο όριο του TTLC.

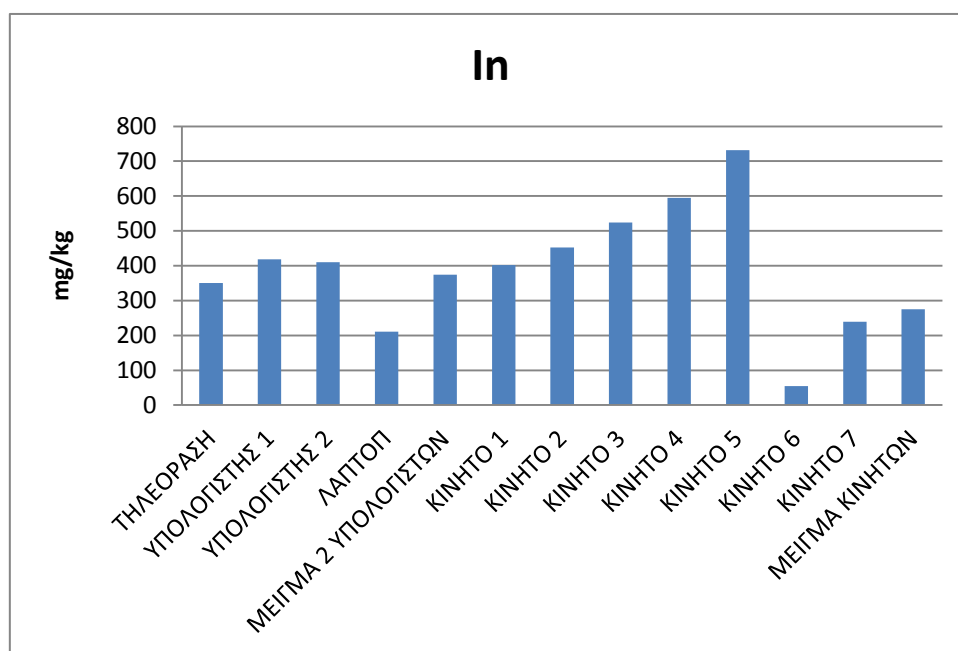


Διάγραμμα 2: Αρσενικό (As)- Όριο TTLC

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζονται οι τιμές του αρσενικού για τα 13 δείγματα που μελετήθηκαν. Σε όλα τα κινητά, με εξαίρεση το κινητό 4 (NOKIA 6120-c), δεν ανιχνεύεται καν αρσενικό. Ακόμα και το μείγμα με το σύνολο των κινητών είναι πολύ κάτω από το όριο TTLC, δηλαδή τα 500 mg/kg. Το ίδιο συμβαίνει με το λάπτοπ και τον υπολογιστή 2, στα οποία δεν ανιχνεύεται καθόλου αρσενικό. Αντίθετα, στην τηλεόραση και στον υπολογιστή 1 εντοπίστηκε μεγάλη ποσότητα σε βαθμό που να ξεπερνάει το TTLC. Οι τιμές του αρσενικού στις τρεις συσκευές είναι υψηλότερες από το όριο και επομένως χαρακτηρίζονται ως «τοξικές» συσκευές. Αναλόγως τα απόβλητά τους ταξινομούνται ως επικίνδυνα.

Για το ίνδιο, εξαιτίας του ότι δεν είναι τοξικό μέταλλο, δεν υπάρχουν όρια TTLC. Ωστόσο, αποτελεί ένα από τα 15 ακριβότερα μέταλλα και όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της συστηματικής χρήσης του στα LCD πάνελ συνεχώς και

μειώνεται, με κίνδυνο σε 6 χρόνια να έχουν εξαντληθεί τα αποθέματά του (Crow, 2010). Η ανάκτησή του από την άλλη, είναι αρκετά δύσκολη και εξαρτάται από την καινοτομία των τεχνικών. Στο διάγραμμα 3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του ινδίου που προέκυψαν για την κάθε συσκευή ξεχωριστά.



Διάγραμμα 3: Συγκεντρώσεις ινδίου (In)

Παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις του ινδίου για όλες τις συσκευές είναι αρκετά κοντά. Εξάιρεση αποτελεί το κινητό 5 (NOKIA 6131), το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή τιμή, ενώ απόκλιση από τις υπόλοιπες τιμές παρουσιάζει και το κινητό 6 (MOTOROLA), το οποίο είναι η παλαιότερη συσκευή που μελετήθηκε και πιθανόν η χαμηλή συγκέντρωσή του σε ίνδιο να οφείλεται στο ότι είναι αρκετά παλιάς τεχνολογίας, όπου η ποιότητα των LCD οθονών δεν είχε την σημερινή εξέλιξη.

4.3 ΤΕΣΤ TCLP

Η μέθοδος TCLP, δηλαδή η διαδικασία έκπλυσης τοξικών μετάλλων (Toxicity characteristic leaching procedure), προτάθηκε από την EPA (Environmental Protection Agency), χρησιμοποιείται ευρέως σε όλο τον κόσμο και σκοπός της είναι να προσομοιώσει ενδεχόμενες συνθήκες έκπλυσης επικινδύνων ουσιών (πχ τοξικά μέταλλα), σε περίπτωση απόθεσής τους σε ανοιχτούς ΧΥΤΑ. Ουσιαστικά είναι μια δοκιμή που δείχνει αν και σε τι βαθμό θα εκπλύονταν τα μέταλλα του υλικού-αποβλήτου που εναποτίθενται στον ΧΥΤΑ, στην προκειμένη περίπτωση των ΑΗΗΕ. Η μέθοδος TCLP εφαρμόζεται στις συσκευές που στο σύνολό τους ή σε ένα από τα συστατικά τους, υπερβαίνουν τα επίπεδα μετάλλων που προβλέπονται στο πλαίσιο μιας συγκεκριμένης δοκιμής. Ως αποτέλεσμα, η απόδοση της εκχύλισης διαφέρει από δοκιμή σε δοκιμή και τα αποτελέσματά της πρέπει να ερμηνεύονται με προσοχή δεδομένου ότι παρέχουν μόνο μια προσομοίωση του σεναρίου υγειονομικής ταφής υπό εργαστηριακές συνθήκες και μπορεί να διαφέρουν από τις επικρατούσες, πραγματικές συνθήκες υγειονομικής ταφής (Lincoln et. al., 2007, Keith et. al., 2008). Τα αποτελέσματα του TCLP καθορίζουν αν το έκπλυμα σε προσομοιωμένες στο εργαστήριο συνθήκες απόθεσης ΧΥΤΑ, είναι δυνητικά επικίνδυνο.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τρείς από τις συσκευές που μελετήθηκαν παρουσίασαν υψηλές τιμές αρσενικού και σύμφωνα με τα όρια TTLC (500 mg/kg) χαρακτηρίζονται ως τοξικές και επικίνδυνες. Ωστόσο, για να γίνει αυτός ο χαρακτηρισμός θα πρέπει να πραγματοποιηθεί το TCLP τεστ για τις συσκευές αυτές και να διαπιστωθεί πόσο τοξικές ή όχι είναι κάτω από πραγματικές συνθήκες έκπλυσης. Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία το τεστ εφαρμόστηκε σε 5 ηλεκτρονικές συσκευές. **Οι συσκευές που μελετήθηκαν περαιτέρω με την μέθοδο TCLP είναι η τηλεόραση, ο υπολογιστής 1 (SAMSUNG), ο υπολογιστής 2 (SHARP), το κινητό 4 (6120-c) και το κινητό 5 (6131).**

Στα πειράματά της εργασίας το pH<5 για την τηλεόραση LG και το κινητό 4 NOKIA 6120-c και έτσι επιλέχθηκε κατευθείαν το 1^ο Διάλυμα Εκχύλισης. Το pH>5 για τον υπολογιστή 1 SAMSUNG, για τον υπολογιστή 2 SHARP και για το κινητό 5 NOKIA

6131. Μετά την προσθήκη 3,5 mL 1N HCl το pH<5. Για αυτό, όπως εξάλλου προσδιορίζει η μέθοδος, χρησιμοποιήθηκε το 1^ο διάλυμα εκχύλισης και για τα 5 δείγματα.

Τα επιτρεπτά όρια του αρσενικού για το TCLP τεστ παρουσιάζονται στον Πίνακα 9:

Πίνακας 9: Επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών συστατικών

Στοιχείο	Συγκέντρωση (µg/L)
As	5000,0
Cd	1000,0
Cr	5000,0
Pb	5000,0
Hg	200,0

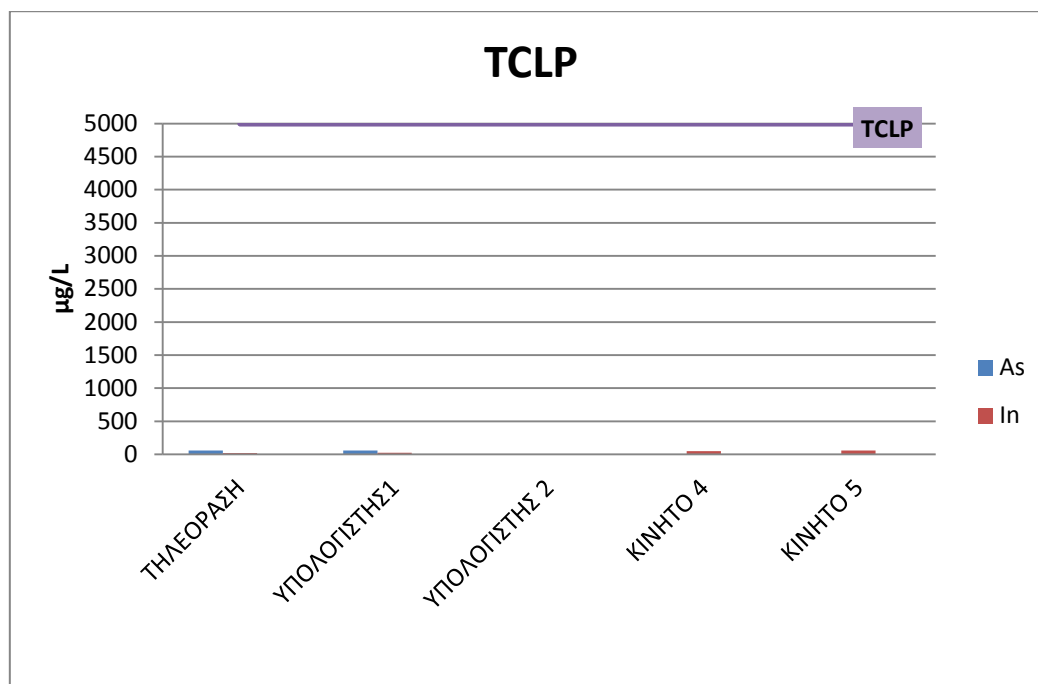
Μετά την ανάλυση των δειγμάτων τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το TCLP τεστ, παρουσιάζονται στον πίνακα 10:

Πίνακας 10: Αποτελέσματα TCLP (µg/L)

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)	ΙΝΔΙΟ (In)
ΤΗΛΕΟΡΑΣΗ	57,93±0,71	16,50±0,84
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΣ 1	55,54±1,66	24,31±0,38
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΣ 2	1,40±0,24	4,60±0,001
ΚΙΝΗΤΟ 4	<DL	50,05±0,48
ΚΙΝΗΤΟ 5	<DL	55,09±2,73

DL(Detection Limit): Όριο Ανίχνευσης

Διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα, τόσο για το αρσενικό όσο και για το ίνδιο, είναι πολύ κάτω από τα όρια TCLP (5000 $\mu\text{g/L}$), γεγονός που προκαλεί ενδιαφέρον, καθώς η απόκλιση από την πρώτη ανάλυσή τους (ICP-MS) είναι τεράστια. Στο διάγραμμα 4 παριστάνονται τα αποτελέσματα σε σχέση με το όριο TCLP.



Διάγραμμα 4: Σύγκριση αποτελεσμάτων με όρια TCLP

Οι τιμές TCLP όπως προκύπτουν από το Διάγραμμα 4 είναι αμελητέες, συγκριτικά με το επιτρεπόμενο όριο (5000 $\mu\text{g/L}$). Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι ναι μεν οι συσκευές αυτές κάτω από εργαστηριακές συνθήκες και αναλύσεις παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού και ινδίου και κάποιες από αυτές χαρακτηρίστηκαν και τοξικές, αλλά σε συνθήκες έκπλυσης σε έναν ΧΥΤΑ, με την βοήθεια του TCLP τεστ, οι συγκεντρώσεις τους στο μέταλλο ίνδιο και στο μεταλλοειδές αρσενικό είναι πολύ χαμηλές. Ακόμα και αν εφαρμοζόταν μια άλλη μέθοδος έκπλυσης, όπως για παράδειγμα η μέθοδος που προτείνεται από την ΕΕ, πάλι τα αποτελέσματα που θα προέκυπταν θα ήταν εντός ορίων. Αυτό συμβαίνει διότι το TCLP σε σχέση με άλλες μεθόδους έκπλυσης είναι από τις πιο επιθετικές μεθόδους, δηλαδή τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα χειρότερα πιθανά.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Από τα αποτελέσματα του TCLP τεστ προέκυψε ότι παρόλο που οι 5 από τις 12 συσκευές παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις στα δύο μέταλλα As και In, σε πραγματικές συνθήκες έκπλυσης δεν προέκυψαν εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό ωστόσο δεν πρέπει να επαναπαύει τις εταιρίες αναστέλλοντας τις προσπάθειες μείωσης των τοξικών μετάλλων στα ηλεκτρονικά απόβλητα, καθώς το TCLP είναι απλά ένα τεστ που προσομοιώνει το σενάριο υγειονομικής ταφής κάτω από εργαστηριακές συνθήκες, αλλά στην πραγματικότητα δεν είναι βέβαιο τι θα συνέβαινε. Όποτε, οι προσπάθειες για «πράσινες» ηλεκτρονικές συσκευές αλλά και για την βέλτιστη ανακύκλωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων πρέπει να αποτελέσουν πρωταρχικό στόχο μελλοντικά.
- Τα LCD πάνελ παρουσίασαν, υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Παρόλο που από το τεστ έκπλυσης TCLP δεν προέκυψαν ανησυχητικά αποτελέσματα, η ανάγκη κατάργησης του αρσενικού στα LCD πάνελ είναι επιτακτική. Το αρσενικό, το οποίο έχει βλαβερές επιπτώσεις και δυσλειτουργίες στους ζωντανούς οργανισμούς είναι ένα στοιχείο που δεν έχει μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά τα ηλεκτρονικά απόβλητα και τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι ελάχιστα.
- Η ανάκτηση του ινδίου, είναι εφικτή και ολοένα αποδοτικότερη. Η ορθή διαχείριση μπορεί να γίνει εξαιρετικά ωφέλιμη και ιδιαίτερα αν δοθεί έμφαση στην εφαρμογή μεθόδων ανακύκλωσης, η οποία καθίσταται ως η μόνη μελλοντικά βιώσιμη λύση, δεδομένου ότι ο άνθρωπος θα συνεχίζει να παράγει ολοένα και περισσότερα απόβλητα ενώ τα αποθέματα ινδίου ολοένα και μειώνονται.

- Διαπιστώθηκε βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ICP-MS ανάλυση ότι το μέγεθος των συσκευών δεν συνάδει απαραίτητα με την τοξικότητά τους. Από τα αποτελέσματα προκύπτουν συσκευές πολύ μικρές, τα κινητά, να εμφανίζουν συγκεντρώσεις αρσενικού αρκετά υψηλότερες από μια μεγαλύτερου όγκου συσκευή. Παράδειγμα το κινητό NOKIA 6120-c είναι εξίσου τοξικό με την τηλεόραση LG. Επομένως, η τοξικότητα δεν έχει σχέση με το μέγεθος. Ακόμη, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι τα μείγματα με το σύνολο όμοιων συσκευών (κινητά, 2 υπολογιστές), αντιπροσωπεύουν περίπου τον μέσο όρο των συγκεντρώσεων της κάθε συσκευής. Η σύγκριση των δειγμάτων των κινητών τηλεφώνων με το συνολικό δείγμα τους, παρείχε σημαντικές πληροφορίες για τη συνολική συμπεριφορά των κινητών και την έκπλυση των τοξικών μετάλλων σε αυτή την περίπτωση.
- Μελετώντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων της κάθε συσκευής, παρατηρήθηκε ότι οι εταιρίες προσπαθούν ολοένα και περισσότερο να εξαλείψουν εντελώς τα τοξικά μέταλλα και στη συγκεκριμένη περίπτωση το αρσενικό. Το λάπτοπ μάρκας ACER και το κινητό IPHONE της APPLE, είναι οι δύο πιο καινούργιες συσκευές που μελετήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα και παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση αρσενικού τόσο στη μια συσκευή όσο και στην άλλη είναι πάρα πολύ χαμηλή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η APPLE πέρυσι έγινε η πρώτη εταιρία στον κόσμο που εξάλειψε εντελώς τα τοξικά PVC και BFR₅ από τα προϊόντα της. Η εξάλειψη του αρσενικού καθώς και όλων των τοξικών ουσιών από τις ηλεκτρονικές συσκευές θα ελαχιστοποιήσει εν γένει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- ❖ Η τεχνολογία κάνει ραγδαία βήματα μέρα με την ημέρα, με αποτέλεσμα να πωλούνται καθημερινά εκατομμύρια νέες ηλεκτρονικές συσκευές. Μια από αυτές τις νέες τεχνολογίες, είναι και οι οθόνες LED (light emitting diode), οι οποίες έχουν ξεκινήσει να αντικαθιστούν τις παλιές LCD οθόνες. Μπορεί για την ώρα να έχουν υψηλό κόστος αλλά αξίζει να αντικατασταθούν οι παλιές, οι οποίες αποδεδειγμένα περιέχουν τοξικά μέταλλα. Οι LED οθόνες έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σχέση με τις LCD οθόνες, δεν περιέχουν καθόλου υδράργυρο όπως οι λάμπες φθορισμού των LCD και το μεγάλο τους κόστος αντισταθμίζεται με την χαμηλή κατανάλωση ενέργειας που έχουν (**Coolweb, 2012**). Θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα και να εξακριβωθούν αυτά τα στοιχεία και αν τελικά είναι λιγότερο τοξικές από τις LCD οθόνες.
- ❖ Λόγω της τοξικότητας και επικινδυνότητας του μεταλλοειδούς αρσενικού προέκυψε η τάση αντικατάστασής του. Το αντιμόνιο (Sb), είναι ένα μέταλλο συγγενικό με το αρσενικό καθώς βρίσκονται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει αρκετές εφαρμογές. Μία από αυτές, είναι η χρήση του ως συντελεστής καθαρισμού και αφαίρεσης μικροσκοπικών φυσαλίδων από το γυαλί κυρίως για τις οθόνες των ηλεκτρονικών συσκευών. Είναι επομένως εύκολο να αντικατασταθεί το αρσενικό με το αντιμόνιο, γιατί εκτός των άλλων είναι επιστημονικά αποδεδειγμένο ότι η τοξικότητα του αντιμονίου είναι πολύ χαμηλότερη από του αρσενικού. Προτείνεται η περαιτέρω μελέτη του Sb στις οθόνες υγρών κρυστάλλων και σε πιο καινούργιες συσκευές (από το 2010 και μετά), ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο έχει εφαρμοστεί η τάση αντικατάστασης του As με Sb.
- ❖ Το ίνδιο είναι ένα στοιχείο που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, ανάλυσης και προτείνεται άμεσα η ανάκτησή του από τις ηλεκτρονικές συσκευές καθώς όπως αναφέρθηκε αναμένεται έως το 2020 να έχουν τελειώσει τα αποθέματά του. Ένα από τα κινητά που εξετάστηκαν στην παρούσα

διπλωματική παρουσίασε υψηλές τιμές ινδίου για το λόγο αυτό προτείνεται διεξοδική μελέτη για την ανάκτηση του σπάνιου αυτού μετάλλου.

- ❖ Το βακτήριο *Herminiimonas arsenicoxydans* όπως αναφέρθηκε τρέφεται με αρσενικό. Για την ακρίβεια, το συγκεκριμένο βακτήριο έλκεται από περιοχές πλούσιες σε αρσενικό το οποίο και μετατρέπει χημικά σε μια μορφή λιγότερο τοξική, όπως ανακάλυψαν γάλλοι ερευνητές. Οι ιδιότητες αυτές του βακτηρίου μπορεί να αποδειχθούν άκρως χρήσιμες στους ειδικούς που αναζητούν τρόπους απαλλαγής των εδαφών και των υδάτων που είναι ιδιαίτερος επιβαρημένα με αρσενικό. Προτείνεται διεξοδική μελέτη του βακτηρίου αυτού καθώς τα ηλεκτρονικά απόβλητα θα μπορούσαν να απαλλαγούν από το αρσενικό.
- ❖ Τέλος, προτείνεται προσπάθεια προσομοίωσης ενός ΧΥΤΑ/ΧΥΤΥ που να μπορεί να περιλαμβάνει τόσο ηλεκτρονικά απόβλητα, αλλά και αστικά απορρίμματα. Έτσι θα διεξαχθούν σημαντικά στοιχεία για την έκλυση των τοξικών μετάλλων και συγκεκριμένα του αρσενικού υπό κανονικές συνθήκες, ώστε να μην βασίζονται τα αποτελέσματα μόνο στο TCLP τεστ, το οποίο απλά προσομοιώνει την κατάσταση σε έναν ΧΥΤΑ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Γιδαράκος Ευάγγελος, «Επικίνδυνα Απόβλητα», Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2006

Ξένη Βιβλιογραφία

- Agilent 7500 series ICP-MS, Hardware Manual
<http://cbams.concordia.ca/instruments/userguides/documents/7500ceICP-%20MShardwaremanualen.pdf>
- AEA Technology (2004), WEEE & Hazardous Waste, A report produced for DEFRA
<http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/producer/electrical/documents/weee-hazwaste.pdf>
- Asante K., Agusa T., Biney C., Agyekum W., Bello M., Otsuka M., Itai T., Takahashi S., Tanabe S., (2012), 'Multi-trace element levels and arsenic speciation in urine of e-waste recycling workers from Agbogbloshie, Accra in Ghana', Science of the Total Environment, 424, 63-73
- Atkarskaya, Bykov, (2003), 'Clarification of glass using arsenic and antimony oxides', Glass Ceramics, 60, 389-391
- Brigden K., Labunska I., Santillo D., Johnston P., (2008), 'Chemical Contamination at E-waste Recycling and Disposal Sites in Accra and Korforidua, Ghana', Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, UK
- Brown R., 'Annual Average U.S Indium Prince 1959-1998', Geological Survey:57-59
- Bruce A. Fowler, C.H Selene, J. Chou, Robert L.Jones, C.J. Chen, (2014), 'Handbook of the Toxicology of Metals (Third Edition)

- Chang T., Huang K., Liu C., Shie R., Chao K., Hsu W., Bao B., (2010), ' Exposure to volatile organic compounds and kidney dysfunction in thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) workers', Journal of Hazardous Materials, 178, 934-940
- Chancerel P., Rotter S., (2009), 'Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment', Waste Management, 29, 2336-2352
- Chien Y., Shih P., (2006), 'Emission of polycycle aromatic hydrocarbons on the combustion of liquid crystal display components' J.Environ. Eng.-ASCE. 132, 1028-1033
- Dimitrakakis E., Janz A., Bilitewski B., Gidarakos E., (2009), 'Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste', Waste Management , 29, 2700-2706
- Dimitrakakis E., Janz A., Bilitewski B., Gidarakos E., (2009), 'Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics', Journal of Hazardous Materials, 161, 913-919
- DTSC, (2004), Department of Toxic Substances Control, 'Determination of regulated elements in seven types of discarded consumer electronic products', Hazardous Material Laboratory, California (2004)
- Ebdon L., Evans E., Fisher A., Hill S., (1998), 'An introduction to Analytical Atomic Spectrometry'
- Fowler B., Maples-Reynolds N., (2015), 'Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), Volume II, 845-853

- Gaidajis G., Angelakoglou K., Aktsoğlu D., (2010) 'E-waste: Environmental Problems and Current Management', Journal of Engineering Science and Technology Review 3 (1) 193-199
- Gartner, (2011), Market Trends: Worldwide, EMS and ODM TV Production
<http://www.gartner.com/id=1760714>
- Gartner, (2013), Market Trends: Worldwide, EMS and ODM TV Production
<http://www.gartner.com/id=2563815>
- Greengard S., (2013), 'Vanishing Electronics', ACM, 56, 20-22
<http://cacm.acm.org/magazines/2013/5/163770-vanishing-electronics/fulltext>
- Hagelucen C., 'Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling. In: Proceedings of the 2006 IEEE Int. Symposium on Electronics and the Environment, 218-223
- Heather H., (2010), 'The boron elements: boron, aluminium, gallium, indium, thallium', New York
- Huisman, J., Magalini F., Kuehr R., (2008) 'Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)', Final Report, United Nations University, Bonn, Germany
- Kolias K., Hahladakis J., Gidarakos E., (2014), 'Assessment of toxic metals in waste personal computers', Waste Management, 34, 1480-1487
- Kotani K., Masunaga S., (2012), 'Environmental impact assessment of chlorine in liquid crystal display glass (LCDG) based on material flow analysis', Journal of Environmental Management, 112, 304-308

- Ladou J., Lovegrove S., (2008), 'Export of electronics equipment waste', *Int. J. Occup. Environ. Health*, 14, 1-10
- Lee Chul- Tae, (2013), 'Production of alumino-borosilicate foamed glass body from waste LCD glass', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1916-1925
- Lee S., Cooper J., (2008) 'Estimating Regional Material Flows for LCDs', *Proceedings of the IEEE International Symposium on Electronics and the Environment ISEE*
- Lim S., Schoenung J., (2010), 'Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays', *Journal of Hazardous Materials*, 177, 251-259
- Lin K.,(2007), 'Use of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass in the production of ceramic tiles', *Journal of Hazardous Materials*, 148, 91-97
- Lin K., Chang W, Chang T., Lee C., Lin C., (2009), 'Recycling thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass produced as glass-ceramics', *Journal of Cleaner Production*, 17,1499-1503
- Lu R., Ma E., Xu Z., (2012), 'Application of pyrolysis process to remove and recover liquid crystal and films from waste liquid crystal display glass', *Journal of Hazardous Materials*, 243, 311-318
- Maragkos K.G., Hahladakis J.N., Gidakos E., (2013), 'Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones', *Waste Management*, 33, 1882-1889
- Meridian S., (2010), *Hazmat Characterisation Supplemental Report*, United States Department of the Interior Bureau of Land Management

http://www.blm.gov/pgdata/etc/medialib/blm/ca/pdf/elcentro/nepa/pyramid.Par.82100.File.dat/ca670_ea0876_appb1.pdf

- Mikolajczak C., (2009), 'Availability of indium and gallium'
- MJC, (2004), Screening Level Human Health and Ecological Risk Assessment for Generic E-waste Processing Facility. MJC & Associates for Environment Canada.
- Oteng-Abasio M., Electronic Waste Management in Ghana- Issues and Practices, Chapter 7
<http://www.intechopen.com/books/sustainable-development-authoritative-and-leading-edge-content-for-environmental-management/electronic-waste-management-in-ghana-issues-and-practices>
- Rahman M.A., Rahman M.M., Naidu R., (2014), 'Wheat and Rice in Disease Prevention and Health'
- Robinson B., (2009), 'E-waste: An assessment of global production and environmental impacts', 408, 183-191
- Ruan J., Yuwen G., Qi Q., 'Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction', The 7th International Conference on Waste Management and Technology
- Rudnai T., Sandor J. , Mihaly K., Matyas B., Judit B., Julia M., Gabriella M., Peter R., (2014), 'International Journal of Hygiene and Environmental Health'

- Salhofer S., Tesar M., (2011), 'Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria', Journal of Hazardous Materials, 186, 1481-1488
- Savvilotidou V., Hahladakis J., Gidakos E., (2014), 'Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs)', Resources, Conservation and Recycling, 92, 108-115
- Sarkar A., 'E-waste in India: environmental health perspective and possible actions', Tackling e-waste towards efficient management techniques 2007
- Schluep M., Hagelueken C., (2009), Recycling: From e-waste to resources, Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies (Nairobi and Bonn, UNEP and STEP)
- Schwartz M., (2002), 'Encyclopedia of materials, parts, and finishes'
- Sinha S., (2007), 'E-waste: an Indian perspective', Tackling e-waste towards efficient management techniques
- Socolof M., Overly J., Geibig J., (2005), 'Environmental life-cycle impacts of CRT and LCD desktop computer displays', Journal of Cleaner Production, 13, 1281-1294
- Statista-The statistics Portal for Market Data, Market Research
<http://www.statista.com/statistics/272595/global-shipments-forecast-for-tablets-laptops-and-desktop-pcs/>
- Stellman J.M., (1998), 'Encyclopedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations', International Labour Office

- STLC and TTLC Regulatory Limits
http://www.torrentlab.com/torrent/resources/resource/STLC_and_TTLC_Limits.pdf
- Tsydenova O., Bengtsson M., (2011), 'Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment', 31, 45-58
- Tylanda C., Sullivan D., Fowler B., (2015), 'Handbook on the Toxicology of Metals, Volume II, 565-579
- Vahter M., Julander A., Lundgren L., Skare L., Palm B., Liden C., (2014), 'Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: An occupational exposure study from Sweden', Environmental International, 243-251
- Wang X., Lu X., Zhang S., (2013), 'Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery', Journal of Hazardous Materials', 342-347
- Widmer R., Oswald-Krapf H., (2005), 'Global perspectives on e-waste', Environmental Impact Assessment Review, 25, 436-458
- Wisconsin residents and electronics recycling, (2012), Results from 2010 and 2011 Wisconsin DNR statewide household surveys
- Zhuang X., He W., Li G., Huang J., Ye Y., (2012), 'Materials Separation from Waste Liquid Crystal Displays Using Compined Physical Methods', Pol. J. Environ. Stud. Vol. 21, No 6, 1921-19

Διαδίκτυο

- Προίτος, 2009, http://proitos.blogspot.gr/2009/12/blog-post_4349.html
- Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης, 2014, www.eoan.gr
- Econews, 2009, <http://www.econews.gr/2009/05/11/e-wastes-eu-ends-africa/>
- Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, 2008, http://library.tee.gr/digital/m2322/m2322_skordilis.pdf
- Σύμπραξη Ανακύκλωσης, 2009, <http://www.recyclingsympraxis.gr/page/technologies/weee>
- Wikipedia, 2000, http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_As.htm
- Wikipedia, 2014, <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%8A%CE%BD%CE%B4%CE%B9%CE%BF>
- Ιατροnet, 2011, <http://www.iatronet.gr/ygeia/perivallon-ygeia/article/16752/kindynos-apo-varea-metalla.html>
- Το Βήμα, 2007, <http://www.tovima.gr/science/article/?aid=181984>
- Capitalinvest, 2011, http://www.capitalinvest.gr/info.php?product_id=256
- MIT, 2014, <http://newsoffice.mit.edu/2013/3-questions-randolph-kirchain-on-the-spread-of-electronic-waste-1217>
- My phone, 2010, <http://www.myphone.gr/forum/showthread.php?t=286793>

- CEM, 2011, <http://cem.com/mars6-technology.html>
- Coolweb, 2012, <http://coolweb.gr/tv-led-vs-lcd-diafores>
- Greenpeace, 2012, <http://www.greenpeace.org/greece/el/Guide-to-Greener-Electronics/18th-Edition/Introduction/>
- Ι.Π.Ε.Τ.-Ε.Κ./Αθήνα, 2010, <http://www.ipet.gr>
- B2Green, 2013, <http://www.b2green.gr/main.php?pID=17&nID=8181&lang=el#>
- IJSEM, 2006, <http://ijs.sgmjournals.org/content/56/8/1765.long>