



ΔΙΕΘΝΕΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ

Σχολή Μηχανικών
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΡΓΩΝ»
(Design and Construction of Civil Engineering Structures)**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
«Η αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες
στον τομέα των κατασκευών»**

Αναγνωστόπουλος Θεοφάνης

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Δρ. Χρυσή Παπαδημητρίου



**Σίνδος
Ιούλιος 2020**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΡΓΩΝ»
(Design and Construction of Civil Engineering Structures)**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
«Η αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από
μυδοκαλλιέργειες στον τομέα των κατασκευών»**

Αναγνωστόπουλος Θεοφάνης

Η τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δρ. Χρυσή Παπαδημητρίου	Δρ. Κωνσταντίνος Αναγνωστόπουλος	Δρ. Σοφία Γαληνού-Μητσούδη
------------------------------------	---	---------------------------------------

**Σίνδος
Ιούλιος 2020**

© ΔΙΠΑΕ, 2020

© ΔΙΠΑΕ, 2020

ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ, Ακαδημαϊκό έτος 2019-2020

Η παρούσα διατριβή, η οποία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Σχεδιασμός και Κατασκευή Τεχνικών Έργων (Σ&ΚΤΕ), καθώς και τα λοιπά αποτελέσματα της αντίστοιχης Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας (ΜΔΕ), αποτελούν συνιδιοκτησία του ΔΙΠΑΕ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης και αναπαραγωγής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο, τον συγγραφέα και το ΔΙΠΑΕ όπου εκπονήθηκε η ΜΔΕ, καθώς και τον επιβλέποντα και την επιτροπή κρίσης.

Εικόνα εξώφυλλου:(Πηγή: <https://reefinnovations.com/>)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα Πινάκων.....	5
Περιεχόμενα Εικόνων	5
Πρόλογος.....	7
Περίληψη	8
Abstract	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	13
2.1. Ιστορική ανασκόπηση της χρήσης των κελυφών στις κατασκευές	14
2.2. Σύγχρονα παραδείγματα εφαρμογής των απορριπτόμενων κελυφών	26
2.2.1. Εδαφοβελτιωτικό	26
2.2.2. Συμπληρώματα διατροφής στον ζωικό πληθυσμό.....	28
2.3. Η διαδικασία της προσρόφησης στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα...	32
2.4. Σύγχρονα παραδείγματα-εφαρμογές	40
2.5. Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....	48
3.1. Συλλογή κελυφών και επεξεργασία.....	48
3.2. Τσιμέντο.....	49
3.3. Φυσικά Αδρανή.....	52
3.4. Μέθοδοι Ανάμειξης και Συμπύκνωσης.....	54
3.4.1. Κελύφη Μυδιών.....	54
3.4.2. Κοινά Αδρανή υλικά.....	55
3.5. Παρασκευή και Έλεγχος Δοκιμίων.....	56

3.5.1. Παρασκευή Δοκιμίων.....	56
3.5.1.1. Διαδικασία Παρασκευής.....	56
3.5.2. Συντήρηση Δοκιμίων.....	60
3.5.3. Θραύση Δοκιμίων.	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	73
6.1. Συμπεράσματα.....	73
6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.	74
Βιβλιογραφία.....	77
Ξενόγλωσση.....	77
Ελληνική.....	81
Ιστοσελίδες.....	82

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.	Τα 10 Κράτη Μέλη της Ε.Ε. με τον μεγαλύτερο πληθυσμό κοτόπουλων το 2016 (Πηγή, Ευρωπαϊκή Επιτροπή / EU Committee 2017/www.researchgate.net/publication/319954461_EU_egg_production_and_trade_2016.....)	30
Πίνακας 2.	Τα 5 Κράτη Μέλη της Ε.Ε. με τον μεγαλύτερο πληθυσμό κοτόπουλων ανά σύστημα εκτροφής το 2016 (Πηγή: MEG 2017).....	31
Πίνακας 3.	Χημική σύνθεση κελυφών οστράκων και συμβατικού CaCO ₃ (Πηγή: http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000014).....	45
Πίνακας 4.	Σύνθεση τύπων τσιμέντων και κελυφών μυδιών.....	51
Πίνακας 5.	Κοκκομετρίες χρησιμοποιηθέντων συνήθων αδρανών.....	52
Πίνακας 6.	Στοιχεία-κωδικοποίηση δοκιμών.....	59
Πίνακας 7.	Στοιχεία ποσοστών σύνθεσης δοκιμών.....	60
Πίνακας 8.	Πορώδες των διαφορετικών μίξεων σκυροδέματος.....	62
Πίνακας 9.	Μείωση των παραμέτρων αντοχής των δοκιμών σκυροδέματος από μύδια.....	65
Πίνακας 10.	Σχετική μείωση των παραμέτρων αντοχής των δοκιμών σκυροδέματος από μύδια.....	67
Πίνακας 11.	Είδη τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1. (πηγή:atmitos.gr/tsimento/).....	71

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.	Χαρακτηριστική κατοικία Erkecuo στο χωριό Χunpu (Σάνπου/Shunpu) της Κίνας.....	16
Εικόνα 2.	Οχυρωματικός πύργος από tabby.....	17
Εικόνα 3.	Ερείπια από καλύβες σκλάβων σε καλλιέργειες σοκολάτας στη νήσο Σαπέλο(Sapelo island).....	18
Εικόνα 4.	Η οικία του Thomas Spalding (Ashantilly House, Sapelo island).....	19
Εικόνα 5.	Κτίριο κατασκευασμένο εν έτη 1885 με την τεχνική Tabby στην παραλία Φερναντίνια/Fernandina της Φλόριντα το οποίο έχει συμπεριληφθεί στην λίστα του Εθνικού Μητρώου Ιστορικών Περιοχών (U.S. National Register of Historic Places) ως ξεχωριστό έργο Βικτωριανής Αρχιτεκτονικής.....	19
Εικόνα 6.	Tabby Manse/κατοικία του Thomas Fuller στο Beauford.....	20
Εικόνα 7.	Κατασκευή τοίχου με την μέθοδο Tabby στην Αγγλικανική Εκκλησία της St Helena Parish Chapel of Ease.....	21
Εικόνα 8.	Ερείπια της Αγγλικανικής Εκκλησίας της St Helena Parish Chapel of Ease με την μέθοδο Tabby.....	21

Εικόνα 9.	Αριστερή εικόνα η μορφή των καλυβιών των δούλων περί τα τέλη του 1800 ενώ στη Δεξιά εικόνα η σημερινή όψη των ίδιων κτιρίων.....	22
Εικόνα 10.	Wimprey No-fines House στο Χαλ της Αγγλίας.....	24
Εικόνα 11.	Πιθανές εφαρμογές για την χρησιμοποίηση απορριπτόμενων κελυφών /(Πηγή: http://www.studiamarina.ac.me/pdf/32/Recent%20trends%20in%20application%20of%20shell%20waste%20from%20mariculture.pdf).....	26
Εικόνα 12.	Συμπληρώματα διατροφής ζώων από κελύφη οστράκων.....	29
Εικόνα 13.	Η δομή του Aquamake System/συστήματος επεξεργασίας λυμάτων και ανακύκλωσης του νερού. (Πηγή: http://www.slqi.net/en-gb/products/aquamakesystem.aspx).....	41
Εικόνα 14.	Ο μη κερδοσκοπικός συνεταιρισμός για την διασφάλιση των στρειδιών του κόλπου Chesapeake και των ακτών της Virginia (Πηγή: https://oysterrecovery.org/).....	45
Εικόνα 15.	Κατασκευή τεχνητών υφάλων με χρήση blocks από κελύφη μυδιών και τσιμέντου. (Πηγή: https://reefinnovations.com/).....	46
Εικόνα 16.	Χρησιμοποιηθέντα κελύφη μυδιών.....	48
Εικόνα 17.	Διαδικασία ξήρανσης χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.....	48
Εικόνα 18.	Διαδικασία κονιορτοποίησης ξηραμένων χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.....	49
Εικόνα 19.	Ονοματολογία τσιμέντου κατά ΕΛΟΤ EN 197-1.....	50
Εικόνα 20.	Χρησιμοποιηθείσες ποιότητες τσιμέντου.....	50
Εικόνα 21.	Η διαστρωμάτωση στα κελύφη των μυδιών.....	51
Εικόνα 22.	Χρησιμοποιηθέντα αδρανή στο εργαστήριο.....	52
Εικόνα 23.	Στήλη κοκκομετρίας για την κλασμάτωση μεγεθών των κονιορτοποιημένων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.....	53
Εικόνα 24.	Παρασκευή κλασμάτων κοσκίνου κονιορτοποιημένων χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.....	53
Εικόνα 25.	Προετοιμασία μητρών δοκιμών στο εργαστήριο.....	57
Εικόνα 26.	Διαδικασία παραγωγής των συμβατικών (S1, S2 κ.λ.π) αλλά και των πειραματικών (M1, M2 κ.λ.π) δοκιμών στο εργαστήριο.....	58
Εικόνα 27.	Αποθήκευση και συντήρηση των συμβατικών (S1, S2 κ.λ.π) αλλά και των πειραματικών (M1, M2 κ.λ.π) δοκιμών στο εργαστήριο.....	59
Εικόνα 28.	Πρέσα θραύσης δοκιμών στο χώρο του εργαστηρίου.....	61
Εικόνα 29.	Γράφημα θλιπτικής αντοχής (MPa) των δοκιμών.....	64
Εικόνα 30.	Γράφημα μέτρου ελαστικότητας (GPa) των δοκιμών.....	64
Εικόνα 31.	Μορφές διάβρωσης σκυροδέματος σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό.....	76

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ΜΔΕ, με τίτλο «Η αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες στον τομέα των κατασκευών», εκπονήθηκε, ως μέρος του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Σχεδιασμός και Κατασκευή Τεχνικών Έργων» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Διεθνούς Πανεπιστημίου Ελλάδος.

Το θέμα της συγκεκριμένης ΜΔΕ αποτέλεσε μια πρόταση-προτροπή της καθηγήτριας Δρ. Χρυσή Παπαδημητρίου. Η χρόνια ενασχόληση της Δρ. Παπαδημητρίου ,με θέματα μυδοκαλλιεργειών αλλά και την διαχείριση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες, με την αμέριστη συνεισφορά της Δρ. Σοφία Γαληνού-Μητσούδη Διευθύντριας του Μεταπτυχιακού Προγράμματος, αποτέλεσαν εγγύηση για την ορθή ανάπτυξη του θέματος της ΜΔΕ. Βέβαια προκειμένου η ΜΔΕ να οδηγηθεί σε ένα συγκριτικό αποτέλεσμα ήταν απαραίτητη η πραγματοποίηση εργαστηριακών μετρήσεων και πειραμάτων. Κάτι τέτοιο θα ήταν ανέφικτο χωρίς την πολύτιμη συνεισφορά του Δρ. Κωνσταντίνου Αναγνωστόπουλου καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Για διάστημα πέραν των δυο μηνών (Νοέμβριος 2019 έως Ιανουάριος 2020) παρουσίας στο εργαστήριο εδαφομηχανικής του Διεθνούς Πανεπιστημίου Ελλάδος στην Σίνδο οι Δρ. Παπαδημητρίου και Αναγνωστόπουλος αποτέλεσαν αρωγούς τόσο στις εργασίες προετοιμασίας όσο και στα πειράματα που ακολούθησαν. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ευχαριστήσουμε και το αποκελυφωτήριο μυδιών «Τσιάρας Σπύρος & Αλέξανδρος» που βρίσκεται στην περιοχή της Χαλάστρας Θεσσαλονίκης για την χορήγηση των απαραίτητων κελυφών μυδιών.

Θέλω, τέλος, να ευχαριστήσω την σύζυγο μου, χωρίς την υποστήριξη της οποίας δεν θα ήμουν σε θέση να ολοκληρώσω αυτή τη στιγμή το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μυδοκαλλιέργεια είναι ένας σημαντικός κλάδος της Ελληνικής αγροτικής οικονομίας με ετήσια παραγωγή περί τους 20000 τόνους (Eurostat 2017). Η πλειοψηφία των δραστηριοτήτων του τομέα σε ποσοστό περί το 80% δραστηριοποιούνται στην Κεντρική Μακεδονία και συγκεκριμένα στον Θερμαϊκό κόλπο στο Βορειοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος. Στην εν λόγω περιοχή, μικρής κλίμακας τοπικές βιοτεχνίες επεξεργάζονται περί τους 12 τόνους μυδιών σε ημερήσια βάση παράγοντας φρέσκα μύδια (απειλαγμένα από τα κελύφη) τα οποία εν συνεχεία διοχετεύουν στην τοπική αγορά. Επί του παρόντος δεν υπάρχει νομικό πλαίσιο για την απόρριψη ή αξιοποίηση- διαχείριση των απορριπτόμενων κελυφών μυδιών. Με την παρούσα ΜΔΕ διερευνάται η δυνατότητα πρόσμιξης των απορριπτόμενων κελυφών ως αδρανή κατά την παραγωγή σκυροδέματος. Για τον σκοπό αυτό αφού προχωρήσαμε σε ξήρανση των απορριπτόμενων κελυφών προχωρήσαμε στην συνέχεια σε παρασκευή ποικίλων κλασμάτων από αυτά μετά από την κονιορτοποίηση τους.

Μετά την ανάμειξη διαφορετικών αναλογιών και κοκκομετριών κελυφών με διαφορετικούς τύπους τσιμέντου (CEM I 52.5N, CEM IV/B (P-W) 32.5N and CEM II/A-M (W-L) 42.5R) προέκυψαν δοκίμια σκυροδέματος. Τα παραγόμενα δοκίμια αφού συντηρήθηκαν για διάστημα 28 ημερών ακολούθως υποβλήθηκαν σε πρότυπες δοκιμές αντοχής στο εργαστήριο τα αποτελέσματα των οποίων ετέθησαν σε σύγκριση με τον έλεγχο των ίδιων παραμέτρων αντοχής σε δοκίμια που παρήχθησαν με συμβατικά αδρανή και συντηρήθηκαν για το ίδιο χρονικό διάστημα των 28 ημερών. Τα απορριπτόμενα κελύφη χάρη στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του ασβεστίου παρουσίασαν φυσικοχημικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του ασβεστόλιθου γεγονός που τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά. Εντούτοις, οι διεργασίες ξήρανσης και σύνθλιψης των απορριπτόμενων κελυφών χρήζουν βελτίωσης προκειμένου να είναι δυνατή η παρασκευή ενός ποιοτικά αναβαθμισμένου υλικού προς χρήση. Ως συμπέρασμα από την συγκεκριμένη πειραματική εργασία μπορούμε να πούμε πως η επιλογή αδρανών μυδιών πολύ καλής κοκκομετρίας σε συνδυασμό με συγκεκριμένο τύπο σύνθετου τσιμέντου συνηγορούν στην παρασκευή ενός σκυροδέματος με αντοχές συγκρινόμενες με αυτές ενός σκυροδέματος αναφοράς αλλά η χρήση του επί του παρόντος θα πρέπει να περιοριστεί σε μη κατασκευαστικούς σκοπούς.

Λέξεις Κλειδιά:

Οξείδιο του ασβεστίου· τσιμέντο· σκυρόδεμα· απορριπτόμενα κελύφη οστράκων.

ABSTRACT

Mussel culture is very important sector of the Greek agricultural economy with an annual production of ~20000t (2017, Eurostat). The majority of mussel culture activities (80%) take place in the area of Central Macedonia, Thermaikos Gulf NW Aegean Sea. In the area, local small scale industries process 12t mussels/day and produce unvalved fresh mussels which forward to the market. Currently there is no legislation concerning the disposal of the mussel shells. In the present project the feasibility of using shells as aggregates in the production of concrete was investigated. In the present project the waste mussel shells were dried and crushed into different aggregates ranging from coarse particulates to powder.

Specimens were prepared by using various types of cements (CEM I 52.5N, CEM IV/B (P-W) 32.5N and CEM II/A-M (W-L) 42.5R) and shells of different size. Their 28-day compressive strength and elastic modulus was evaluated and compared with the one of specimens made with compatible calcareous sand or gravel. Waste mussel shells material showed characteristics, similar to limestone, that enable them to be an inert material due to the high calcium oxide content. However, proper treatment such as heating at high temperature and crushing to achieve appropriate fineness are desirable for a better quality material. It was shown that waste mussel shells could be utilized as a partial aggregate for adequate workability and strength of concrete for non-structural purposes.

Keywords

calcium oxides`cement`concrete`waste mussel shells

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση και η αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από όστρακα αποτελούν αντικείμενο τριβής από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα. Από τα αρχαιολογικά ευρήματα προκύπτει πως από την αρχαιότητα οι διάφοροι λαοί διέθεταν μία βαθύτατη εκτίμηση προς το συγκεκριμένο υλικό. Απόδειξη αποτελούν τα ευρήματα αργυροχρυσοχοΐας, οικοδομικής (κατοικίες, εκκλησίες, κάστρα και εργατικές κατοικίες) και έργων οδοποιΐας (Stone, 1894). Τα έργα αυτά σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν από ανθρώπους οι οποίοι δεν διέθεταν τα σύγχρονα τεχνολογικά μέσα, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τις γνώσεις τους και την κατανόησή τους πάνω στον τρόπο συμπεριφοράς των υλικών. Τα αποτελέσματα της εργασίας τους βρίσκουν εφαρμογή και στη σημερινή εποχή, με πολλές περιοχές και χώρες να υιοθετούν την χρήση των απορριπτόμενων κελυφών σε διαδικασίες διαχείρισης ομβρίων υδάτων, αποβλήτων και καθαρισμού των υδάτων (<https://www.ecoeiwa.co.jp/aqwamake-product-english>). Οι τομείς της γεωργίας και της κτηνοτροφίας αποδείχθηκαν πεδίο δόξης λαμπρόν μιας και τα απορριπτόμενα όστρακα χρησιμοποιούνται κατά κόρον τόσο ως εδαφοβελτιωτικό όσο και ως συμπλήρωμα διατροφής του ζωικού πληθυσμού.

Το γεγονός της συνεχούς αυξανόμενης παραγωγής αποβλήτων από όστρακα έχει οδηγήσει στην διερεύνηση τομεών όπου ενδεχομένως θα μπορούσε να απορροφηθεί και να αξιοποιηθεί μεγάλο ποσοστό από τα συγκεκριμένα υποπροϊόντα. Ο τομέας της κατασκευής λόγω των μεγάλων αναγκών σε πρώτες ύλες φαντάζει ως η ιδεατή λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης των απορριπτόμενων κελυφών οστράκων. Η διάσωση απομεινάρων ή ακόμα και ολόκληρων κτιρίων κατασκευασθέντων από εκατονταετίας με χρήση τεχνικών βασιζόμενων στα κελύφη οστράκων αποτελεί ένα πρώτο θετικό δείγμα (Morris, 2005). Βέβαια τα τελευταία εκατό χρόνια οι ανάγκες του ανθρώπου έχουν πολλαπλασιαστεί και έχουν εξατομικευτεί. Από την άλλη η τεχνολογία έχει κάνει τεράστια βήματα προόδου, αλλά συνήθως αυτά ακολουθούν τις πρόσκαιρες ανάγκες της εποχής.

Για όσο καιρό η διαχείριση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες επιτελούνταν “στην καλύτερη περίπτωση” με την τεχνική της υγειονομικής ταφής, αλλά δυστυχώς και με την άναρχη απόθεση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν υπήρχε λόγος ανακίνησης του θέματος. Με την υιοθέτηση σχεδίων όπως αυτό της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Ευρώπη, 2015) για την μετάβαση στην κυκλική οικονομία η ανακύκλωση πλέον αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Για τον λόγο αυτό τα τελευταία τριάντα χρόνια πραγματοποιήθηκαν κάποιες μελέτες και έρευνες αποσκοπώντας στην διερεύνηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης των απορριπτόμενων κελυφών μυδοκαλλιεργειών στον κατασκευαστικό τομέα.

Με την παρούσα πειραματική εργασία ερευνούμε την πιθανότητα χρησιμοποίησης διαφόρων κοκκομετριών από μύδια ως αδρανή κατά την διαδικασία παραγωγής δοκιμίων σκυροδέματος. Αυτό επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό και σύγκριση των παραγόντων αντοχής των δοκιμίων από μύδια συγκρινόμενα προς τα δοκίμια συμβατικών αδρανών.

Στόχος των παραπάνω υπολογισμών, είναι στο τέλος της εργασίας να απαντηθούν τα ακόλουθα ερευνητικά ερωτήματα:

- Είναι εφικτή η παρασκευή δοκιμίων σκυροδέματος με την χρήση αδρανών από κελύφη μυδιών;
- Ποια είναι η συσχέτιση μεταξύ τύπου χρησιμοποιούμενου τσιμέντου και αδρανών;
- Υπάρχει κάποια σύγκλιση επί των αποτελεσμάτων (τιμών αντοχών) των παραγόμενων δοκιμίων;
- Ποιος συνδυασμός τύπου τσιμέντου κοκκομετρίας αδρανών μυδιών έχει την βέλτιστη απόδοση βάση των τιμών των παραγόντων αντοχής;
- Με ποιους τρόπους μπορεί να βελτιωθεί το σύστημα, προκειμένου να συγκλίνουν ακόμη περισσότερο οι τιμές των παραγόντων αντοχής των πειραματικών δοκιμίων (αδρανή από μύδια) στις αντίστοιχες των συμβατικών;
- Μπορεί να υιοθετηθεί η χρήση κοκκομετριών αδρανών από κελύφη οστράκων για κατασκευαστικούς σκοπούς;

Για την επίτευξη των στόχων της εργασίας, ακολουθήθηκε η εξής συγγραφική δομή:

- Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια εισαγωγή στο πρόβλημα της διαχείρισης και αξιοποίησης των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες.
- Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται η βιβλιογραφική ανασκόπηση της αξιοποίησης των κελυφών οστράκων στο πέρας του χρόνου. Για τους σκοπούς της ανασκόπησης

χρησιμοποιούνται επιστημονικά άρθρα, έγκυρα επιστημονικά περιοδικά καθώς και υλικό από διαδικτυακές πηγές οι οποίες και παρατίθενται στο τέλος της εργασίας.

- Στο Κεφάλαιο 3 παρατίθενται οι μέθοδοι και τα υλικά που εφαρμόστηκαν κατά την διαδικασία παρασκευής των υπο μελέτη δοκιμίων.
- Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών.
- Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η συζήτηση και ο σχολιασμός επί των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.
- Στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται μια σύντομη ανασκόπηση των ευρημάτων, καθώς επίσης και μία σειρά προτάσεων βελτίωσης των διαδικασιών αλλά και στόχευσης μελλοντικών μελετών και ερευνών.
- Τέλος ακολουθούν η βιβλιογραφία, η οποία διαθέτει το σύνολο των βιβλιογραφικών αναφορών και πηγών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της συγγραφής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στις μέρες μας η εκτροφή οστρακοειδών αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέρος από τις υδατοκαλλιέργειες με ποσοστό που αγγίζει το 23% και με σαφώς αυξητικές τάσεις. Οι αυξητικές τάσεις είναι βέβαιες λόγω της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης η οποία επί της παρούσης δεν δύναται να καλυφθεί πλήρως. Τα οστρακοειδή ως πηγή διατροφής είναι ένα ιδιαίτερα θρεπτικό προϊόν, με σχετικά χαμηλή τιμή και με μεγάλη αποδοχή σε όλο το φάσμα των ηλικιών (ιδιαίτερα αγαπητό στους νέους). Παράλληλα τα χαμηλά απαιτούμενα κεφάλαια της επένδυσης αλλά κυρίως τα χαμηλά λειτουργικά κόστη σε συνάρτηση με την εύκολη συντήρηση των εγκαταστάσεων καθιστούν τον κλάδο της παραγωγής και εμπορίας οστράκων ευκαιρία σε παγκόσμια κλίμακα. (Jovicetal., 2019).

Εντούτοις η ιδιαίτερη δομή των οστράκων βάση της οποίας το 75% αποτελεί μη βρώσιμο τμήμα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τεράστιων ποσοτήτων υποπροϊόντων (κελύφη) (Yaoetal., 2014).

Τα παραγόμενα βιολογικά αυτά απόβλητα δημιουργούν οσμές και προάγουν την ανάπτυξη μικροβίων και εκπέμπουν CO₂, σε μικρότερο βαθμό, καθώς βιο-αποικοδομούνται και οδηγούν σε μόλυνση του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό τις τελευταίες δεκαετίες πραγματοποιούνται έρευνες με σκοπό την αξιοποίηση και ανακύκλωση των απορριπτόμενων κελυφών των οστράκων. Η σημερινή κατασκευαστική βιομηχανία επικεντρώνεται κυρίως στη μείωση της συσσώρευσης αποβλήτων με την αποτελεσματική αξιοποίηση των αποβλήτων και των παραπροϊόντων στην παραγωγή οικοδομικών υλικών με σκοπό την κατασκευή κτιριακών μονάδων υψηλής αξίας.

Η λύση της χρησιμοποίησης των κελυφών των μυδιών ως υποκατάστατο των φυσικών αδρανών στην παρασκευή σκυροδέματος προσφέρει μείωση των αποθεμάτων των συγκεκριμένων βιολογικών αποβλήτων. Παράλληλα το γεγονός της υποκατάστασης φυσικών πόρων από τα συγκεκριμένα βιολογικά απόβλητα οδηγεί σε διατήρηση του φυσικού περιβάλλοντος και την παραγωγή ενός “πράσινου σκυροδέματος” υιοθετώντας τη λογική της κυκλικής οικονομίας.

Η πολύ μεγάλη περιεκτικότητα των κελυφών των μυδιών σε CaCO₃ σε ποσοστό που αγγίζει το 95,0%-99,3% τα καθιστά μια πολύ σημαντική εναλλακτική πηγή υποκατάστασης του φυσικού ασβεστόλιθου κατά την παρασκευή του σκυροδέματος (Hamesteretal.,2012). Σειρά ερευνών απέδειξε πως όταν θραυστά χονδρόκοκκα κελύφη μυδιών χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο φυσικών αδρανών ανάλογης κοκκομετρίας σε ποσοστό έως το 50% του βάρους τους οδηγούν στην παρασκευή σκυροδέματος αποδεκτού βάρους και αντοχής

(αγγίζει το 50% της αντοχής συμβατικού σκυροδέματος). Στην περίπτωση κατά την οποία πρόκειται να υποκατασταθούν λεπτόκοκκα αδρανή από αντίστοιχα μυδιών σε ποσοστό έως 20% του βάρους τους έχουμε διατήρηση της αντοχής του σκυροδέματος στην τιμή του συμβατικά παρασκευασμένου βελτιώνοντας και την πλαστιμότητα του μίγματος (Moetal., 2018;Yangetal.,2005,2010).

2.1. Ιστορική ανασκόπηση της χρήσης των κελυφών στις κατασκευές

Κατά την προϊστορική εποχή της πέτρας εμφανίστηκαν τα όστρακα ως μέσο συναλλαγής παρόμοιο με τα νομίσματα τόσο σε χώρες της Αφρική όσο και στην Κίνα. Στις χώρες της Αφρικής όπου η θεώρηση για το υπερφυσικό ήταν περισσότερο έκδηλη, τα όστρακα χρησιμοποιούνταν τόσο ως φυλακτά όσο και για την παρασκευή σκευασμάτων (βασιζόμενων στην πούδρα τους) με σκοπό την διασφάλιση της καλής υγείας και την μακροημέρευση. Τα αρχαιότερα κοσμήματα παγκοσμίως κατασκευασμένα από κελύφη θαλάσσιων σαλιγκαριών βρέθηκαν στο Ισραήλ (Balter,2006;Vanhaerenyetal.,2006). Παραταύτα μέχρι και πρόσφατα σε χώρες όπως η Αίγυπτος οι άνθρωποι φορούν φυλακτά αποτελούμενα από συμπλέγματα διαφόρων ειδών όστρακων και ασημιού ή χρυσού με την ελπίδα για εξευμένιση του Θείου και την διατήρηση της υγείας τους. Διαχρονικά διάφορα είδη θαλάσσιων οστράκων χρησιμοποιήθηκαν από το ανθρώπινο είδος ,και σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ακόμα από ιθαγενείς, για την κατασκευή εργαλείων κοπής, διαμόρφωσης, εκσκαφής, κατασκευής όπλων και μαγειρικών σκευών (Morris, 2017).

Χρήση του tabby σε οικοδομικά έργα

Η προκύπτουσα άσβεστος από την καύση στρειδιών χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον σε μείγματα κονιάματος τα γνωστά και ως tabby κατά την διάρκεια του μεσαίωνα με καταγωγή τα παράλια της Βόρειας Αφρικής και αυτά της Νότιας Ισπανίας (Morris, 2005). Η κατασκευή του tabby στηρίζεται στην ανάμειξη ίσων μερών ασβεστόλιθου, νερού, άμμου, κελυφών από στρείδια και στάχτης. Η παρουσία της στάχτης προκύπτει ως παραπροϊόν της καύσης κατά την διαδικασία παραγωγής της ασβέστου, αλλά η παρουσία της επιδρά θετικά στην σκλήρυνση του τελικού μίγματος. Το Tabby μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως έγχυτο σε καλούπια, τοίχους, δάπεδα, στέγες και άλλα κατασκευαστικά στοιχεία. Όταν στεγνώσει μετατρέπεται σε ένα γκρι-λευκό υλικό ιδιαίτερα ανθεκτικό. Προκειμένου να διασφαλιστεί η αντοχή του δεχόταν τελική επικάλυψη από στόκο μόνο στην εξωτερική του πλευρά με σκοπό την

προστασία από τα βρόχινα νερά. Τα φυτά φυτεύονταν σε απόσταση από το tabby, προκειμένου να μην διεισδύσουν οι ρίζες τους εντός της κατασκευής και την φθείρουν. (Morris, 2005).

Τα γνωστότερα ίσως μνημεία κατασκευής της μεθόδου tabby αποτέλεσαν τα Βρετανικά κάστρα κατά τον 11^ο αιώνα. Στο Ντόρσετ της Βρετανίας βρέθηκαν τα ερείπια του Wareham Castle. Στην ανασκαφή που πραγματοποιήθηκε κατά την δεκαετία του 1950 προέκυψαν ασφαλή ευρήματα που πιστοποιούν την ευρεία χρήση του κονιάματος tabby για την σύνδεση των ογκόλιθων και την ολοκλήρωση της κατασκευής (Yoon, 2004).

Ο όρος tabby είναι ο χρησιμοποιούμενος στην Βρετανία. Ανά γεωγραφική περιοχή εφαρμογής του συγκεκριμένου κονιάματος υπήρχε αντίστοιχη ονομασία. Στην Ισπανία ονομαζόταν *tarja*, στις Μουσουλμανικές Χώρες *tabya* και στην Γαλλία *rise* (Morris, 2005). Η συγκεκριμένη τεχνική οικοδόμησης γνώρισε ακμή κυρίως σε περιοχές που εξυπηρετούσαν στρατιωτικούς σκοπούς σε πολλά μουσουλμανικά εδάφη κατά τον 13^ο αιώνα. Ακολούθησε εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής σε περιοχές που αποτελούσαν μουσουλμανικές κτήσεις όπως οι πόλεις Κόρδοβα και Σεβίλλη στα νότια παράλια της Ισπανίας (γειτονικά με Μαρόκο και Γιβραλτάρ) κατά τον 15^ο αιώνα (Deagan, 2002).

Αυτή την τεχνογνωσία υιοθέτησαν στην οικοδόμηση κτιρίων και άλλες χώρες όπως η Κίνα. Συγκεκριμένα στα Νότια της Κίνας βρίσκεται το χωριό Χunpu (Σάνπου/Shunpu) το οποίο βρίσκεται 16χλμ. από την πόλη Κουαντζού/Quanzhou, που βρίσκεται στις όχθες του ποταμού JinJang. Το λιμάνι του χωριού το οποίο σήμερα είναι το μεγαλύτερο λιμάνι στην Ανατολή είχε ακριβώς την ίδια δυναμική και κατά την εποχή του δρόμου του μεταξιού. Πολλά σπίτια Erkesuo στο χωριό αυτό είναι φτιαγμένα με όστρακα (Εικόνα 1). Τα όστρακα αυτά ήρθαν από την Αφρική (αποδεικνύεται και από το μέγεθός τους το οποίο είναι 3-5 φορές μεγαλύτερο από τα τοπικά όστρακα) κατά την περίοδο που άκμασαν οι εμπορικές συναλλαγές που είχαν αποκτήσει οι Κινέζοι με τους Άραβες της Αφρικής. Όταν έφευγαν τα καράβια με μετάξι, πορσελάνη και τσάι για Αφρική στο γυρισμό φόρτωναν ελεφαντόδοντο και ταρταρούγα και για να δημιουργήσουν ισορροπία στο φορτίο έβαζαν και όστρακα στα αμπάρια, τα οποία άφηναν μετά στην ακτή του χωριού. (WOXinfo, 2009). Μετά τον Σινο-Ιαπωνικό πόλεμο και την καταστροφή των σπιτιών χρησιμοποιήθηκαν τα όστρακα ως οικοδομικό υλικό. Η κατασκευή των συγκεκριμένων κτισμάτων χρονολογείται κατά την διάρκεια της δυναστείας των Qing (1644-1911). Τα όστρακα μάλιστα αποδείχτηκε ότι αντέχουν 10 φορές περισσότερο στη διάβρωση από τη θάλασσα από ότι τα κεραμίδια και ακόμα στέκονται όρθια.



Εικόνα 1. Χαρακτηριστική κατοικία Erkeciao στο χωριό Χυηρυ (Σάνπου/Shunpu) της Κίνας.
(Πηγή: <http://www.appletravel.cn/holidays/attractions.php?id=354>)

Με την έναρξη της δημιουργίας των Βρετανικών και Ισπανικών αποικιών στην Αμερική βρήκε άμεση εφαρμογή στην οικοδόμηση η τέχνη του σκυροδέματος με όστρακα. Η Νότια Καρολίνα και η Τζιόρτζια ανακαλύφθηκαν από Βρετανούς περί το 1700μ.χ. ενώ η Φλόριντα κατά την διάρκεια του 16^{ου} αιώνα από Ισπανούς (Adams, 2007).

Το νησί του Άγιου Αυγουστίνου (St. Augustine) αποτέλεσε το πρώτο δείγμα κατασκευής κτισμάτων στην Αμερική με την τεχνική του tabby. Οι Ισπανοί έφθασαν στον Άγιο Αυγουστίνο το 1565 και η πρώτη τεκμηριωμένη αναφορά για κατασκευές με tabby χρονολογείται στο 1580. Στην πραγματικότητα, η λέξη "tabby" μπορεί να προέρχεται από την ισπανική λέξη *tarja*, που σημαίνει "τοίχος λάσπης". Η κατάκτηση της περιοχής από τους Βρετανούς το 1764 προκάλεσε την καταστροφή των περισσότερων κτισμάτων, επομένως υπάρχουν λίγα απομεινάρια σήμερα. (GritznerJanet Bigbee article, 1978)

Η υιοθέτηση του tabby στις Βρετανικές κτήσεις της Γεωργίας (Georgia) της Νότιας Καρολίνας (North Carolina) πιστώνεται στον Βρετανό αξιωματούχο της Νότιας Καρολίνας James Oglethorpe στις αρχές του 1700. Η σκέψη του αξιωματούχου ήταν να χρησιμοποιηθεί το συγκεκριμένο υλικό για την κατασκευή οχυρωματικών έργων προκειμένου να αντιμετωπιστεί ο κίνδυνος της Ισπανικής εισβολής (Εικόνα 2). Η ίδια τεχνική ακολουθήθηκε και στην ανοικοδόμηση κατοικιών για τους έποικους αλλά και τους δούλους των φυτειών.

Μετά την επίτευξη εκχειρίδας με την συνθήκη του Aix-la-Charpelle το 1748 εξέλειψε ο φόβος της εισβολής των Ισπανών. Ως εκ τούτου περιορίστηκε στο ελάχιστο η χρήση της μεθόδου του tabby.



Εικόνα 2. Οχυρωματικός πύργος από tabby.

(Πηγή: <https://www.georgiaencyclopedia.org/articles/history-archaeology/tabby>)

Μετά από 90 έτη περίπου εμφανίστηκε ένας άλλος υποστηρικτής της συγκεκριμένης τεχνικής οικοδόμησης ο Thomas Spalding. Αυτός ήταν ένας ιδιαίτερα διακεκριμένος ακτήμονας ο οποίος και αγόρασε το νησί Σαπέλο (Sapelo island) όπου και ανέπτυξε φυτείες σοκολάτας. Οι ανάγκες για στέγαση τόσο των σκλάβων των φυτειών όσο και της οικογένειας των Spalding καλύφθηκαν αποκλειστικά από κτίρια κατασκευασμένα από tabby (Εικόνα 3). Η ιδιαίτερη εκτίμηση που είχε ο Spalding για το tabby τον οδήγησε στην συγγραφή κειμένων όπου περιγράφει αναλυτικά τις μεθόδους κατασκευής του tabby και οι οποίες δημοσιεύτηκαν σε τύπο και περιοδικά της περιοχής.



Εικόνα 3. Ερείπια από καλύβες σκλάβων σε καλλιέργειες σοκολάτας στη νήσο Σαπέλο
(Πηγή: <https://vanishingcoastalgeorgia.com/2013/04/16/ruins-of-chocolate-plantation-sapelo-island/>)



Εικόνα 4. Η οικία του Thomas Spalding (Ashantilly House, Sapelo island)
(Πηγή: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ashantilly>)

Η πόλη Beaufort της Νότια Καρολίνας η οποία αποτέλεσε Βρετανική αποικία κατασκευάστηκε εξολοκλήρου με την τεχνική tabby. Τα κτίρια ως επί το πλείστον είχαν απλοϊκή μορφή και προορίζονταν για την στέγαση των εποίκων και των δούλων που απασχολούνταν στις φυτείες, ενώ δεν έλειψαν και μεγαλοπρεπή κτίρια. Αντίστοιχα στην πολιτεία της Φλόριντα που αποτέλεσε Ισπανική αποικία είχαμε εξάπλωση της τεχνικής tabby στα κατασκευασμένα κτίρια για την στέγαση κυρίως των δούλων των φυτειών.

Αρκετές κατασκευές ιδιαίτερης αρχιτεκτονικής με την τεχνική tabby διασώζονται μέχρι και σήμερα 150 χρόνια αποδεικνύοντας το ανθεκτικό της εν λόγω κατασκευής (Εικόνες 4&5).



Εικόνα 5. Κτίριο κατασκευασμένο εν έτη 1885 με τεχνική Tabby στην παραλία Φερναντίνα της Φλόριντα
(Πηγή: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tabby_House_\(Fernandina_Beach,_Florida\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Tabby_House_(Fernandina_Beach,_Florida)))

Το Tabby Manse κατασκευάστηκε εν έτη 1788 για τον εξέχοντα γαιοκτήμονα της περιοχής Thomas Fuller (Εικόνα 6). Η κατασκευή των εξωτερικών τοίχων του κτιρίου έγινε με την τεχνική tabby και η εξωτερική επικάλυψη πραγματοποιήθηκε με σοββά προκειμένου να έχει αντοχή έναντι διάβρωσης από το υγρό στοιχείο. Και αυτό το κτίριο έχει συμπεριληφθεί στην λίστα του Εθνικού Μητρώου Ιστορικών Περιοχών (U.S. National Register of HistoricPlaces) το 1971 ως ξεχωριστό έργο Αρχιτεκτονικής. (<https://en.wikipedia.org/wiki/TabbyManse>)



Εικόνα 6. Tabby Manse/κατοικία του Thomas Fuller στο Beauford
(Πηγή:<https://discoversouthcarolina.com/articles/tabby-architecture-known-as-coastal-concrete-still-stands-strong-after-300-years>)

Η Αγγλικανική Εκκλησία της Parish Chapel of Ease που βρίσκεται στο νησί της Αγ. Ελένης της Νότιας Καρολίνας, κατασκευάστηκε εν έτη 1740 με σκοπό την κάλυψη των λατρευτικών αναγκών των κατοίκων της περιοχής (Εικόνες 7&8). Αφού επέζησε από τον εμφύλιο Αμερικανικό πόλεμο και την πυρκαγιά που ξέσπασε εν έτη 1886 αποδεικνύει την αντοχή του tabby. (<https://southcarolinalowcountry.com/st-helenas-lands-end-road/>)

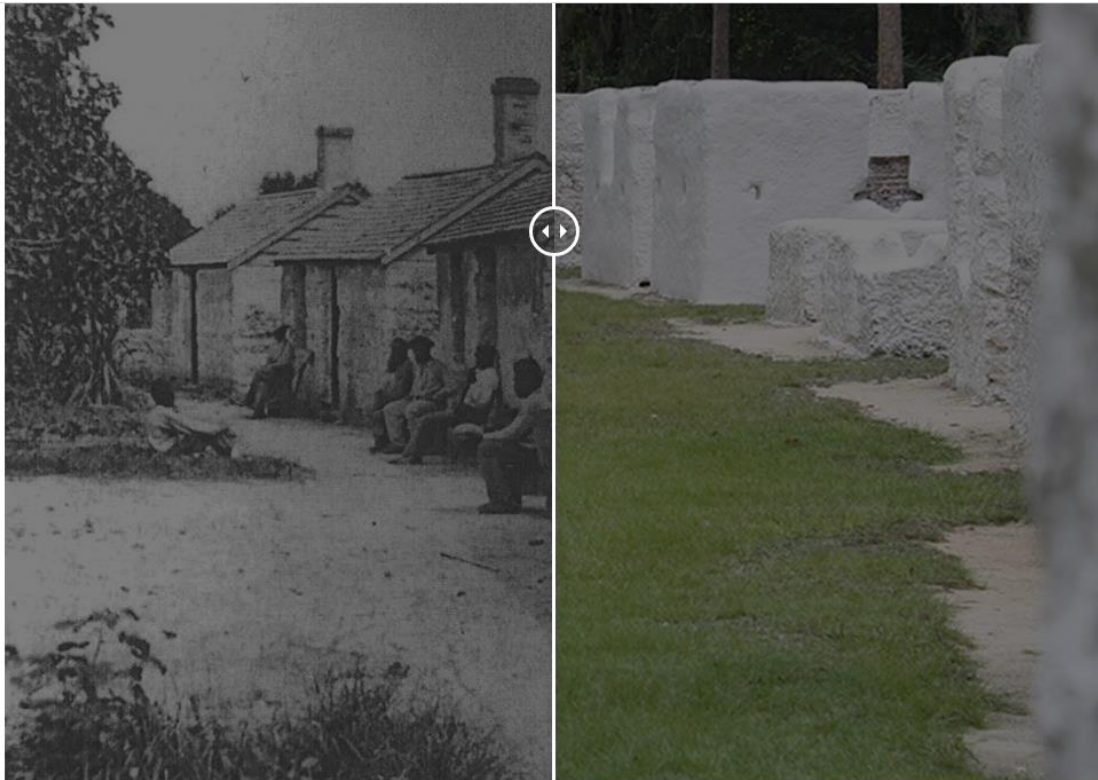


Εικόνα 7. Κατασκευή τοίχου με την μέθοδο Tabby στην Αγγλικανική Εκκλησία της St Helena Parish Chapel of Ease (Πηγή: <https://southcarolinalowcountry.com/st-helenas-lands-end-road/>)



Εικόνα 8. Ερείπια της Αγγλικανικής Εκκλησίας της St Helena Parish Chapel of Ease με την μέθοδο Tabby (Πηγή: <https://southcarolinalowcountry.com/st-helenas-lands-end-road/>)

Αντίστοιχες κατασκευές με την μέθοδο Tabby της περιόδου 1760-1780 διασώζονται με την μορφή ερειπίων στο νησί Dataw (The Sam's plantation complex) και στο Νησί Spring της Νότιας Καρολίνας (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. Αριστερή εικόνα η μορφή των καλυβιών των δούλων περί τα τέλη του 1800 ενώ στη Δεξιά εικόνα η σημερινή όψη των ίδιων κτιρίων.

(Πηγή: https://www.nps.gov/timu/learn/historyculture/kp_tabby.htm)

Με την λήξη του Αμερικανικού εμφύλιου πολέμου στο τέλος του 19^{ου} αιώνα σταδιακά υποχώρησε αισθητά και εν τέλει εξαφανίστηκε η χρήση της τεχνικής tabby. Αυτό οφείλεται σε διάφορους κοινωνικοπολιτικούς και οικονομικούς λόγους. Έτσι έχοντας ως δεδομένο αφενός την παύση κάθε οικοδομικής δραστηριότητας κατά την διάρκεια του εμφυλίου, αφετέρου τις νέες συνθήκες που δημιουργήθηκαν στην ανάπτυξη της γεωργίας με την απελευθέρωση των

σκλάβων μοιραία δεν υπήρχε ζήτηση για εφαρμογή της τέχνης του tabby. Ο εκσυγχρονισμός των μεθόδων εκμετάλλευσης των φυτειών δημιούργησε ανάγκη για εξειδικευμένους εργάτες στην θέση των ανειδίκευτων δούλων. Παράλληλα η τεχνολογική έρευνα κατέστησε άμεσα και εύκολα την προμήθεια με τσιμέντο Portland και έτοιμων δομικών υλικών διευκολύνοντας κατά πολύ την διαδικασία και την ταχύτητα υλοποίησης των κατασκευών καθιστώντας το tabby πλέον αναχρονιστικό.

Χρήση του tabby σε δίκτυα κοινής οφελείας

Δεδομένης της φθίνουσας ζήτησης για όστρακα μαλακίων στην οικοδομική βιομηχανία, υπήρξε αύξηση σε άλλους κλάδους των κατασκευών ανά το κόσμο.

Στην Αμερική ο επικεφαλής του γραφείου σχεδιασμού των δημόσιων δρόμων κ. General Roy Stone, κατέθεσε σε ένα δημόσιο δελτίο οδικής κυκλοφορίας του Υπουργείου Γεωργίας των Η.Π.Α. του 1894 την θέση του για την μεγάλη αξία των κελυφών μέσω της τσιμεντοειδούς ικανότητας τους (όταν διαμορφώνονται σε μορφή πούδρας) στην κατασκευή έργων οδοποιίας (Stone, 1894). Προκειμένου να αποδείξει τους ισχυρισμούς του ο General Roy Stone προχώρησε στην δημιουργία αποθήκης στρειδιών ως άύλης (χρήση ως αδρανής) στην περιοχή της Φλόριντα και άρχισε να κατασκευάζει έργα οδοποιίας. Σύντομα λόγω της μεγάλης ανάγκης για κατασκευή δρόμων τα αποθέματα εξαντλήθηκαν. Από εκείνο το σημείο και μετά και προκειμένου να καλυφθεί η ανάγκη εξεύρεσης της άύλης της οδοστρωσίας ήτοι των οστράκων άρχισαν συνεχείς βυθοκορήσεις στην περιοχή της Φλόριντα. Η υιοθετούμενη αυτή πρακτική διατηρήθηκε μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '80 στην Φλόριντα. Με την ανάπτυξη νομοθεσίας σχετικής με την προστασία του περιβάλλοντος και της ορθής διαχείρισης των πόρων του απαγορεύτηκε η ακολουθούμενη τεχνική της βυθοκόρησης για την εξεύρεση οστράκων με σκοπό την χρήση τους σε έργα οδοποιίας. Σήμερα στην Φλόριντα υπάρχουν καλλιέργειες οστρακοειδών, τα προϊόντα των οποίων διοχετεύονται στην εστίαση της πολιτείας. Η ίδια η πολιτεία όμως προχώρησε σε θέσπιση νομοθεσίας βάση της οποίας τα προκύπτοντα κελύφη θα πρέπει να επιστρέφονται από τους καλλιεργητές τους στην πολιτεία (https://www.flsenate.gov/Laws/Statutes/2011/Chapter571/Part_1). Η ίδια η πολιτεία έπειτα χρησιμοποιεί τα συγκεντρωμένα όστρακα σε ένα πρόγραμμα της που σχετίζεται με την κατασκευή τεχνητών υφάλων (από σκυρόδεμα και όστρακα) με σκοπό την αποκατάσταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος της περιοχής.

Ιστορικά μετά το πέρας του Β' Παγκοσμίου Πολέμου προέκυψε τεράστια ανάγκη για ανοικοδόμηση με σκοπό την στέγαση εκατομμυρίων ανθρώπων. Το γεγονός της μη επάρκειας έτοιμων εργαστηριακών προϊόντων τα οποία είχαν και απαγορευτική τιμή, σε συνδυασμό με

το ανειδίκευτο εργατικό δυναμικό αποτελούσαν μεγάλη τροχοπέδη για την επίτευξη του αντικειμενικού στόχου της μαζικής δημιουργίας κτιρίων και δομών. Κατά την υλοποίηση ενός προγράμματος ανασυγκρότησης μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο ανατέθηκε στον Άγγλο μηχανικό-κατασκευαστή George Wimpey το έργο της μαζικής οικοδόμησης κτιρίων για την στέγαση πολιτών στην Αγγλία τα επονομαζόμενα και Wimpey No-fines House τα οποία ήταν διώροφα κτίρια (<http://www.concrete.org.uk/fingertips-nuggets.asp?cmd=display&id=904>). Η ονομασία προκύπτει από τον τρόπο κατασκευής ο οποίος βασιζόταν σε ένα σκυρόδεμα χωρίς λεπτόκοκκα αδρανή στην σύσταση του το επονομαζόμενο No-fines concrete (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Wimpey No-fines House στο Χαλ της Αγγλίας
(Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Wimpey_no-fines_house)

Η εξέλιξη της χρήσης του No-fines concrete σταδιακά κυρίως ως υπόστρωμα επέφερε και την αλλαγή της ονομασίας του σε pervious concrete που μεταφράζεται σε διαπερατό σκυρόδεμα. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 το διαπερατό σκυρόδεμα άρχισε να χρησιμοποιείται κατά κόρον ως δομικό υλικό για την κατασκευή τόσο πεζοδρομίων όσο πάρκων στην Βρετανία. Αντίθετα αναφορές για την χρήση του στις Η.Π.Α. παλαιότερες από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 δεν υπάρχουν.

Η απουσία λεπτόκοκκων αδρανών από την σύσταση του διαπερατού σκυροδέματος το καθιστά ελαφρύ και περιβαλλοντικά φιλικό υλικό. Αυτό τεκμαίρεται καθώς λόγω των κενών του σκυροδέματος επιτρέπεται η ανάπτυξη βλάστησης με αποτέλεσμα την ομαλή ενσωμάτωση του σε χώρους πάρκων. Η ύπαρξη ικανοποιητικού πορώδους στο διαπερατό σκυρόδεμα επιτρέπει την γρήγορη αλλά όχι ταχύτατη αποστράγγιση ομβρίων υδάτων. Για τον λόγο αυτό το διαπερατό σκυρόδεμα χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγών ομβρίων και

αποστραγγιστικών τάφρων. Η λογική της χρήσης του αποσκοπεί αφενός στην ομαλή απορροή των βρόχινων και αφετέρου στην λειτουργία ως φίλτρου (λόγω του αργού σχετικά ρυθμού αποστράγγισης) (Kelley,2009). Ως φίλτρο δυναται να παρακρατεί τα προϊόντα της έκπλυσης του οδοστρώματος και κυρίως των βαρέων μετάλλων προερχόμενων είτε ως κατάλοιπα των τροχοφόρων είτε από την μεταφορά αέριων ρύπων μέσω των κατακρημνίσεων. Με την συγκράτηση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και άλλων επιβλαβών στοιχείων περιορίζεται η μόλυνση των εδαφών, του υδροφόρου ορίζοντα, των λιμνών και των θαλασσών.

Η είσοδος του διαπερατού σκυροδέματος στις Η.Π.Α. περί τα μέσα της δεκαετίας του 1980 είχε ως επί το πλείστον εφαρμογή και αποδοχή στις νοτιότερες πολιτείες τους. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται άλλωστε και από τα αρχεία που τηρεί ο Εθνικός Σύνδεσμος Έτοιμου Σκυροδέματος (NRMCA) όπου από τις διακόσιες πενήντα εγγραφές εφαρμογής διαπερατού σκυροδέματος το 60% εμφανίζεται στις νοτιοδυτικές πολιτείες, το 20% στην Καλιφόρνια και το υπόλοιπο 20% σε πολιτείες όπως το Ιλινόις, η Πενσυλβάνια, το Οχάιο και το Βερμόντ (Kresge, 2009).

Εκτός από την χρήση των οστράκων στα έργα της οδοποιίας χρησιμοποιήθηκαν και κατά την διαδικασία κατασκευής πεζοδρομίων και πεζοδρόμων. Περί την δεκαετία του 1960 όταν και η σημασία για την κάλυψη των αναγκών των πεζών στις Η.Π.Α. απέκτησε μεγάλη σημασία άρχισε σταδιακά η χρήση των οστράκων ως συστατικού των σχετικών εργασιών. Η σταδιακή προώθηση προϊόντων φιλικών προς το περιβάλλον ενισχυόμενες από τις πρακτικές διαχείρισης θεωρητικά άχρηστων παραπροϊόντων οδήγησε στην ενσωμάτωση της περίσσειας οστράκων σε ανάλογες κατασκευές. Εκ του αποτελέσματος αποδείχτηκε πως με την συγκεκριμένη εκμετάλλευση προέκυψαν διαδρομές οι οποίες είχαν ως χαρακτηριστικό την αντολισθηρότητα και την αντοχή στον χρόνο μέχρι και 20 έτη. Παράλληλα λόγω της μορφής των οστράκων και των φυσικών τους ιδιοτήτων κατέστη εφικτή η καλύτερη διαχείριση των ομβρίων υδάτων και η εκμετάλλευση του νερού σε πάρκα και πράσινες διαδρομές (Kelley,2009).

2.2. Σύγχρονα παραδείγματα εφαρμογής των απορριπτόμενων κελυφών

Η επαναχρησιμοποίηση των κελυφών των μαλακίων αποτελεί ένα άριστο παράδειγμα κυκλικής οικονομίας. Αυτό αποδεικνύεται από τις έρευνες και τις εφαρμογές που σχετίζονται με το συγκεκριμένο υλικό (Εικόνα 11).



Εικόνα 11. Πιθανές εφαρμογές για την χρησιμοποίηση απορριπτόμενων κελυφών
(Πηγή:<http://www.studiamarina.ac.me/pdf/32/Recent%20trends%20in%20application%20of%20shell%20waste%20from%20mariculture.pdf>)

2.2.1 Εδαφοβελτιωτικό

Ο τομέας της γεωργίας είναι αυτός στο οποίο παρατηρείται η μεγαλύτερη χρήση των απορριπτόμενων κελυφών των οστράκων με σκοπό την βελτίωση των όξινων εδαφών. Η παραγωγικότητα των όξινων εδαφών είναι χαμηλή έως πολύ χαμηλή. Ως εκ τούτου τα όξινα εδάφη χρήζουν βελτίωσης, η οποία συνίσταται στην αύξηση του pH σε επιθυμητά επίπεδα αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ασβεστούχων υλικών, δηλαδή με την ασβέστωση (Bolan *et al.*, 2003; Yao *et al.*, 2004).

Για τη βελτίωση της οξύτητας, την αύξηση του pH, χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά, τα οποία περιέχουν ανιόντα ή βάσεις ασθενών οξέων. Τα προαναφερθέντα ανιόντα περιέχονται σε διάφορες χημικές μορφές του Ca και Mg, όπως π.χ. CaCO_3 , MgCO_3 ή $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (δολομίτης). Τα υλικά ασβέστωσης μπορεί να υπάρχουν και υπό μορφή οξειδίων του Ca ή Mg π.χ. CaO , MgO καθώς και υδροξειδίων, όπως $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ κ.λπ. Η προσθήκη των ασβεστούχων υλικών γίνεται σε μεγάλες ποσότητες, σε αντίθεση με τα λιπάσματα τα

οποία εφαρμόζονται στο έδαφος σε μικρές ποσότητες. Τα ασβεστούχα υλικά έχουν ως σκοπό τη μεταβολή και βελτίωση του pH ενός μεγάλου όγκου εδάφους που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα και ως εκ τούτου θα πρέπει να προστίθενται σε μεγάλες ποσότητες. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εξασφάλιση των ποσοτήτων αυτών σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο κόστος. Τα υλικά ασβέστωσης συμπεριλαμβάνουν κυρίως το ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο εξορύσσεται σε μεγάλες ποσότητες, και έχει αφενός σημαντικό κόστος κτήσης για τον αγρότη και αφετέρου σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της ακολουθούμενης μεθόδου εξόρυξης και παραγωγής. Η αξία ενός υλικού ασβέστωσης εξαρτάται από την ποσότητα του οξέος που θα εξουδετερωθεί από μια μονάδα βάρους του υλικού αυτού. Βεβαίως και άλλοι παράγοντες καθορίζουν την αξία του υλικού, όπως ο βαθμός καθαρότητας και η μοριακή σύνθεση του. Το υλικό που θεωρείται ότι έχει ικανότητα εξουδετέρωσης των βάσεων ίση με 100% είναι το καθαρό CaCO_3 . Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι ότι το ανθρακικό ασβέστιο θα πρέπει να είναι λεπτόκοκκο για να έχει εξασφαλισμένη αποτελεσματικότητα. (Álvarez*et al.*,2012).

Οξείδιο του ασβεστίου

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) είναι προϊόν θερμικής διάσπασης υλικών όπως ο ασβεστόλιθος και τα όστρακα τα οποία περιέχουν CaCO_3 . Η θέρμανση του υλικού πραγματοποιείται στους 825°C σε ασβεστοκάμινο. Η συγκεκριμένη διεργασία ονομάζεται πύρωση ή φρύξη και οδηγεί σε απελευθέρωση ενός μορίου διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), αφήνοντας οξείδιο του ασβεστίου CaO με το χαρακτηριστικό λευκό του χρώμα. Το CaO χρησιμοποιείται κατεξοχήν για κατασκευαστικούς σκοπούς. $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

Ως υλικό ασβέστωσης είναι πολύ δραστικό παρουσία του νερού, δεδομένου ότι αντιδρά αμέσως παράγοντας ενέργεια, και μετατρέπεται σε ένυδρο υδροξείδιο του ασβεστίου: $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_{2(aq)}$

Το υδροξείδιο είναι εκείνο το οποίο εξουδετερώνει την <<ενεργό>>, αλλά και την <<εναλλακτική>> οξύτητα του εδάφους, που παράγεται δι' αντικαταστάσεως των προσροφημένων H^+ από το Ca^{2+} . Ωστόσο, η χρήση του CaO ως εδαφοβελτιωτικού είναι περιορισμένη λόγω του υψηλού κόστους. (Τα προβληματικά εδάφη και η βελτίωση τους, Κουκουλάκης&Παπαδόπουλος,2007).

Η πολύ μεγάλη περιεκτικότητα των κελυφών των οστράκων σε CaCO_3 (με ποσοστό που αγγίζει το 95,0%-99,9%) τα καθιστά πολύ σημαντική εναλλακτική πηγή παραγωγής του οξειδίου του ασβεστίου και κατ'επέκταση απαραίτητο υλικό για την ασβέστωση. Εντούτοις η

απαίτηση πολύ μεγάλου όγκου αποθέματος πρώτης ύλης (όστρακα) δυσχεραίνει την ευρεία γεωγραφική εφαρμογή των οστράκων ως βελτιωτικό εδάφους.

Αντίθετα σε περιοχές όπως η Γαλικία της Ισπανίας (η οποία αποτελεί την 1^η παραγωγό οστρακοειδών στην Ευρώπη και την 2^η σε παγκόσμια κλίμακα) η χρησιμοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών (25000t ετησίως απορριπτόμενα κελύφη) αποτελεί κύριο παράγοντα εμπλουτισμού των εδαφών. Η εγγύτητα των σύγχρονων εγκαταστάσεων επεξεργασίας με την πρώτη ύλη, η οποία βρίσκεται σε πληθώρα, εξασφαλίζει αφενός τεράστια οικονομία αποφεύγοντας τα πολύ μεγάλα μεταφορικά κόστη και αφετέρου υπάρχει ικανοποίηση της ανάγκης για συνεχή τροφοδοσία της αλυσίδας επεξεργασίας. (Barrosetal., 2009; Morrisetal., 2019).

Για την Γαλικία από το 1997 υπήρξε σχετική έρευνα (Teixeiraetal., 1997) τα αποτελέσματα της οποίας έδειξαν πως με την διάθεση 9t κελυφών μυδιών σε έκταση γης ενός εκταρίου (10000τ.μ.) προκύπτει ευεργετική επίδραση ανάλογη με αυτή που προκύπτει από την χρήση ασβεστόλιθου. Βέβαια μακροπρόθεσμα τα αποτελέσματα από την επίδραση της διάθεσης κελυφών μυδιών υπολείπεται θετικής επίδρασης συγκριτικά με την χρήση συμβατικού ασβεστόλιθου. Υπήρξαν επίσης μελέτες βάσει των οποίων η χρήση των κελυφών μυδιών είχε ευεργετικά αποτελέσματα στην μείωση αυξημένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων όπως για παράδειγμα του χαλκού σε εδάφη όπου καλλιεργούνται αμπέλια. (Fernandez-Calvinoetal., 2017).

2.2.2 Συμπληρώματα διατροφής στον ζωικό πληθυσμό

Τα συμπληρώματα ασβεστίου χρησιμοποιούνται κατά κόρον με σκοπό την βελτίωση της υγείας των ζώων. Τα αποτελέσματα είναι πολύ σημαντικά τόσο για την βελτίωση της οστικής μάζας των ζώων όσο και για την σκλήρυνση των αυγών των πτηνών. (Suttle, 2010).

Εδώ και δεκαετίες τα συμπληρώματα ανθρακικού ασβεστίου αποτελούν συνήθη μέθοδο διατροφής στον τομέα των πουλερικών (Εικόνα 12). Ως παραδοσιακή προέλευση του ανθρακικού ασβεστίου θεωρούνταν κατά αποκλειστικότητα η εξόρυξη ασβεστόλιθου. Σειρά μελετών και ερευνών απέδειξε πως το προερχόμενο ανθρακικό ασβέστιο από τα κελύφη οστράκων παρουσιάζει εξίσου καλά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα στην διατροφή των πουλερικών. Τα αποτελέσματα της έρευνας των Quisenberry&Walker, (1970) απέδειξαν πως η χρήση θρυμματισμένων κελυφών οστράκων ως

συμπλήρωμα της διατροφής των πουλερικών είχαν θετικά αποτελέσματα τόσο στην αύξηση του μεγέθους των αυγών όσο και στο πάχος του κελύφους τους. Ανάλογα αποτελέσματα ανέδειξε και η έρευνα του Scott *et al.*, (1971) σε όρνιθες αυγοπαραγωγής αναφέροντας αύξηση στην παραγωγή των αυγών αλλά και του πάχους του κελύφους τους. Σε μελέτες κατά την δεκαετία του 1990 επιβεβαιώθηκε πως τα κελύφη οστράκων παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα κατά την χρήση ως πρόσθετων διατροφής των πουλερικών συγκρινόμενα με τα μείγματα ασβεστόλιθου και βαμβακέλαιων. Συγκεκριμένα στην κατηγορία κοτόπουλων κρεατοπαραγωγής όταν υιοθετήθηκαν πρότυπα διατροφής με χρήση κελυφών οστράκων παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ανάπτυξη και πάχυνση. (Aletor & Onibi, 1990).

Οι έρευνες κατά την δεκαετία του 2000 απέδειξαν πως δεν υπάρχει διαφοροποίηση ως προς τα οφέλη από την χρήση των κελυφών των οστράκων ως εναλλακτική πηγή συμπληρώματος διατροφής ως προς τα παραδοσιακά υποπροϊόντα ασβεστόλιθου. (Ajakaiye *et al.*, 2003). Πρόσφατη έρευνα φανέρωσε πως τα μύδια τύπου “ζέβρα” (γλυκού νερού) δύναται να χρησιμοποιηθούν εξολοκλήρου ως πηγή τροφής για τα πουλερικά παρά την χαμηλότερη περιεκτικότητα τους σε ανθρακικό ασβέστιο. (McLaughlan *et al.*, 2014).

Όπως γίνεται αντιληπτό από το σύνολο των ερευνών προκύπτει πως τα κελύφη των οστράκων αποτελούν αν όχι καλύτερη, τουλάχιστον ισάξια πηγή ασβεστίου συγκρινόμενη με τον συμβατικό εξορύξιμο ασβεστόλιθο. Βέβαια οι περιορισμοί που υπάρχουν στην Ε.Ε. και σχετίζονται με την χρήση κρεατάλευρων (EC No.1069/2009) επί του παρόντος θέτουν περιορισμούς στην χρήση συνολικά των οστράκων. Από την στιγμή που τα παραγόμενα προϊόντα είναι αποδεδειγμένα απαλλαγμένα από σάρκα και τηρούν τους κανονισμούς, εγκρίνονται και χρησιμοποιούνται τόσο στα πουλερικά όσο και σε άλλα ζώα ως συμπληρώματα διατροφής (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. Συμπληρώματα διατροφής ζώων από κελύφη οστράκων
(Πηγή: <https://feedsforless.com/products/coastal-brand-calcium-poultry-shell>)

Για την Ε.Ε. των 28 κρατών μελών, βάση των στοιχείων της Eurostat 2017 για τα κοτόπουλα αυγοπαραγωγής προκύπτει ότι από τον συνολικό πληθυσμό των 384 εκατομμυρίων τα 43,5 εκατομμύρια δηλαδή ένα ποσοστό περίπου 11,5% προέρχονται από την Ισπανία (Πίνακας 1, EU Committee 2017).

Πίνακας 1. Τα 10 Κράτη Μέλη της Ε.Ε. με τον μεγαλύτερο πληθυσμό κοτόπουλων το 2016 (Πηγή, Ευρωπαϊκή Επιτροπή/EU Committee 2017)

Κράτος-Μέλος	Κοτόπουλα Αυγοπαραγωγής	Ποσοστό (%) από τα κοτόπουλα αυγοπαραγωγής στην Ε.Ε.
Γερμανία	52580	13,7
Γαλλία	48598	12,7
Ισπανία	43612	11,4
Πολωνία	43474	11,3
Ηνωμένο Βασίλειο	42176	11,0
Ιταλία	41627	10,8
Ολλανδία	34180	8,9
Ρουμανία	8209	2,1
Πορτογαλία	8192	2,1
Σουηδία	8041	2,1
10 Κράτη Μέλη	330698	86,1
Ε.Ε. των (28)	384068	100,0

Αν εξετάσουμε το σύστημα εκτροφής των κοτόπουλων για την περίπτωση της Ισπανίας θα καταλήξουμε στο συμπέρασμα πως κατέχει μακράν το μεγαλύτερο ποσοστό σε σύστημα εκτροφής ελεγχόμενων κλουβιών (Πίνακας 2). Αν ανατρέξει κάποιος στο συγκεκριμένο σύστημα εκτροφής θα διαπιστώσει ότι στις ειδικές "παροχές" προς τα εσώκλειστα πουλερικά συμπεριλαμβάνονται και τα συμπληρώματα διατροφής.

Αναλογιζόμενοι τα πολλά θετικά που έχουν τα συμπληρώματα διατροφής από κελύφη οστράκων αλλά και το γεγονός πως η Γαλικία της Ισπανίας αποτελεί την 1^η παραγωγή οστρακοειδών στην Ευρώπη και την 2^η σε παγκόσμια κλίμακα η χρησιμοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών (25000t ετησίως από απορριπτόμενα κελύφη) είναι απόλυτα λογικό να έχει υιοθετηθεί το σύστημα εκτροφής με εσώκλειστα πουλερικά. Όπως άλλωστε έχουμε αναφέρει η όποια οικονομία και οικολογική προσέγγιση κατά την επαναχρησιμοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών έχει άμεση συσχέτιση με την εγγύτητα της πρώτης ύλης στις μονάδες επεξεργασίας τους. Η Γαλικία λοιπόν πληροί τις πολύ

σημαντικές αυτές προϋποθέσεις και προφανώς αποτελεί καλή εφαρμογή προς μίμηση από άλλες περιοχές παραγωγής σημαντικών ποσοτήτων οστρακοειδών.

Στην Ελλάδα ήδη στον Μακρύγιαλο Πιερίας, που αποτελεί μεγάλη μυδοπαραγωγό περιοχή, δραστηριοποιείται βιοτεχνία παραγωγής πούδρας από κελύφη μυδιών προϊόν το οποίο ακολούθως χρησιμοποιείται στον τομέα των ζωοτροφών.

Αναλογιζόμενοι λοιπόν τις ημερήσιες ανάγκες που έχει ένα οικόσιτο κοτόπουλο σε ασβέστιο που είναι περί τα 2,5g το οποίο μπορεί να αντιστοιχεί περίπου σε 10g CaCO₃ από κελύφη οστράκων προκύπτει πως η συγκεκριμένη μεταποίηση μπορεί να επιφέρει εκτός από οικολογικό και πολύ σημαντικό οικονομικό όφελος.

Πίνακας 2. Τα 5 Κράτη Μέλη της Ε.Ε. με τον μεγαλύτερο πληθυσμό κοτόπουλων ανά σύστημα εκτροφής το 2016 (Πηγή: MEG 2017)

Κράτος-Μέλος	Κοτόπουλα αυγοπαραγωγής σε (1000)	Ποσοστό (%)
Βελτιωμένα κλουβιά/Enriched cages		
Ισπανία	40535	92,9
Πολωνία	38387	88,3
Γαλλία	33584	69,1
Ιταλία	27353	65,7
Ηνωμένο Βασίλειο	16599	39,4
Αχυρώνες/Barn systems		
Γερμανία	32628	62,1
Ολλανδία	20923	74,6
Ιταλία	12166	29,2
Σουηδία	5298	77,5
Αυστρία	4305	66,8
Ελευθέρως Βοσκής/Free range		
Ηνωμένο Βασίλειο	22284	52,8
Γερμανία	9302	17,7
Γαλλία	8832	18,2
Ολλανδία	5291	15,5
Ισπανία	1756	4,0
Βιολογικής Παραγωγής/Organic		
Γερμανία	5566	10,6
Γαλλία	3500	7,2

Κράτος-Μέλος	Κοτόπουλα αυγοπαραγωγής σε (1000)	Ποσοστό (%)
Βιολογικής Παραγωγής/Organic		
Ολλανδία	1833	5,4
Ιταλία	1366	3,3
Σουηδία	1312	16,3

2.3 Η διαδικασία της προσρόφησης στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα-Ενεργός άνθρακας

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των προσροφητικών υλικών είναι ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από υγρά ή αέρια απόβλητα. Σύμφωνα με τις καινούργιες τεχνολογίες αντιρύπανσης που εφαρμόζονται, είναι εύκολο να υπάρξει σημαντική μείωση των ποσοτήτων των μετάλλων που απορρίπτονται στο περιβάλλον από βιομηχανικές κυρίως πηγές, καθώς και να ελεγχθούν οι εκπομπές αερίων από αυτές τις πηγές. Ωστόσο οι ποσότητες των μετάλλων οι οποίες απορρίπτονται στον αποδέκτη μετά την εκάστοτε διεργασία δεν παύουν να αποτελούν μακροπρόθεσμο κίνδυνο τόσο για τον αποδέκτη όσο και για τον άνθρωπο. Τα απορρίμματα τα οποία περιέχουν μέταλλα σε μεγάλες ποσότητες προέρχονται κυρίως από ορυχεία ή από κατεργασίες που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη μέταλλα. Τα απορρίμματα αυτά είναι συνήθως μεγάλα σε όγκο και συχνά υπόκεινται σε διάβρωση από τον άνεμο και την βροχή. Στην περίπτωση που τα απορρίμματα αυτά περιέχουν και θεικές ενώσεις υπάρχει πιθανότητα με τη βροχή να δημιουργηθούν όξινες απορροές οι οποίες θα διαλυτοποιήσουν τα μέταλλα τα οποία με τη σειρά τους θα διαφύγουν στο έδαφος (Merian, 1991). Οι απορρίψεις των αποβλήτων, τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα, σε επιφανειακούς αποδέκτες μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα των ολικών διαλυμένων στερεών καθώς και την τοξικότητα, την οξύτητα και την ποσότητα των κυανιούχων αλάτων στον αποδέκτη. Η αύξηση των επιπέδων των διαλυμένων στερεών στους υδάτινους αποδέκτες αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την υδρόβια ζωή και καθιστά το νερό ακατάλληλο για βιομηχανική χρήση ή πόση. Η μεταλλική τοξικότητα είναι ένα από τα σοβαρότερα και μακροχρόνια αποτελέσματα που παρουσιάζεται στα επιφανειακά ύδατα, το οποίο επηρεάζει την ισορροπία του υδατικού συστήματος. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοιδόντων με το θείο. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα συσσώρευσης υδραργύρου σε ψάρια καθώς και μακροχρόνια

προβλήματα λόγω της βιοσυσσώρευσης που παρουσιάζουν τα βαρέα μέταλλα. Λόγω αυτής τους της ιδιότητας τα βαρέα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την τροφική αλυσίδα και την ισορροπία αυτής. Η αύξηση της οξύτητας των επιφανειακών υδάτων, η οποία είναι απόρροια της οξείδωσης των πυριτικών υλικών, συντελεί στην ευρύτερη υποβάθμιση του αποδέκτη. Λόγω της μείωσης του pH που προκαλείται παρατηρείται υποβάθμιση της χλωρίδας και πανίδας του οικοσυστήματος, παρεμπόδιση της αναπαραγωγής των ζώντων οργανισμών καθώς και θανάτωση ψαριών. Επίσης λόγω της μείωσης του pH παρατηρείται περαιτέρω διαλυτοποίηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερη η πρόσληψη των τελευταίων από τους υδρόβιους οργανισμούς και να αυξάνεται η τοξικότητα. Η αύξηση των κυανούχων ενώσεων στα επιφανειακά νερά επιδρά με καταστροφικό τρόπο στους ζώντες οργανισμούς που υπάρχουν σε αυτά. Για παράδειγμα η φωτο-αποσύνθεση των σιδηρούχων προκαλεί υψηλή θνησιμότητα στα ψάρια (Merian, 1991)

Υπάρχουν πολυάριθμες τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα. Η χημική καθίζηση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος απομάκρυνσης. Εκτός της χημικής καθίζησης, η ιοντοανταλλαγή, ο διαχωρισμός μεμβρανών και η προσρόφηση είναι κάποιες άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα.

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό στα συστήματα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων. Όμως είναι ένα ακριβό υλικό του οποίου η τιμή αυξάνεται με την αύξηση της ποιότητάς του. Επιπρόσθετα ο ενεργός άνθρακας απαιτεί την προσθήκη ουσιών ή τη τροποποίηση μεθόδων ενεργοποίησής του, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ικανότητά του στην απομάκρυνση συγκεκριμένων ρυπαντικών ουσιών. Για το λόγο αυτό, η χρήση του σε μικρές κυρίως βιομηχανίες δεν είναι ιδιαίτερα προσιτή, εξαιτίας του υψηλού του κόστους. Λόγω των παραπάνω προβλημάτων, υπήρξε ενδιαφέρον για την εύρεση – χρήση νέων προσροφητικών υλικών (χαμηλού κόστους) με σκοπό να αντικαταστήσουν τον ενεργό άνθρακα. Η προσοχή στράφηκε κυρίως σε διάφορους προσροφητές, οι οποίοι είχαν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς με τα μέταλλα και να είναι ικανοί να απομακρύνουν τα ανεπιθύμητα βαρέα μέταλλα από το ρυπασμένο νερό, σε χαμηλό κόστος. Εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους, υλικά όπως: η χιτίνη/χιτοζάνη, ο ζεόλιθος, ο πηλός και κάποια προϊόντα που παράγονται από τις διεργασίες επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων, έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία (Babel&Kurniawan, 2003).

Φθηνά προσροφητικά υλικά

Χιτίνη/Χιτοζάνη

Η χιτίνη είναι το δεύτερο σε αφθονία (μετά την κυτταρίνη) φυσικό βιοπολυμερές. Ωστόσο η χιτοζάνη χρήζει μεγαλύτερης σημασίας από την χιτίνη, λόγω της μοριακής του δομής, η οποία είναι παρόμοια με αυτή της κυτταρίνης. Η χιτοζάνη έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων, εξαιτίας της υψηλής ικανότητας σχηματισμού δεσμών με τα μέταλλα και του χαμηλού του κόστους, συγκρίνοντάς το με τον ενεργό άνθρακα. Η χιτοζάνη παράγεται με αλκαλίωση της χιτίνης, η οποία βρίσκεται σε αφθονία στα κελύφη των οστρακοειδών και των καρκινοειδών. Σε Ασιατικές χώρες, όπως Ταϊλάνδη, Ιαπωνία και Κίνα χρησιμοποιούν τα περισσεύματα των εργοστασίων επεξεργασίας αλιευμάτων, όπως κελύφη από αστακούς, γαρίδες κ.λ.π, για την παραγωγή της χιτοζάνης. Έχει εκτιμηθεί ότι το κόστος παραγωγής ανέρχεται στα 15,43 \$/kg. Συνεπώς παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για την εφαρμογή του στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. (Babel&Kurniawan,2003). Μελέτες έδειξαν ότι η προσροφητική ικανότητα στην απομάκρυνση μετάλλων όπως Hg, Cu, Ni και Zn ήταν 815, 222, 164 και 75 mg/g αντίστοιχα. Ωστόσο, διαφορετικά αποτελέσματα για την απομάκρυνση του Hg αναφέρθηκαν σε μία πρόσφατη έρευνα, η οποία έδειξε ότι η προσροφητική ικανότητα της χιτοζάνης ως προς τον Hg ανέρχεται στα 430 mgHg/g Chitosan. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην τελευταία έρευνα είχε μέγεθος που κυμαινόταν από 1,25–2,5μm, έναντι 0,21–1,00μm που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη έρευνα. Η μείωση συνεπώς του μεγέθους αυξάνει την επιφάνεια προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης αυτών (Babel&Kurniawan,2003). Η αλληλεπίδραση μεταξύ της χιτοζάνης και του εξασθενούς Cr⁺⁶ έχει ερευνηθεί ευρέως και παρατηρήθηκε ότι σε pH=4 η ικανότητα προσρόφησης είναι 273 gCr⁺⁶/g προσροφητικού μέσου (Babel&Kurniawan,2003).

Συμπερασματικά, οι παραπάνω έρευνες έδειξαν ότι η χιτοζάνη είναι ένα καλό προσροφητικό μέσο για όλα τα βαρέα μέταλλα. Είναι ευρέως γνωστό ότι η εξαιρετική προσροφητική του συμπεριφορά στην απομάκρυνση των μετάλλων συνδέεται με: α) την υψηλή υδρόφιλη συμπεριφορά του λόγω των πολλών υδροξυλικών ομάδων, β) το μεγάλο αριθμό αμινομάδων, που είναι εξαιρετικά ενεργές και γ) την ευμετάβλητη δομή της πολυμερής αλυσίδας, που του δίνει τη δυνατότητα να διαμορφώνεται κατάλληλα για την προσρόφηση των ιόντων (Babel&Kurniawan, 2003).

Ζεόλιθος

Ο φυσικός ζεόλιθος προκύπτει από την κρυστάλλωση του άλατος του αλουμινίου και αποτελείται από τετραεδρικά γραμμομόρια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου. Ο φυσικός ζεόλιθος έχει κερδίσει των ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω του ότι έχει μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα. Μεγάλα αποθέματα φυσικού ζεόλιθου βρίσκονται σε χώρες όπως: Ελλάδα, Αγγλία, Ιταλία, Μεξικό Ιράν, Ιορδανία και λόγω του χαμηλού τους κόστους μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων όταν αυτά είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα. Το κόστος του ζεόλιθου είναι πολύ μικρό και κυμαίνεται από 0,03–0,12 \$/kg. Υπάρχουν πολλά είδη φυσικού ζεόλιθου, δύο από τα οποία είναι το clinoptilolite και το chabazite. Το 1990 έγινε μία έρευνα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα χρησιμοποιώντας clinoptilolite. Βρέθηκε ότι το clinoptilolite μπορεί να απομακρύνει Pb και Cd, ενώ η απομάκρυνση ήταν 1,4 και 1,2 mg/g clinoptilolite αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα θερμοκρασία στην προσροφητική διαδικασία, σημειώθηκε πως τα μέταλλα προσροφώνται καλύτερα σε μεγάλες θερμοκρασίες, διότι σε αυτές τις θερμοκρασίες ενεργοποιούνται (Babel&Kurniawan, 2003). Σε περαιτέρω έρευνες έγινε σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δύο ειδών του φυσικού ζεόλιθου του clinoptilolite και του chabazite. Οι δύο αυτοί ζεόλιθοι συγκρίθηκαν για τα παρακάτω βαρέα μέταλλα: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni και Co.

Σημειώθηκε ότι και οι δύο ζεόλιθοι είχαν 100% προσροφητική ικανότητα για συγκέντρωση μετάλλου 10 mg/l. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσροφητική ικανότητα των δύο ζεόλιθων εξαρτάται από το είδος του μετάλλου που πρόκειται να προσροφηθεί, αλλά στην περίπτωση του Pb και οι δύο ζεόλιθοι είχαν εξαιρετική απόδοση. Τέλος εξετάστηκε η αλληλεπίδραση του Pb, του Cd και του Cr στο clinoptilolite, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά όσον αφορά στην ανταλλαγή ιόντων και βρέθηκε ότι οι διαλυμένες μορφές του Pb και Cd είχαν απομακρυνθεί επιτυχώς σε όξινο περιβάλλον. Ακόμα βρέθηκε, πως παρουσία του Cr⁺⁶ μειώνει την απομάκρυνση των Pb και Cd. Σημειώθηκε επίσης ότι ο ζεόλιθος έχει υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων με το Ni και το Cu απ' ότι έχει με τον Zn, το Cr⁺³ και το Fe⁺² (Babel&Kurniawan, 2003). Συμπερασματικά τα αποτελέσματα που λήφθηκαν έδειξαν πως ο ζεόλιθος μπορεί να απομακρύνει βαρέα μέταλλα από βιομηχανικά απόβλητα και να αντικαταστήσει τον υψηλού κόστους ενεργό άνθρακα. Ωστόσο η χαμηλή διαπερατότητα του ζεόλιθου απαιτεί τεχνική υποστήριξη όταν αυτός χρησιμοποιείται σε στήλη (Babel&Kurniawan, 2003).

Πηλός

Ο πηλός είναι ακόμα μία σημαντική εναλλακτική λύση για να αντικατασταθεί ο ενεργός άνθρακας λόγω του χαμηλού του κόστους το οποίο κυμαίνεται από 0,04–0,12 \$/kg. Ως αποτέλεσμα είναι 20 φορές φθηνότερο από τον ενεργό άνθρακα. Όπως και ο ζεόλιθος τα μεταλλικά στοιχεία του πηλού είναι επίσης σημαντικά ανόργανα συστατικά του χώματος. Για το λόγω αυτό ένα πλήθος ερευνών έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας πηλό, κυρίως μοντμοριλονίτη έτσι ώστε να εξετασθεί η αποδοτικότητα για την απομάκρυνση μετάλλων όπως ο Zn, ο Pb, και το Al. Η προσροφητική του ικανότητα απορρέει από την ιονταλλακτική του ικανότητα καθώς και από την μεγάλη επιφάνεια των κόκκων. Τα αρνητικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα του πηλού προσδίδουν στον πηλό την ικανότητα να προσελκύει μεταλλικά ιόντα. Χώρες όπως: η Λιθουανία, η Γεωργία, το Καζακστάν και οι ΗΠΑ, είναι γνωστές για τα μεγάλα αποθέματα που διαθέτουν (Babel&Kurrniawan, 2003).

Σε μελέτες συγκρίθηκε η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη και του καολινίτη για την απομάκρυνση του Pb και του Cd και βρέθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του καολινίτη. Ακόμα εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη για το Cd και τον Zn, όπου βρέθηκε ότι ο Zn προσροφήθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες απ' ότι το Cd γεγονός που οφείλεται στο ότι ο Zn έχει υψηλότερο ιοντικό δυναμικό (Babel&Kurrniawan, 2003). Επίσης εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του Pb και βρέθηκε πως το ποσό του Pb που απομακρύνεται εξαρτάται από αυτή και η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Ακόμα σημειώθηκε πως η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του πηλού είναι 0,411–1,680 mgPb/g πηλού. Όταν τα μέταλλα του πηλού χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η διόγκωση που μπορεί να προκληθεί γιατί η τελευταία ενδέχεται να δημιουργήσει μείωση της πίεσης, εξαιτίας των διαφορετικών δομικών χαρακτηριστικών τους και του ιονταλλακτικού μηχανισμού Αυτό δείχνει τη διαφορά του πηλού με το ζεόλιθο, ο οποίος δεν διογκώνεται όταν βυθίζεται στο υγρό. Παρά τη μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων που έχει ο πηλός, προτιμάτε ο ζεόλιθος έναντι αυτού, αν και η ευρεία διαθεσιμότητά του καθώς και το χαμηλό του κόστος μπορούν να αντισταθμίσουν τα μειονεκτήματα (Babel&Kurrniawan, 2003).

Φύκια

Τα φύκια ως προσροφητικό υλικό αποτελούν ακόμα μία εναλλακτική λύση για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό και τα απόβλητα. Η προσρόφηση των

μεταλλικών ιόντων εξαρτάται από την ποσότητα των φυκιών, τη συγκέντρωση του μετάλλου, το χρόνο επαφής του προσροφητή με τα ιόντα που πρόκειται να προσροφηθούν, το pH του διαλύματος καθώς και τη διαλυτότητα του μετάλλου (Kalyani*et al.*, 2004). Η προσρόφηση που επιτυγχάνουν τα φύκια μερικές φορές αγγίζει το 90% του μετάλλου που πρέπει να προσροφηθεί. Για παράδειγμα στην περίπτωση του καδμίου παρατηρήθηκε προσρόφηση 90% σε λιγότερο από μία ώρα. Σημαντική παράμετρος για την προσρόφηση όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι το το pH του διαλύματος. Σε συγκεκριμένη έρευνα στην οποία το προσροφητικό υλικό ήταν κάποια είδη φυκιών παρατηρήθηκε πως σε pH μικρότερο του 2 η προσρόφηση ήταν σχεδόν αμελητέα, ενώ με αλλαγή του pH περίπου στο 4 τα φύκη είχαν μέγιστη προσροφητική ικανότητα. Με την εφαρμογή της ισόθερμης του Langmuir μπορεί να υπολογιστεί η μέγιστη ποσότητα καδμίου που μπορεί να προσροφηθεί, καθώς και η παράμετρος συσχέτισης των ενεργειακών δεσμών μεταξύ προσροφήματος και προσροφητή (Lodeiro*et al.*, 2006)

Λιγνίτης / Τύρφη

Φθινά υλικά όπως ο λιγνίτης είναι εύκολο να κατεργαστούν έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Το πιθανό πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης του λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό, είναι η θερμογόνος ικανότητα του λιγνίτη η οποία μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή σταθεροποιημένων αποβλήτων. Σε συγκεκριμένο πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα του λιγνίτη (ο οποίος προήλθε από εκχυλίσματα επεξεργασίας καλαμοσάκχαρου), να προσροφά κάδμιο και μόλυβδο. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο μόλυβδος ακολουθεί το μοντέλο του Langmuir και το κάδμιο προσροφάται ικανοποιητικά ειδικά σε θερμοκρασίες άνω των 30 βαθμών Κελσίου. Ακόμα σημειώθηκε πως με την αύξηση της ιοντικής ισχύς, μειώνονταν η προσροφητική ικανότητα του υλικού (Wilson*et al.*, 1999). Ακόμα σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, η μεγαλύτερη προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου παρατηρήθηκε όταν το pH του διαλύματος ήταν 4. Επίσης αν και η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη ήταν σχετικά χαμηλή (χαλκος=1,62mg χαλκού/g λιγνίτη και ψευδάργυρος = 1,20mg ψευδαργύρου/g λιγνίτη) σε σχέση με αυτή των συνθετικών ιονταλλακτικών ρητινών το χαμηλό του κόστος κάνει χρήσιμη την εφαρμογή του (Karabulut*et al.*, 2000). Επίσης σε πείραμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε χαμηλής ποιότητας άνθρακας ως προσροφητικό υλικό και σκοπός ήταν η απομάκρυνση καδμίου και μολύβδου, παρατηρήθηκε πως σε pH 5-6 παρουσιάστηκε η μέγιστη απομάκρυνση των 30 παραπάνω μετάλλων η οποία ήταν 50,6mg καδμίου/g άνθρακα και 250,7mg μολύβδου/g άνθρακα. Σε

αυτό το πείραμα έγινε και συνδυασμός των δύο μετάλλων και απεδείχθη πως η απομάκρυνση καδμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μόλυβδου και πως ο μόλυβδος απομακρύνονταν σε μεγαλύτερο ποσοστό είτε βρίσκονταν σε συνδυασμό με το κάδμιο είτε όχι (Lao *et al.*, 2005). Σε παρόμοια κατηγορία με το λιγνίτη εντάσσεται η τύρφη η οποία σε εργαστηριακές έρευνες παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στην απομάκρυνση καδμίου και χαλκού. Βρέθηκε πως η προσροφητική ικανότητα της τύρφης για το κάδμιο είναι 300g/kg, ενώ αν προστεθεί NaOH η προσροφητική της ικανότητα αγγίζει τα 400g/kg (Fine *et al.*, 2005). Η προσροφητική ικανότητα της τύρφης εξετάστηκε και σε άλλο πείραμα στο οποίο ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα τα οποία προέρχονταν από την εκχύλιση της τύρφης. Τα χουμικά και φουλβικά οξέα σχημάτιζαν δεσμούς με τα ιόντα του χαλκού και με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα χαλκού απομακρύνονταν από το διάλυμα. Τέλος παρατηρήθηκε πως οι δεσμοί των χουμικών οξέων με τα ιόντα του χαλκού σχηματίζονταν σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτούς των φουλβικών οξέων (Gondar *et al.*, 2005).

Απόβλητα βιομηχανικών – γεωργικών διεργασιών ως προσροφητικά υλικά

Τα βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα αποτελούν σημαντικά χαμηλού κόστους προσροφητικά για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Απαιτούν μικρή κατεργασία, έτσι ώστε να αυξήσουν την προσροφητική τους ικανότητα. Το χαμηλό κόστος αυτών των υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Στην Ινδία πολλοί τύποι βιομηχανικών αποβλήτων όπως ο λιγνίτης, ο σίδηρος και η κόκκινη λάσπη έχουν μελετηθεί για την τεχνική ικανότητα που διαθέτουν, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το ρυπασμένο νερό. Ο χαμηλής κατηγορίας άνθρακας, όπως είναι ο λιγνίτης έχει μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα με τα βαρέα μέταλλα, λόγω της καρβοξυλικής ρίζας που διαθέτει. Αυτά τα υλικά υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες σε χώρες όπως η Αυστραλία και η Ινδία (Babel & Kurniawan, 2003).

Ελαιοπυρήνας

Ο ελαιοπυρήνας σε σχέση με άλλα φθηνά προσροφητικά υλικά βρίσκεται σε πλεονεκτική θέση λόγω του ότι παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στη Μεσόγειο και είναι ένα υλικό το οποίο δεν έχει αγοραστική αξία. Ακόμα λόγω της συγκεκριμένης κυτταρικής σύνθεσής του ο πυρήνας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό. Το κόστος του κυμαίνεται στα \$50/τόνο σε αντίθεση με τον ενεργό άνθρακα του οποίου το κόστος αγγίζει τα \$4500/τόνο (Gharai *et al.*, 1998). Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετά πειράματα έτσι

ώστε να ελεγχθεί η προσροφητική ικανότητα του πυρήνα. Σε ένα από αυτά χρησιμοποιήθηκε πυρήνας για την προσρόφηση του χαλκού από υδατικό διάλυμα. Χρησιμοποιήθηκαν 5g πυρήνα σε 100ml απιονισμένο νερό και διάφορες συγκεντρώσεις χαλκού, ενώ το pH ελέγχονταν με προσθήκη καυστικού νατρίου και υδροχλωρικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπάρχει δυνατότητα χρησιμοποίησης του πυρήνα ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του χαλκού. Με τη μέθοδο της συνεχούς ανάδευσης του μίγματος επιτεύχθηκε απομάκρυνση χαλκού έως και 60%, ενώ με τη μέθοδο της προσρόφησης σε στήλη η οποία περιείχε 80g πυρήνα παρατηρήθηκε πως μετά τη είσοδο 1l διαλύματος εμφανίστηκε το σημείο διαρροής. Ακόμα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να βρεθεί η ικανότητα αναγέννησης του προσροφητικού υλικού έδειξαν πως το αναγεννημένο προσροφητικό υλικό επιτυγχάνει προσρόφηση χαλκού περίπου 40% (Veglio*et al.*, 2003). Για τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα και ειδικότερα για το κάδμιο έρευνες έδειξαν πως επιτυγχάνονται υψηλές τιμές προσρόφησης και σε μικρό χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα πείραμα έδειξε πως ο πυρήνας μετά από δύο ώρες είχε προσροφήσει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα καδμίου, χαλκού και ψευδαργύρου (Pagnanelli*et al.*, 2002)

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά

Με τον όρο λιγνιτοκυτταρινούχα υλικά αναφερόμαστε σε υπολείμματα βιομάζας που προέρχονται από γεωργικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες. Επιπλέον τέτοια σύσταση συναντάται και στα υπολείμματα από την αποφλοίωση των οστράκων

Τα υλικά αυτά που προέρχονται από εξωσκελετικές δομές αρθροπόδων, κελύφη οστρακοειδών, μέρη φυτών και δέντρων κ.ά. χαρακτηρίζονται ως βιοπροσροφητικά υλικά τα οποία μέσω της λιγνίνης και κυτταρίνης που περιέχουν μπορούν να διεξάγουν τη διαδικασία της προσρόφησης (Macchi*et al.*, 1986; Chen&Chang, 1994; Kratochvil&Volesky, 1998; Bailey*et al.*, 1999; Johnson*et al.*, 2003; Basso*et al.*, 2004; Tobiasson, 2004; Lee*et al.*, 2005). Τα βιοπροσροφητικά υλικά φέρουν ιδιότητες όπως η επιλεκτικότητα προσρόφησης μετάλλων, η υψηλή προσροφητική ικανότητα οργανικών ουσιών και η οικονομική δυνατότητα αναγέννησης. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των κελυφών από μύδια, η χιτίνη βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ροφητική τους ικανότητα όσον αφορά τα μέταλλα (An*et al.*, 2001; Rae&Gibb, 2003; Vijayaraghavan*et al.*, 2005; Fu&Wang, 2011).

Την τελευταία δεκαετία μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με κονιορτοποιημένα κελύφη οστράκων παρουσίασαν υψηλές απομακρύνσεις, Hg, Cu, Cd and Zn, έως και 90%, συγκρίσιμες με άλλα προσροφητικά υλικά (Tudor, 1999, Köhler*et al.*, 2007; Ok*et al.*, 2011; Yan-

jiao,2011). Μικρός αριθμός μελετών εξέτασαν τη δυνατότητα χρήσης κονιορτοποιημένων κελυφών για την απομάκρυνση χρωμάτων (Figueiredo*et al.*, 2005; Papadimitriou*et al.*, 2017) καθώς και για την ανάκτηση λιπαντικών ελαίων (Osakwe&Maduako, 2004). Πιο πρόσφατες μελέτες ανέδειξαν τη χρησιμότητα των κελυφών από μύδια ως εδαφοβελτιωτικά, ιδιαίτερα σε εδάφη με όξινες ιδιότητες καθώς και στην αποκατάσταση ορυχείων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της Γαλικίας, Β.Δ Ισπανίας, όπου από το 2009 τα κελύφη των μυδιών αντί να αποτελούν απόβλητα αξιοποιούνται σε ποσοστό 80% ως πρόσθετα ζωοτροφών, δομικών υλικών, ως εδαφοβελτιωτικά και υλικά αποκατάστασης εδαφών (Iglesias-Teixeira*et al.*, 1977; Asensio-Fandiño*et al.*, 2008; Álvarez-Rodríguez*et al.*, 2009).

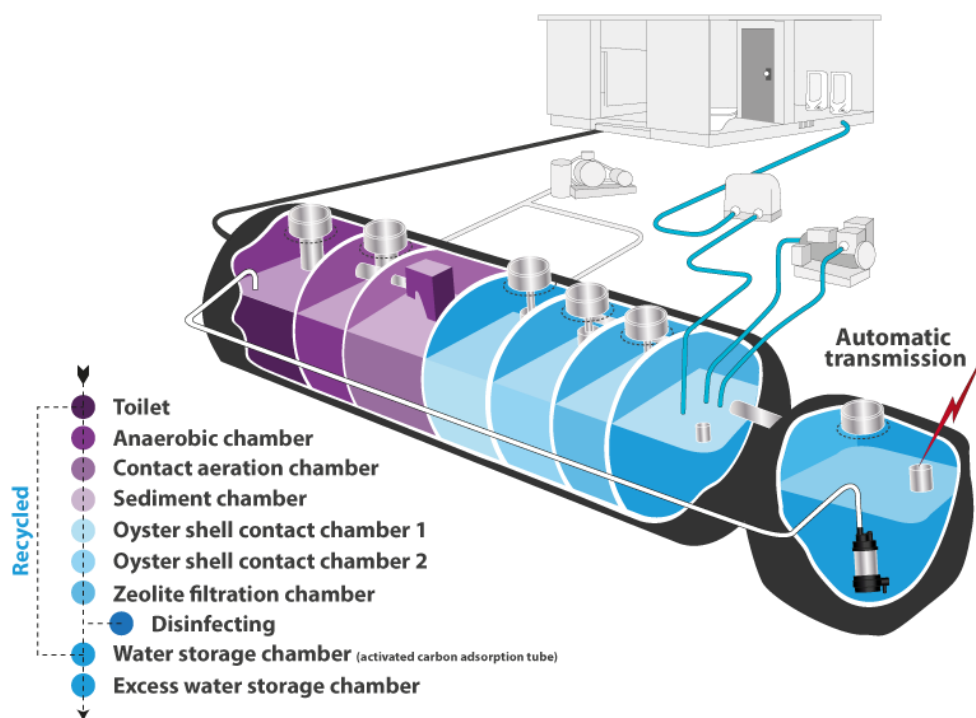
2.4. Σύγχρονα παραδείγματα-εφαρμογές

Η περίπτωση του AquamakeSystem (αυτόνομη μονάδα επεξεργασίας).

Η συγκεκριμένη λύση αναπτύχθηκε από την Ιαπωνική Ecowεία και αποτελεί ένα επανασταστικό αυτόνομο σύστημα επεξεργασίας νερού και ανακύκλωσης υγρών αποβλήτων της Γαλλοιαπωνικής εταιρίας SLQI Systems.

Η συγκεκριμένη λύση παρουσιάζεται ως μονόδρομος σε περιπτώσεις με περιορισμούς στον υπό εγκατάσταση χώρο όπως:

- Αδυναμία παροχέτευσης με νερό.
- Αδυναμία καθορισμού αποδέκτη για τις εκροές στην έξοδο της μονάδας.
- Μεταβλητή συχνότητα της χρήσης του υπό μελέτη χώρου.
- Αυστηροί Περιβαλλοντικοί όροι της περιοχής.
- Η συγκεκριμένη εγκατάσταση θα πρέπει να παραμένει λειτουργική σε περίπτωση έκτακτων αναγκών-καταστροφών.



Εικόνα 13. Η δομή του AquamakeSystem/συστήματος επεξεργασίας λυμάτων και ανακύκλωσης του νερού.
(Πηγή: <http://www.sliqi.net/en-gb/products/aquamakesystem.aspx>)

Το συγκεκριμένο παράδειγμα αποτελεί μια τριτογενή εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με την ακόλουθη διάρθρωση (Εικόνα 13):

Πρωτογενής επεξεργασία

Τα λύματα οδηγούνται στον θάλαμο όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.

Δευτερογενής επεξεργασία

Ακολούθως δημιουργούνται αερόβιες συνθήκες μέσω υπόγειας διάθεσης οξυγόνου στον επόμενο θάλαμο και τα λύματα οδηγούνται τελικά στον θάλαμο καθίζησης.

Τριτογενής επεξεργασία

Μετά τον θάλαμο καθίζησης τα λύματα μετακινούνται προς τους θαλάμους 1&2 οι οποίοι έχουν πληρωθεί με κελύφη στρειδιών. Διερχόμενα τα λύματα από την συστοιχία των θαλάμων με τα κελύφη στρειδιών καταλήγουν εντέλει στον θάλαμο όπου υπάρχει φίλτρο από ζεόλιθο όπου και πραγματοποιείται η απολύμανση. Το απολυμασμένο νερό ακολούθως μεταγγίζεται στις υδραυλικές εγκαταστάσεις του κτιρίου και επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες της υγιεινής.

Τα προφανή πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων επικεντρώνονται στα κάτωθι:

1. Από την συγκεκριμένη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων δεν υπάρχει καμία εκροή. Ως εκ τούτου αποφεύγονται προβλήματα σχετιζόμενα με περιβαλλοντικούς όρους της περιοχής, αδυναμία χαρακτηρισμού αποδέκτη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής του συγκεκριμένου συστήματος επεξεργασίας λυμάτων υπάρχει στον Εθνικό Δρυμό του Ise-Shima της Ιαπωνίας.
2. Το συγκεκριμένο σύστημα είναι πρακτικά τελείως αυτόνομο έναντι της ανάγκης παροχέτευσης με νερό.
3. Η συγκεκριμένη μονάδα δεν έχει περιορισμό έναντι των εδαφολογικών συνθηκών ή το ανάγλυφο του εδάφους κατά την τοποθέτηση της. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από την τοποθέτηση μονάδων σε πληθώρα ορειβατικών καταφυγίων της Ιαπωνίας αλλά ακόμα και στο όρος Φούτζι με υψόμετρο 3770m.
4. Η αυτονομία του συστήματος εξοικονομεί δαπάνες έναντι υδροδότησης και ανάγκης επιθεώρησης των εγκαταστάσεων τους.
5. Τα λειτουργικά κόστη των συγκεκριμένων μονάδων είναι απόλυτα διαχειρίσιμα. Αυτό προκύπτει από το γεγονός πως οι μοναδικές ανάγκες του συστήματος είναι η πλήρωση των θαλάμων με κελύφη στρειδιών αλλά και με εμπλουτισμό με ενεργό άνθρακα.

Σύμφωνα με τα στοιχεία της κατασκευάστριας εταιρίας (<https://www.ecoeiwa.co.jp/aqwamake-product-english>) το συγκεκριμένο σύστημα διέπεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Τα κελύφη των οστράκων χρησιμοποιούνται ως μέσο απολύμανσης.
- Το σύστημα λειτουργεί καλά ακόμα και κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες.
- Το προκύπτον μετά την επεξεργασία νερό είναι άχρωμο, άοσμο και απαλλαγμένο από όλα τα *E.coli*.
- Το BOD της μετεπεξεργασίας είναι χαμηλότερο του 5ppm (υπόσχονται μείωση του BOD σε ποσοστό 90%). Χαρακτηριστικά ο καθηγητής του πανεπιστημίου της Χιροσίμα κ. Sosuke Shitara αναφέρθηκε σε BOD κάτω από 1ppm!

Το γεγονός πως η συγκεκριμένη πρακτική:

- έχει υλοποιηθεί σε πληθώρα περιπτώσεων,
- τα ειδικά της χαρακτηριστικά

- αλλά και το γεγονός πως παρουσιάζεται από το Υπουργείο Υποδομών και Μεταφορών της Ιαπωνίας ,των πολλών ρυθμιστικών διατάξεων, ως νέο τεχνολογικό σύστημα (NETIS / New Technology Information System), φανερώνει την δυναμική και προστιθέμενη αξία που έχουν κατά την επεξεργασία των λυμάτων τα απορριπτόμενα κελύφη των οστρακοειδών.

Χρήση ως αδρανές υλικό των κατασκευών

Όπως αναφερθήκαμε επισταμένως στην ιστορική ανασκόπηση ανά τους αιώνες χρησιμοποιήθηκαν τα βιοϋλικά των οστράκων σε όλες τις εκφάνσεις της ανθρώπινης ζωής και κυρίως για την κάλυψη της ανάγκης στέγασης (κατασκευή κατοικιών) και μετακίνησης (κατασκευή έργων οδοποιίας).

Η μέθοδος κατασκευής των κτιρίων βασίζονταν εν πολλύς στην χρήση άμμου, νερού, σπασμένων οστράκων και στάχτης το γνωστό tabby. Με την πάροδο των ετών και την ανάγκη για την εξασφάλιση της αντοχής, της διάρκειας και της ασφάλειας των κατασκευών προέκυψαν κάποιοι περιορισμοί και κάποιες προϋποθέσεις για την χρήση των κελυφών των οστράκων ως δομικού υλικού. Για τον λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί κάποιοι κανονισμοί τους οποίους και πρέπει να διέπουν τα οικοδομικά υλικά για λόγους ποιότητας και ασφάλειας όπως η Κοινοτική Οδηγία Νο.305/2011.

Σειρά μελετών απέδειξε πως τα χαρακτηριστικά των κελυφών των οστράκων είναι παρόμοια με αυτά του φυσικού ασβεστόλιθου. Για τον λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ως αδρανές όσο και ως υποκατάστατο του τσιμέντου. Στην περίπτωση της θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι εφικτή η διαμόρφωσή τους σε διαμέτρους μικρότερων κομματιών, καλύτερης εργασιμότητας. (Moetal., 2018). Σε κάθε περίπτωση η ακόλουθόμενη αρχή είναι για χρησιμοποίηση θραυσμάτων κελυφών ως αδρανή μόνο σε ποσοστό αντικατάστασης που αγγίζει το 20% και με την προϋπόθεση ότι θα χρησιμοποιηθούν σε μη κατασκευαστικά έργα. (Moetal.,2018; Yangetal.,2005,2010).

Η αυξανόμενη ζήτηση ελαφρών, ανανεώσιμων και εξαιρετικών θερμομονωτικών υλικών οδήγησε στην αναζήτηση υλικών βιομάζας υψηλής απόδοσης με καλή μηχανική συμπεριφορά και θερμική αγωγιμότητα.

Η ενσωμάτωση των οστράκων στον κατασκευαστικό τομέα οδήγησε σε μείωση του χρησιμοποιούμενου νερού και σε αύξηση των χρόνων εκμετάλλευσης των παραγόμενων κονιαμάτων. Αυτά τα δυο στοιχεία αποτελούν μεγάλο πλεονεκτήμα καθώς οδηγούν σε αύξηση της απόδοσης και βελτίωση στην επίστρωση των παραγόμενων κονιαμάτων (κυρίως

σε μορφή πάστας όπως ο σοβάς) σε περιοχές με ζεστά κλίματα. Από έρευνες στην τεχνολογία των υλικών προέκυψε πως τα κονιάματα που περιείχαν αλεσμένα όστρακα (πούδρα) απέδωσαν επαρκή αντοχή, λιγότερη συρρίκνωση κατά την ξήρανση και χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με το συμβατικό τσιμέντο. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι τα όστρακα μπορούν να εφαρμοσθούν ως υποκατάστατο του τσιμέντου σε μίγματα κονιάματος και μπορεί να βελτιώσουν την εργασιμότητα του κονιάματος και ενδεχομένως της θερμομόνωσης της κατασκευής λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας εγκλωβισμένου αέρα που εμφανίζουν (απόρροια της ετερογενούς και γωνιώδους μορφής των αδρανών τους).

Σε άλλες έρευνες δόθηκε βαρύτητα στην αντιπαραβολή της χημικής σύνθεσης του εμπορικά χρησιμοποιούμενου κοινού CaCO_3 και τα κελύφη μυδιών και στρειδιών. Από την έρευνα επιβεβαιώθηκε η θέση πως τόσο τα κελύφη μυδιών όσο και αυτά των στρειδιών παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερη, ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO) από το κοινό εμπορικά χρησιμοποιούμενο ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 . Εντούτοις υπάρχουν διαφορές στη χημική τους σύνθεση, γεγονός αναμενόμενο λόγω της φύσης των στρειδιών και μυδιών τα οποία λειτουργούν ως φίλτρα καθαρισμού μολυσμένων υδάτων. Ο Kurunczi και οι συνεργάτες του (Hamesteretal.,2012) για παράδειγμα, ανίχνευσαν υδράργυρο (Hg) και μόλυβδο (Pb) σε κοχύλια μυδιών, επειδή το νερό στο οποίο αναπτύχθηκαν αυτά τα μύδια ήταν μολυσμένο με τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα. Ο Chou από την πλευρά του ανίχνευσε ποσότητες μολύβδου [Pb] σε θυρίδες στρειδιών που καλλιεργούνταν στη Νέα Ορλεάνη (Hamesteretal.,2012). Συγκριτικά τα μύδια παρουσιάζουν επίσης υψηλότερη ποσότητα τριοξειδίου του σιδήρου Fe_2O_3 από τα στρείδια (Hamesteretal.,2012) (Πίνακας 3).

Το συγκεκριμένο οξείδιο μπορεί να επηρεάσει την οξείδωση των χρησιμοποιούμενων σπλισμών σε σπλισμένο σκυρόδεμα. Αντίστοιχα το τριοξείδιο του θείου SO_3 είναι έντονα υγροσκοπική ουσία και αφυδατώνει υλικά που περιέχουν νερό όπως το σκυρόδεμα. Ως εκ τούτου σε συνδυασμό με το αυξημένο πορώδες των θραυστών οστράκων στο σκυρόδεμα αποτελούν παράγοντες που οδηγούν με ακρίβεια στην διάβρωση του σκυροδέματος από χλωριόντα.

Πίνακας 3. Χημική σύνθεση κελυφών οστράκων και συμβατικού CaCO₃
(Πηγή: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392012000200006)

Table 1. Chemical composition of shellfish and commercial CaCO₃.

Oxides	Mussel (%)	Oyster (%)	CaCO ₃ (%)
CaO	95.7	98.2	99.1
K ₂ O	0.5	-	0.4
SiO ₂	0.9	-	-
SrO	0.4	-	-
Fe ₂ O ₃	0.7	-	-
SO ₃	0.7	0.7	-
MgO	0.6	-	-
Al ₂ O ₃	0.4	-	-

Σε κάθε περίπτωση υπάρχει μεγάλο πεδίο για έρευνα ως προς τις προϋποθέσεις επαναχρησιμοποίησης των οστράκων ως δομικά υλικά. Για παράδειγμα η ύπαρξη ιδιαίτερα αυξημένων συγκεντρώσεων θειικών αλάτων αλλά και η ύπαρξη οργανικής ύλης (υπολείμματα σώματος) στα όστρακα θέτει σαφή απαγόρευση χρησιμοποίησής τους σε κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος αλλά και προεντεταμένου σκυροδέματος ένεκα της αλκαλικής διάβρωσης, της ενανθράκωσης και της αύξησης των χλωριώντων που θα εμφανιστούν σχεδόν άμεσα σε στοιχεία της κατασκευής.

Μέχρις ότου η έρευνα αποδείξει την καταλληλότητα της χρήσης των οστράκων σε κατασκευαστικά έργα ας παρουσιάσουμε ίσως το πιο διαδεδομένο πεδίο όπου βρίσκει εφαρμογή η χρήση των απορριπτόμενων οστράκων ως αδρανές υλικό σε κατασκευές οι οποίες είναι και παράδειγμα κυκλικής οικονομίας.

Είναι χαρακτηριστικό πως σε χώρες όπως οι Η.Π.Α. και η Σουηδία καταρτίζονται ολοκληρωμένα Εθνικά προγράμματα που πραγματεύονται την ανακύκλωση των απορριπτόμενων οστρακοειδών σε επεμβάσεις επί του θαλάσσιου χώρου.



OYSTER RECOVERY®
PARTNERSHIP | ORP

Εικόνα 14. Ο μη κερδοσκοπικός συνεταιρισμός για την διασφάλιση των στρειδιών του κόλπου Chesapeake και των ακτών της Virginia (Πηγή:<https://oysterrecovery.org/>)

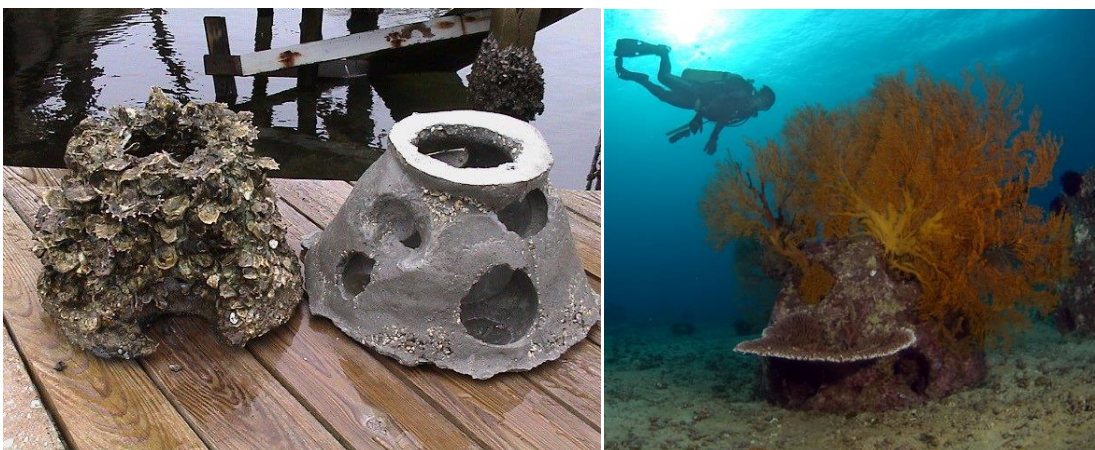
Οι προσπάθειες ανακύκλωσης και περισυλλογής των στρειδιών εξαπλώνονται ραγδαία στις Η.Π.Α. Στην περίπτωση των υφάλμυρων υφάλων από στρείδια έχει αποδειχθεί ο ζωτικός ρόλος που διαδραματίζουν στην αποκατάσταση των οικοτόπων καθαρίζοντας τα νερά στα οποία ζουν και δημιουργώντας προτιμώμενα ενδιαιτήματα για διάφορα είδη ψαριών. Οι

υφάλι από στρείδια βοηθούν στη σταθεροποίηση των ακτογραμμών και στην άμβλυση ορισμένων επιπτώσεων της αύξησης της στάθμης της θάλασσας ενώ εν μέρει λειτουργούν με την λογική του ενεργού άνθρακα βελτιώνοντας την ικανότητα του νερού να απορροφά την περίσσεια ατμοσφαιρικού CO₂. (Borsjeetal.,2011).

Οι εξελίξεις στον τομέα των υδατοκαλλιιεργειών και οι τεχνικές διαχείρισης της ελεύθερης αλιείας οδηγούν σε αύξηση της κατανάλωσης σε στρείδια ενισχύοντας το ενδιαφέρον των καταναλωτών για τη δημιουργία και την υποστήριξη μιας βιώσιμης βιομηχανίας θαλασσινών. Προς την κατεύθυνση αυτή βοηθούν προγράμματα ανακύκλωσης που αναπτύσσονται και λειτουργούν από τοπικές κοινότητες (Εικόνα 14).

Σύμφωνα με τα προγράμματα αυτά οι καταναλωτές αλλά κυρίως τα εστιατόρια υποχρεούνται να συλλέγουν και να επιστρέφουν τα απορριπτόμενα κελύφη των οστράκων στην Πολιτεία. Κατόπιν το συγκεντρωμένο βιοϋλικό μεταφέρεται στους χώρους όπου αυτά ανατρέφονται και αποτίθεται στον πυθμένα με σκοπό αφενός την δημιουργία υποστρώματος για την ανάπτυξη νέων άγριων στρειδιών και αφετέρου να οδηγήσουν στην δημιουργία νέων υφάλων από στρείδια (Εικόνα 15). Η βιωσιμότητα και εν τέλει η επιτυχία των τεχνητών υφάλων εξαρτάται σε μεγάλο ποσοστό και από τις ειδικές τοπικές συνθήκες περιβάλλοντος όπως για παράδειγμα την παλίρροια. (Wallesetal., 2016).

Μάλιστα για τα συγκεκριμένα προγράμματα υπάρχει μεγάλη διαφήμιση και ώθηση προκειμένου ο καθείς να δράσει εθελοντικά και να γίνει εν συνεχεία ενεργό μέλος του συγκεκριμένου προγράμματος.



Εικόνα 15. Κατασκευή τεχνητών υφάλων με χρήση blocks από κελύφη μυδιών και τσιμέντου.

(Πηγή: <https://reefinnovations.com/>)

2.5. Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

Η απουσία μεθόδων επαναχρησιμοποίησης ή ανάκτησης των απορριπτόμενων οστράκων μετά την αποκελύφωση γεννά τεράστια θέματα περιβαλλοντικής μόλυνσης. Η συνήθης υιοθετούμενη πρακτική πέριξ των μονάδων των μυδοκαλλιεργειών είναι η δημιουργία τεραστίων όγκων σε μορφή λόφων από απορριπτόμενα κελύφη. Κάποιες ελάχιστες από τις παραγόμενες ποσότητες οστράκων συνθλίβονται επί τόπου με την βοήθεια τροχοφόρων οχημάτων, κάποιες απορρίπτονται σε γύρω χερσαίες παράκτιες ή παρόχθιες περιοχές δημιουργώντας διάσπαρτους σκουπιδότοπους ενώ κάποιος αριθμός απορρίπτεται δίχως την παραμικρή επεξεργασία στη θάλασσα. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς αρχικά μακροσκοπικά υπάρχει οπτική όχληση από την αλλοίωση της μορφής της περιοχής όπου δραστηριοποιούνται μονάδες οστρακοκαλλιεργειών. Ταυτόχρονα και ίσως ακόμα ενωρίτερα από την οπτική όχληση κάποιος γίνεται δέκτης μιας ιδιαίτερα άσχημης σχεδόν αποπνικτικής οσμής. Η διαδικασία που ακολουθείται στα αποκελυφωτήρια ανά τον κόσμο έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση οργανικού φορτίου μαζί με τα απορριπτόμενα όστρακα. Η σήψη που ακολουθεί το οργανικό φορτίο σε συνδυασμό με τον ιδιαίτερα αργό ρυθμό αποσάθρωσης των κελυφών αλλά και την μικροβιολογική αποσύνθεση των αλάτων σε αέρια όπως το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3) και οι αμίνες έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την δημιουργία και διατήρηση για μεγάλο διάστημα μιας σχεδόν μη διαχειρίσιμης ιδιαίτερα άσχημης οσμής η οποία εξαπλώνεται στις γύρω χερσαίες περιοχές.

Η παραμονή τεραστίων ποσοτήτων αποσαθρωμένων οστράκων επί του εδάφους έχει ως επακόλουθο την πρόκληση μεγάλης επιβάρυνσης στην χλωρίδα και την πανίδα υποβαθμίζοντας παράλληλα την ποιότητα ζωής των ανθρώπων που κατοικούν σε γύρω περιοχές. Η έκπλυση των απορριμάτων από όστρακα δημιουργεί αφενός έκπλυμα που κατευθύνεται στο υδάτινο στοιχείο (θάλασσες, ποτάμια και λίμνες) προκαλώντας ρύπανση και μόλυνση του οικοσυστήματος (ψάρια, βλάστηση, μικροοργανισμών κ.λ.π.) όπως και επιβάρυνση στο διακινούμενο πόσιμο νερό λόγω τροφοδοσίας των πηγών υδροληψίας με επιβαρυμένα στοιχεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

3.1. Συλλογή κελυφών και επεξεργασία

Κελύφη μυδιών συλλέχθηκαν από το αποκελυφωτήριο μυδιών «Τσιάρας Σπύρος & Αλέξανδρος» που δραστηροποιείται στην περιοχή της Χαλάστρας Θεσσαλονίκης (Εικόνα 16). Τα κελύφη καθαρίστηκαν από τυχόν υπολείμματα σώματος, εσωτερικά των θυρίδων και αφαιρέθηκαν οι επιβιώτες εξωτερικά, στο σημείο που αυτό ήταν δυνατό και στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 200°C για 24h (Εικόνα 17).



Εικόνα 16. Χρησιμοποιηθέντα κελύφη μυδιών.



Εικόνα 17. Διαδικασία ξήρανσης χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.

Ακολούθησαν δυο στάδια επεξεργασίας. Κατά το πρώτο στάδιο τα κελύφη θρυματίστηκαν με οικιακή συσκευή τεμαχισμού, ενώ στη δεύτερη φάση κονιορτοποιήθηκαν (Εικόνα 18). Στην πρώτη περίπτωση του τεμαχισμού πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των διαφορετικών διαμέτρων των θραυσμάτων των οστράκων.

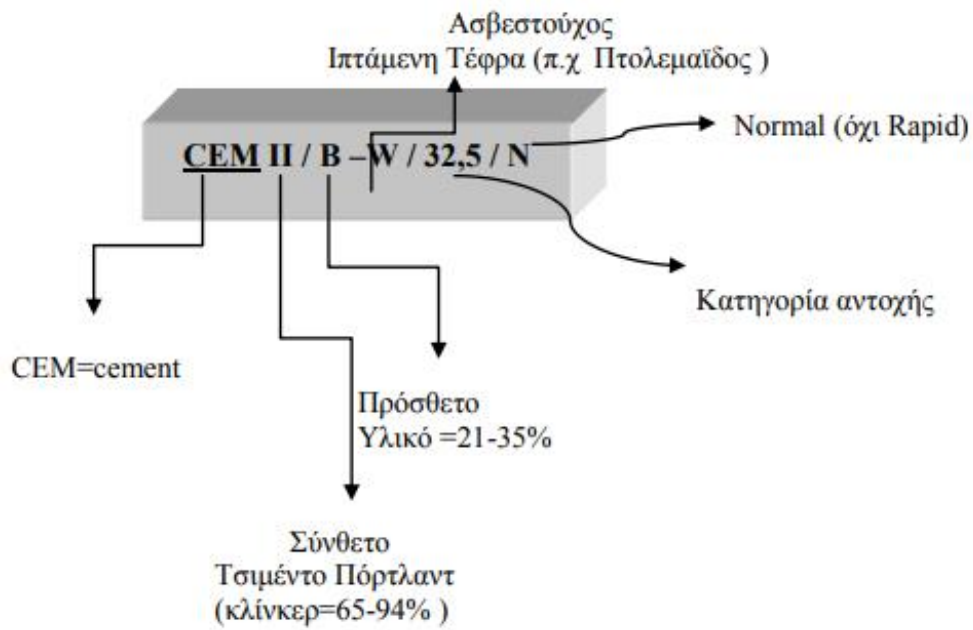


Εικόνα 18. Διαδικασία κονιορτοποίησης ξηραμένων χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.

3.2. Τσιμέντο

Για τις ανάγκες της ΜΔΕ επιλέχθηκαν τρεις (3) τύποι του τσιμέντου Portland (Εικόνα 20). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι κάτωθι τρεις (3) τύποι τσιμέντου (Εικόνα 19):

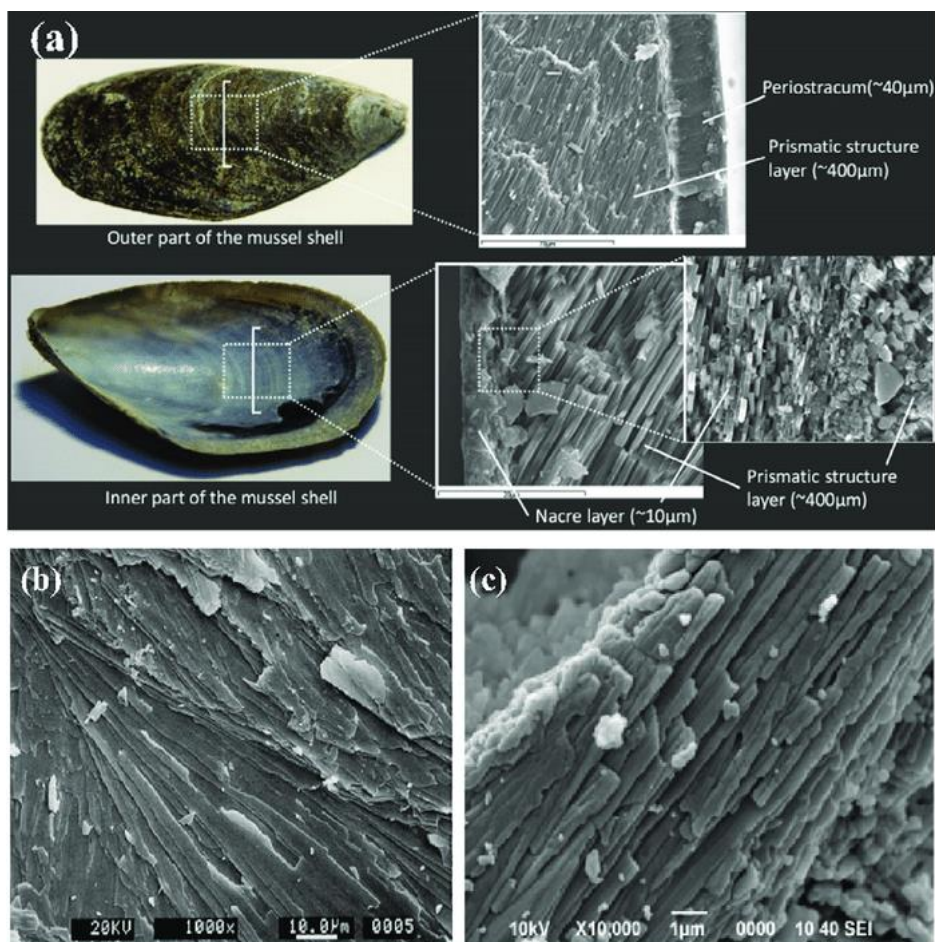
- CEM I 52,5N (Κοινό τσιμέντο Portland υψηλής αντοχής)
- CEM II/A-M(W-L) 42,5R (Σύνθετο τσιμέντο πρώιμης ανάπτυξης αντοχής)
- CEM IV/B(P-W) 32,5N (Ποζολανικό τσιμέντο κοινής αντοχής)



Εικόνα 19. Ονοματολογία τσιμέντου κατά ΕΛΟΤ EN 197-1.



Εικόνα 20. Χρησιμοποιηθείσες ποιότητες τσιμέντου.



Εικόνα 21. Η διαστρωμάτωση στα κελύφη των μυδιών.

(Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Dumped-seashells-with-remaining-flesh-12_fig1_322195850)

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επιμέρους σύνθεση τόσο των τριών (3) ειδών χρησιμοποιούμενων τσιμέντων όσο και των συγκεντρώσεων παραμέτρων των κελυφών των μυδιών.

Πίνακας 4. Σύνθεση τύπων τσιμέντων και κελυφών μυδιών.

Oxides (%) Components (%)	Τύπος τσιμέντου			Κελύφη Μυδιών	
	I	II/A-M	IV/B	Παράμετρος	Συγκέντρωση
Si ₂ O ₃	19,38	19,60	29,99	Organic content	7,50 %
Al ₂ O ₃	4,28	5,90	11,22	Dry content	99,10 %
Fe ₂ O ₃	3,24	3,50	3,83	Kjeldahl Nitrogen	0,57 %
CaO	64,11	60,40	47,92	Ca (ως CaCO ₃)	97,10 %
MgO	3,43	2,20	2,14	K	148,80 mg/kg
K ₂ O	0,57	0,60	0,95	Mg	1660,20 mg/kg
Na ₂ O	0,17	0,42	0,38	Cd	0,10 mg/kg
Na ₂ Oeq	0,55	0,94	1,10	Cr	1,10 mg/kg
SO ₃	3,09	3,20	2,60	Cu	37,40 mg/kg
LOI	3,73	6,32	2,56	Pb	0,60 mg/kg
				Zn	2,80 mg/kg
Κλινκερ	90,30	80,0	58,0	Ni	0,20 mg/kg
Ασβεστόλιθος	4,70	6,00	2,00	P	152,80 mg/kg

Οxides (%) Components (%)	Τύπος τσιμέντου			Κελύφη Μυδιών	
	I	II/A-M	IV/B	Παράμετρος	Συγκέντρωση
Ποζολάνη	0,00	7,30	20,00		
Ιπτάμενη τέφρα	0,00	5,40	18,00		
Γύψος	5,00	5,00	2,00		

3.3. Φυσικά Αδρανή

Τα αδρανή υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 22), ήταν θραυστά λατομείου στις κάτωθι τρεις (3) κοκκομετρίες (Πίνακας 5):

Πίνακας 5. Κοκκομετρίες χρησιμοποιηθέντων συνήθων αδρανών.

	No/in κόσκινου	ή	Οπή κόσκινου mm
Κοκκομετρία 1 ^η	No ½" > d > No4	ή	12,70 > d > 4,76
Κοκκομετρία 2 ^η	No4 > d > No8	ή	4,76 > d > 2,38
Κοκκομετρία 3 ^η	No8 > d > No16	ή	2,38 > d > 1,19



Εικόνα 22. Χρησιμοποιηθέντα αδρανή στο εργαστήριο.

Μετά την σύνθλιψη των κελυφών σε ικανοποιητικό μέγεθος διεξήχθησαν αναλύσεις κόσκινου προκειμένου να επιτευχθεί κατανομή μεγέθους θραυστών κελυφών ανάλογη με τον επιθυμητό σχεδιασμό μίγματος (αντίστοιχης κοκκομετρίας των χρησιμοποιούμενων αδρανών).



Εικόνα 23. Στήλη κοκκομετρίας για την κλασμάτωση μεγεθών των κονιοροποιημένων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.

Η κοκκομετρική ανάλυση διενεργήθηκε με τη χρήση στήλης κοκκομετρίας (Εικόνα 23). Με το πέρας της μηχανικής κοσκίνισης ολοκληρώθηκε η διαδικασία με χειροκίνητη μέθοδο. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται ότι έχει επιτευχθεί ο διαχωρισμός των κόκκων και ότι δεν προκύπτει επιπλέον διερχόμενο υλικό από το κάθε κόσκινο (Εικόνα 24).



Εικόνα 24. Παρασκευή κλασμάτων κοσκίνου κονιοροποιημένων χρησιμοποιούμενων κελυφών μυδιών στο εργαστήριο.

3.4. Μέθοδοι Ανάμειξης και Συμπύκνωσης

3.4.1. Κελύφη Μυδίων

Τα κελύφη των μυδίων χρησιμοποιήθηκαν σε τρεις (3) κοκκομετρίες. Η κοκκομετρική ανάλυση διενεργήθηκε σύμφωνα με τα Αμερικάνικα πρότυπα κατά ASTM C136. Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή από μύδια προέκυψαν ως το προϊόν που διερχόταν κάθε φορά μεταξύ των κοσκίνων: Νο ½''- Νο 4, Νο 4 - Νο 8 και Νο 8 - Νο 16 (Πίνακας 5).

Το ξηρό φαινόμενο βάρος υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\gamma_d = (W_s/V), (g/cm^3)$$

όπου: γ_d : το ξηρό φαινόμενο βάρος ή ξηρή πυκνότητα,

W_s : το βάρος των ξηρών κόκκων των κελυφών

V : ο συνολικός όγκος των κελυφών

Πορώδες (porosity), n ή \emptyset , ορίζεται ως το ποσοστό του όγκου του πετρώματος που καταλαμβάνεται από κενά και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$n = V_v/V, \text{ εκφράζεται είτε με δεκαδικό αριθμό είτε ως κλάσμα}$$

όπου: n : το πορώδες

$V_v = V - V_s$: ο όγκος των κενών των κελυφών

V : ο συνολικός όγκος των κελυφών

V_s : ο όγκος των ξηρών κόκκων των κελυφών

- Μεγέθη κόκκων: $12,70 > d > 4,76\text{mm}$

$$\gamma_d = (838,90 - 76,50) / 1000 = 0,7624\text{g/cm}^3$$

$$n = 666,90 / 1000 = 0,666$$

- Μεγέθη κόκκων: $4,76 > d > 2,38\text{mm}$

$$\gamma_d = (1206,20 - 76,50) / 1000 = 1,1297\text{g/cm}^3$$

$$n = 469 / 1000 = 0,469$$

- Μεγέθη κόκκων: $2,38 > d > 1,19\text{mm}$

$$\gamma_d = (1225,10 - 76,50) / 1000 = 1,1486\text{g/cm}^3$$

$$n = 469 / 1000 = 0,469$$

3.4.2. Κοινά Αδρανή Υλικά

Τα αδρανή υλικά (ασβεστολιθικά και αμμοχάλικα) χρησιμοποιήθηκαν σε τρεις (3) κοκκομετρίες. Η κοκκομετρική ανάλυση διενεργήθει σύμφωνα με τα Αμερικάνικα πρότυπα κατά ASTM C136. Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή από μύδια προέκυψαν ως το προϊόν που διερχόταν κάθε φορά μεταξύ των κοσκίνων: Νο ½''-4, Νο 4-8 και Νο 8-16.

Το ξηρό φαινόμενο βάρος υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\gamma_d = (W_s/V), (g/cm^3)$$

όπου: γ_d : το ξηρό φαινόμενο βάρος ή ξηρή πυκνότητα,

W_s : το βάρος των ξηρών κόκκων των αδρανών

V : ο συνολικός όγκος των αδρανών

Πορώδες (porosity), n ή ϕ , ορίζεται ως το ποσοστό του όγκου του πετρώματος που καταλαμβάνεται από κενά και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$n = V_v/V, \text{ εκφράζεται είτε με δεκαδικό αριθμό είτε ως κλάσμα}$$

όπου: n : το πορώδες

$V_v = V - V_s$: ο όγκος των κενών των αδρανών

V : ο συνολικός όγκος των αδρανών

V_s : ο όγκος των ξηρών κόκκων των αδρανών

- Μεγέθη κόκκων: 12,70 > d > 4,76mm

$$\gamma_d = (1528-76,50)/1000=1,4515g/cm^3$$

$$n = 409,60/1000=0,409$$

- Μεγέθη κόκκων: 4,76 > d > 2,38mm

$$\gamma_d = (1551,70-76,50)/1000=1,4752g/cm^3$$

$$n = 426,80/1000=0,426$$

- Μεγέθη κόκκων: 2,38 > d > 1,19mm

$$\gamma_d = (1490,60-76,50)/1000=1,4141g/cm^3$$

$$n = 489/1000=0,489$$

3.5. Παρασκευή και Έλεγχος Δοκιμών

Οι διαδικασίες παρασκευής και συντήρησης των παραχθέντων δοκιμών σκυροδέματος διέπονται από τα Πρότυπα δοκιμών - σκληρυμένου σκυροδέματος:

- EN 12390-1:2000 Μέρος 1: Σχήμα, διαστάσεις κ.λ.π. απαιτήσεις δοκιμών και μητρών
- EN 12390-2:2009 Μέρος 2: Προετοιμασία και συντήρηση δοκιμών για δοκιμές αντοχής
- EN 12390-3:2009 Μέρος 3: Δοκιμή αντοχής σε θλίψη
- EN 12390-4:2000 Μέρος 4: Προδιαγραφές για μηχανές δοκιμής αντοχής σε θλίψη

3.5.1. Παρασκευή Δοκιμών

Συσκευές:

- Μήτρες δοκιμών σκυροδέματος από plexiglass (5.1x5.1x6.0cm) σύμφωνα με το EN 12390-1

Μέσα συμπύκνωσης δοκιμών:

- Μεταλλική ράβδος συμπύκνωσης κυκλικής διατομής με στρογγυλεμένα άκρα, διαμέτρου 16mm και μήκους περίπου 380mm
- Μεταλλικές σέσουλες πλάτους 50mm & 100mm
- Μυστρί μεταλλικό
- Δοχείο ανάμιξης του σκυροδέματος
- Ματσόλα
- Λάδι λίπανσης των μητρών & πλαστελίνη για την σφράγιση της οπής στην βάση έδρασης τους

3.5.1.1. Διαδικασία Παρασκευής

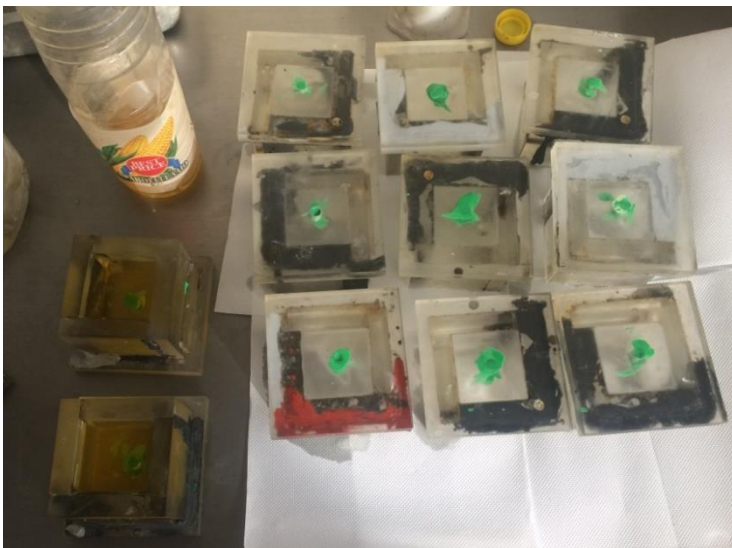
Εργαστηριακά δοκίμια παρήχθησαν σε τρεις διαδοχικές σκυροδετήσεις κατά τις ημερομηνίες 09.11.2019, 16.11.2019 & 20.11.2019 αντίστοιχα (Πίνακας 6). Σε κάθε σκυροδέτηση παρήχθησαν δεκαοκτώ (18) κυβικά δοκίμια διαστάσεων 51mmx51mmx60mm.

Συνολικά παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν 54 κυβικά δοκίμια από τις 3 σκυροδετήσεις. Χρησιμοποιήθηκαν τύποι τσιμέντου κατηγορίας αντοχής CEM 32,5N , 42,5R &

52,5N και τρεις κοκκομετρικές αδρανών και κελυφών ($12,70 > d > 4,76\text{mm}$, $4,76 > d > 2,38\text{mm}$ και $2,38 > d > 1,19\text{mm}$)

Προετοιμασία δοκιμών:

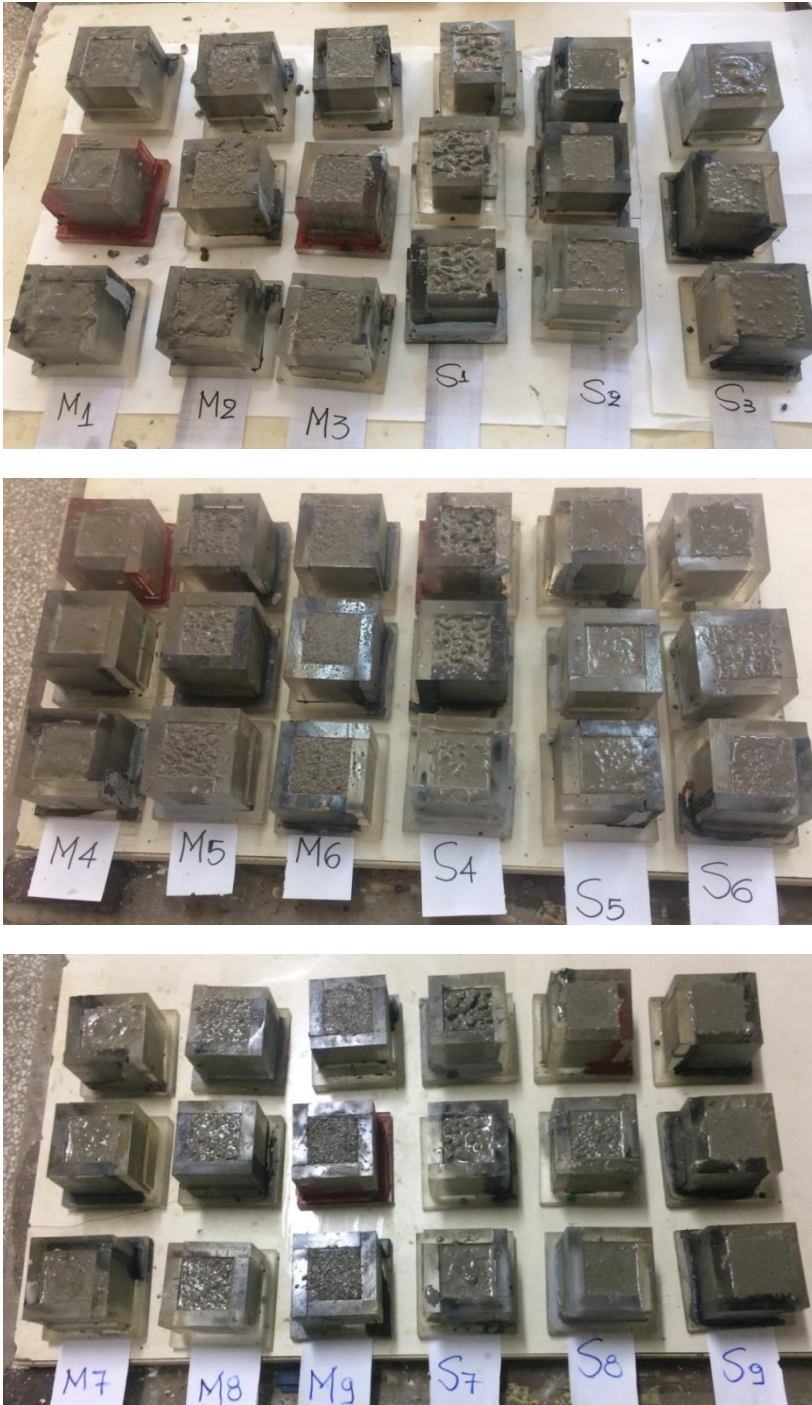
- Επαλείφονται οι μήτρες σκυροδέματος με λεπτό στρώμα ορυκτελαίου (Εικόνα 25).



Εικόνα 25. Προετοιμασία μητρών δοκιμών στο εργαστήριο.

- Η τεχνική ανάμιξης που υιοθετήθηκε κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας, βασίστηκε στην χρήση ενός καθαρού, στεγνού κυλίνδρου δοκιμής πλαστικού 5" x 8" ως δοχείο ανάμιξης. Σύμφωνα με την ASTM C192 7.1.3 για ανάμειξη με το χέρι, τα κελύφη και το τσιμέντο συνδυάστηκαν επιμελώς.
- Για την παρασκευή του κονιάματος τσιμέντου χρησιμοποιήθηκε οικιακή μηχανή μίξερ. Αφού προστέθηκαν επί του δοχείου του μίξερ οι επιθυμητές αναλογίες τσιμέντου και νερού ακολούθησε ανάμειξη τους για δυο λεπτά. Ακολούθως το μείγμα αφέθηκε να ηρεμήσει για δυο λεπτά και έπειτα ακολούθησε βραδέως η έγχυση του επί του πλαστικού κυλίνδρου μέχρις ότου η μάζα αποκτήσει την επιθυμητή υφή και εμφάνιση με την ομοιόμορφη επικάλυψη των κελυφών.
- Η συμπύκνωση ξεκίνησε αμέσως μετά την τοποθέτηση του σκυροδέματος στη μήτρα και έγινε με την χρήση ράβδου συμπυκνώσεως.

Μετά την ολοκλήρωση της συμπυκνώσεως η επιφάνεια του σκυροδέματος επιπεδώθηκε. Με την ματσόλα χτυπήσαμε τα πλαϊνά της μήτρας και με την βοήθεια του μυστριού αφαιρέθηκε το πλεονάζον σκυροδέμα και επιπεδώθηκε το δοκίμιο του νωπού σκυροδέματος.



Εικόνα 26. Διαδικασία παραγωγής των συμβατικών (S_1 , S_2 κ.λ.π) αλλά και των πειραματικών (M_1 , M_2 κ.λ.π) δοκιμίων στο εργαστήριο.

- Η σήμανση του δοκιμίου έγινε με τρόπο ευκρινή επί της επιφάνειας του, χρησιμοποιώντας κατάλληλη κωδικοποίηση (Εικόνα 26 και Πίνακας 6) για την καλύτερη ιχνηλασιμότητα των δοκιμίων.



Εικόνα 27. Αποθήκευση και συντήρηση των συμβατικών (S₁, S₂ κ.λ.π) αλλά και των πειραματικών (M₁, M₂ κ.λ.π) δοκιμών στο εργαστήριο.

Πίνακας 6. Στοιχεία-κωδικοποίηση δοκιμών.

A/A Δοκιμής	Ημερομηνία Δοκιμής	Κωδικοποίηση Δοκιμών	Ποιότητα Τσιμέντου	Κοκκομετρία Αδρανών (mm)	Κοκκομετρία κελυφών (mm)
1	09.11.2019	M ₁	CEM I/52,5N	-	12,70>d>4,76
		M ₂	CEM I/52,5N	-	4,76>d>2,38
		M ₃	CEM I/52,5N	-	2,38>d>1,19
		S ₁	CEM I/52,5N	12,70>d>4,76	-
		S ₂	CEM I/52,5N	4,76>d>2,38	-
		S ₃	CEM I/52,5N	2,38>d>1,19	-
2	16.11.2019	M ₄	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	-	12,70>d>4,76
		M ₅	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	-	4,76>d>2,38
		M ₆	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	-	2,38>d>1,19
		S ₄	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	12,70>d>4,76	-
		S ₅	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	4,76>d>2,38	-
		S ₆	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R	2,38>d>1,19	-
3	20.11.2019	M ₇	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	-	12,70>d>4,76
		M ₈	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	-	4,76>d>2,38
		M ₉	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	-	2,38>d>1,19
		S ₇	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	12,7>d>4,76	-
		S ₈	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	4,76>d>2,38	-
		S ₉	CEM IV/ B(P-W) 32,5N	2,38>d>1,19	-

Πίνακας 7. Στοιχεία ποσοστών σύνθεσης δοκιμών.

Κωδ. Δοκιμών	w/c	Νερό w (Kg/m ³)	Τσιμέντο c (Kg/m ³)	(Kg/m ³) Αδρανή κοκκομετρίας 12,70>d>4,76 (mm)	(Kg/m ³) Αδρανή κοκκομετρίας 4,76>d>2,38 (mm)	(Kg/m ³) Αδρανή κοκκομετρίας 2,38>d>1,19 (mm)	Ποιότητα Τσιμέντου
S ₁	0,5	249	498	1451	-	-	CEM I/52,5N
S ₂	0,5	259	518	-	1475	-	CEM I/52,5N
S ₃	0,5	298	596	-	-	1414	CEM I/52,5N
S ₄	0,5	249	498	1451	-	-	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
S ₅	0,5	259	518	-	1475	-	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
S ₆	0,5	298	596	-	-	1414	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
S ₇	0,5	249	498	1451	-	-	CEM IV/ B(P-W) 32,5N
S ₈	0,5	259	518	-	1475	-	CEM IV/ B(P-W) 32,5N
S ₉	0,5	298	596	-	-	1414	CEM IV/ B(P-W) 32,5N
M ₁	0,5	405	810	760	-	-	CEM I/52,5N
M ₂	0,5	285	570	-	1129	-	CEM I/52,5N
M ₃	0,5	285	570	-	-	1114	CEM I/52,5N
M ₄	0,5	405	810	760	-	-	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
M ₅	0,5	285	570	-	1129	-	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
M ₆	0,5	285	570	-	-	114	CEM II/ A-M(W-L) 42,5R
M ₇	0,5	405	810	760	-	-	CEM IV/ B(P-W) 32,5N
M ₈	0,5	285	570	-	1129	-	CEM IV/ B(P-W) 32,5N
M ₉	0,5	285	570	-	-	1114	CEM IV/ B(P-W) 32,5N

3.5.2. Συντήρηση Δοκιμών

Την παρασκευή των κυβικών δοκιμών ακολουθήθηκε η διαδικασία που προβλέπεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12390-2. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε υγρό θάλαμο με θερμοκρασία 20 ± 5 βαθμών Κελσίου και ποσοστό υγρασίας $\geq 95\%$ μέχρι την θραύση τους (Εικόνα 27). Η μεταφορά των δοκιμών γινόταν λίγες ημέρες πριν από την προγραμματισμένη θραύση σε 28 ημέρες.

3.5.3. Θραύση Δοκιμίων

Η διαδικασία θραύσης των παραχθέντων δοκιμίων και η δοκιμή αντοχής τους σε θλίψη πραγματοποιήθηκε βάση των προβλεπομένων στο πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12390-2.

Με την απομάκρυνση των δοκιμίων από τον θάλαμο συντήρησης προβήκαμε σε έλεγχο της επιτεδότητάς τους αλλά και μέτρηση των διαστάσεων τους (με χρήση παχυμέτρου) με ανοχή $\pm 0,1\text{mm}$.

Ακολούθως τα δοκίμια τοποθετήθηκαν επί της πλήρους αυτοματοποιημένης υδραυλικής πρέσας (Instron model 4500KRX J4, που διαθέτουν τα εργαστήρια του ιδρύματος, Εικόνα 28) η οποία είναι σύμφωνη με το EN 12390-4 και προβήκαμε στις δοκιμές προσδιορισμού της ανθεκτικότητας σκυροδέματος σε θλίψη σύμφωνα με το EN 12390-3. Όλες οι ρυθμίσεις, οι χειρισμοί και οι δοκιμές θραύσης έγιναν μέσω ενός λογισμικού τύπου scada.



Εικόνα 28. Πρέσα θραύσης δοκιμίων στο χώρο του εργαστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το πορώδες είναι μια κρίσιμη παράμετρος επιρροής της αντοχής των πορωδών υλικών όπως το σκυρόδεμα. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται το υπολογισθέν πορώδες των παραχθέντων δοκιμίων σκυροδέματος που προέκυψαν τόσο με την χρησιμοποίηση συμβατικών αδρανών όσο και με την πλήρη αντικατάσταση των συμβατικών αδρανών από συνθέσεις κονιορτοποιημένων μυδιών. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε οι τιμές του πορώδους των παραχθέντων δοκιμίων σκυροδέματος με την χρήση θραυστών μυδιών παρουσιάζουν σύγκλιση προς τις αντίστοιχες των συμβατικά κατασκευασμένων δοκιμίων σκυροδέματος. Μέση τιμή \pm Τυπική απόκλιση για: Συμβατικά (S): $9,69 \pm 1,42$ και για Πειραματικά (M): $11,41 \pm 2,15$ (Πίνακας 8).

Με την συγκεκριμένη μελέτη ερευνάται η διακύμανση που προκύπτει στην υπολογισθείσα αντοχή ως συνάρτηση μόνο της κοινής ποιότητας τσιμέντου όπως και της κοκκομετρίας των χρησιμοποιούμενων αδρανών στα παραγόμενα δοκίμια των αναμείξεων.

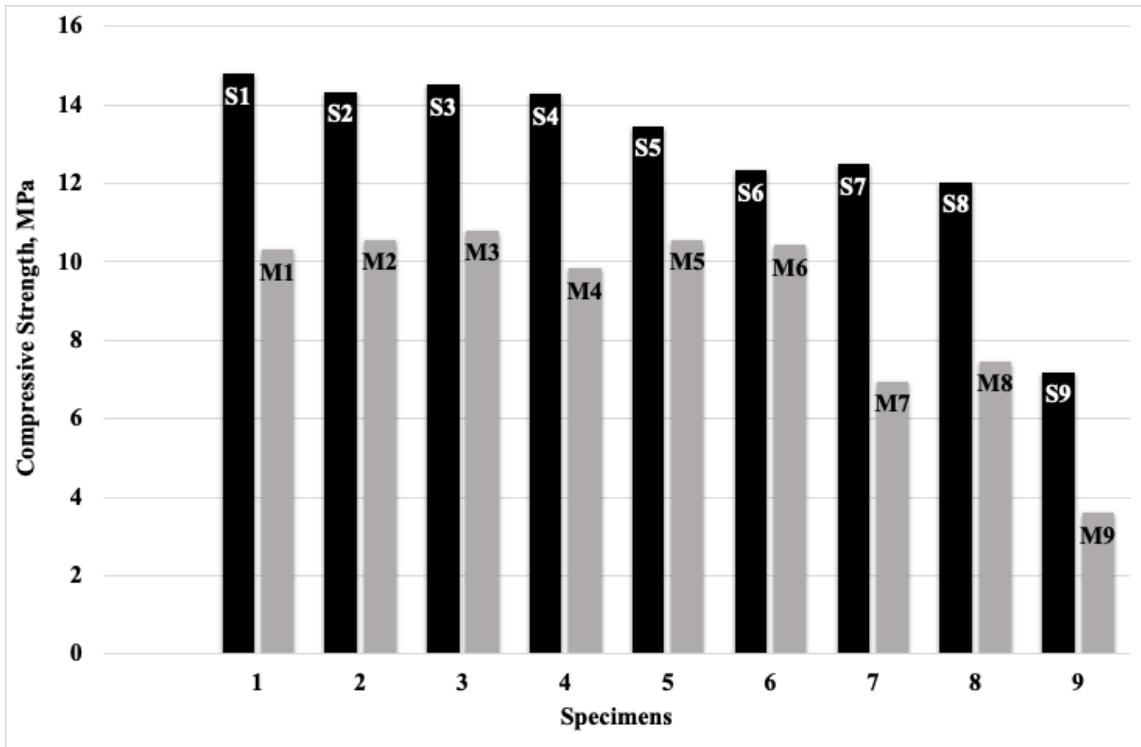
Πίνακας 8. Πορώδες των διαφορετικών μίξεων σκυροδέματος.

Κωδικοποίηση Δοκιμίων	Πορώδες (%)
S ₁	9,60
S ₂	9,70
S ₃	9,40
S ₄	8,25
S ₅	8,50
S ₆	8,00
S ₇	10,70
S ₈	10,60
S ₉	12,50
M ₁	11,80
M ₂	12,10
M ₃	12,70
M ₄	8,80
M ₅	8,76
M ₆	8,50
M ₇	13,10
M ₈	12,70
M ₉	14,20

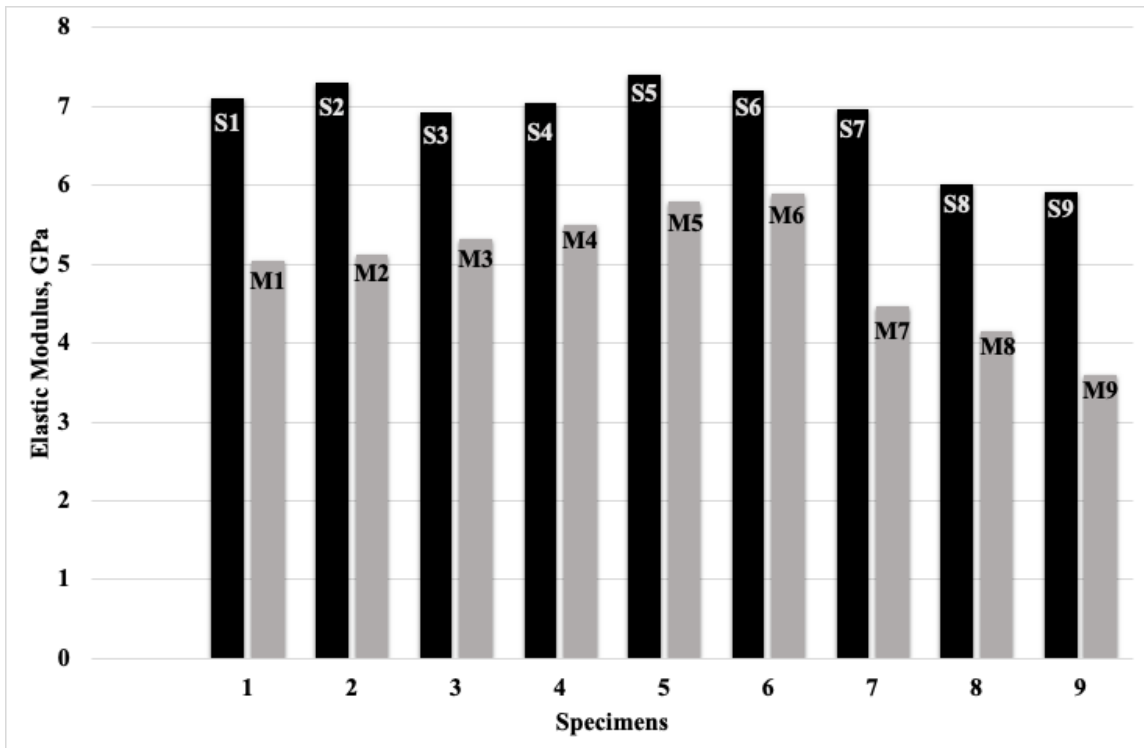
Επί των γραφημάτων των εικόνων 29 και 30 παρουσιάζονται αντίστοιχα η θλιπτική αντοχή όπως και το μέτρο ελαστικότητας τόσο των δοκιμίων σκυροδέματος συμβατικών

αδρανών όσο και αυτών που αποτελούνται από αδρανή κονιορτοποιημένων μυδιών κατά την 28 ημέρα. Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα προκύπτει πως οι μηχανικές παράμετροι όλων των δοκιμών σκυροδέματος που προέκυψαν με την χρήση διάφορων διαβαθμίσεων μυδιών βαίνει μειούμενη ως προς αυτή των συμβατικών δοκιμών σκυροδέματος. Αντίστοιχη μελέτη του Nguyen (etal.,2013) κατέληξε στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα. Μια πιθανή εξήγηση των αναφερόμενων αποτελεσμάτων θα μπορούσε να είναι πως η συνολική μηχανική συμπεριφορά του δοκιμίου είναι άμεσα εξαρτώμενη από την χαμηλή αντοχή των αδρανών από μύδια. Μια άλλη πιθανή εξήγηση του αποτελέσματος φαντάζει πως είναι οι χαλαροί δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ του τσιμεντοπολτού και των χρησιμοποιούμενων αδρανών από μύδια εξαιτίας της παρουσία της χιτίνης στην επιφάνεια των κελυφών η οποία ως πολυμερές οργανικό μειώνει τη δύναμη έλξης των ανόργανων χημικών ενώσεων των συσσωματωμάτων του τσιμέντου. (<http://article.sapub.org/10.5923.j.ajps.20170701.03.html>)

Η παρουσία αδύναμων ή ρηγματωμένων ζωνών διεπιφάνειας, αναμφισβήτητα κάνει κακό στις μηχανικές ιδιότητες της σύνθεσης. Ο Garcia (etal.,2017) πραγματοποίησε αναλύσεις σκανάροντας σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δείγματα σκυροδέματος αποτελούμενα από αδρανή μυδιών και απέδειξε πως στην διεπιφάνεια ανάμεσα στο εξωτερικό μέρος των κελυφών και του τσιμεντοπολτού εμφανίζονται κάποιες μικρορωγμές και υψηλό πορώδες. Ενώ η ζώνη διεπιφάνειας του εσωτερικού τμήματος του κελύφους (nacre layer, Εικόνα 21) παρουσιάζει παντελή έλλειψη δεσμών, εμφανίζοντας υψηλό πορώδες σε περιοχές κοιλοτήτων, εντούτοις θα πρέπει να επισημάνουμε πως η διαφορά στην μορφή των σωματιδίων θραύσης των μυδιών όπως και οι μέθοδοι ξήρανσης μεταξύ διαφορετικών μελετών μπορούν να οδηγήσουν σε διακυμάνσεις στο ποσοστό, παρουσίας χιτίνης. Δυσουσιαστικοί παράγοντες είναι καθοριστικοί για την εμφάνιση της χιτίνης, η ηλικία και το είδος του χρησιμοποιούμενου μυδιού. Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε ότι σωματίδια από τα αδρανή μυδιών μεγαλύτερης διαμέτρου εμφάνισαν μειωμένη ικανότητα στην δημιουργία δεσμών όπως η συσσωμάτωση ή η καθίζηση ,τόσο στην εξωτερική όσο και στην εσωτερική επιφάνεια των μυδιών. Εντούτοις περαιτέρω μελέτες θα πρέπει να διεξαχθούν με σκοπό τόσο την έρευνα του μηχανισμού δημιουργίας δεσμών όσο και επί των ανασταλτικών παραγόντων επιρροής.



Εικόνα 29. Γράφημα θλιπτικής αντοχής (MPa) των δοκιμών.



Εικόνα 30. Γράφημα μέτρου ελαστικότητας (GPa) των δοκιμών.

Γενικά, η μείωση της θλιπτικής αντοχής και του μέτρου της ελαστικότητας των δοκιμών σκυροδέματος με την χρήση αδρανών από κελύφη μυδιών κυμάνθηκε από 16,1% έως 39,8% και από 17,4% έως 39,1%, αντίστοιχα (Πίνακας 9). Ειδικότερα, η ποιότητα του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου επηρέασε σημαντικά τις παραμέτρους αντοχής των δοκιμών με αδρανή από κελύφη μυδιών. Η χρήση του τύπου CEM II/A-M(W-L) 42,5R κατέδειξε την μικρότερη μείωση επί των παραγόντων αντοχής. Συγκεκριμένα για την θλιπτική αντοχή το ποσοστό μείωσης κυμάνθηκε μεταξύ, 16,1% και 31% και για το μέτρο ελαστικότητας το ποσοστό μείωσης κυμάνθηκε μεταξύ 17,4% και 22,0%. Αντίστοιχα για τα δοκίμια σκυροδέματος με χρήση αδρανών μυδιών και χρήση του τύπου τσιμέντου CEM IV/B(P-W) 32,5N καταγράφηκαν η μεγαλύτερη μείωση τόσο για την θλιπτική αντοχή με ποσοστό από 31,0% έως 39,8% όσο και για το μέτρο ελαστικότητας με ποσοστό από 31,1% έως 39,1%.

Πίνακας 9. Μείωση των παραμέτρων αντοχής των δοκιμών σκυροδέματος από μύδια.

Κωδικοποίηση Δοκιμών	Αντοχή σε θλίψη (%)	Μέτρο Ελαστικότητας (%)
M ₁	31,9	28,9
M ₂	26,3	29,7
M ₃	25,6	23,1
M ₄	31,0	22,0
M ₅	21,4	21,6
M ₆	16,1	17,4
M ₇	31,0	35,9
M ₈	37,9	31,1
M ₉	39,8	39,1

Αποτελεί κοινή παραδοχή πως η αντοχή του σκυροδέματος δεν σχετίζεται μόνο με τον βαθμό ενυδάτωσης του τσιμεντοπολτού και την βαθμιαία αύξηση της αντοχής του αλλά και με το πορώδες. Αναλύοντας τα αποτελέσματα του πορώδους μπορεί κάποιος να συμπεράνει ότι η χρησιμοποίηση του τύπου τσιμέντου CEM II/A-M(W-L) 42,5R επιφέρει μεγαλύτερη επίδραση στην μείωση του πορώδους τόσο στα συνήθη δοκίμια όσο και στα αντίστοιχα που έγινε χρήση μυδιών ως αδρανή, ένα φαινόμενο που αποδίδεται στην ενσωματωμένη ποζολάνη αλλά και τον ασβεστόλιθο. Η καίρια επίδραση του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου στην περίπτωση των δοκιμών σκυροδέματος με κωδικοποίηση M₅ και M₆ (χρήση μυδιών ως

αδρανή) αποτυπώνεται στον περιορισμό της μείωσης των ποσοστών αντοχής από 16,1% έως 21,4% και από 17,4% έως 21,6% για την θλιπτική αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών απέδειξαν επίσης πως η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη αντοχής των σκυροδεμάτων με την χρήση μυδίων. Η πιο σημαντική επισήμανση είναι πως τα δοκίμια των σκυροδεμάτων από μύδια (με κωδικοποίηση M_1 , M_4 και M_7) τα οποία σκυροδετήθηκαν με χονδρόκοκα αδρανή (4,76 – 12,7mm κοκκομετρία) παρουσίασαν τιμές αντοχής χαμηλότερες από αυτές από τα αντίστοιχα δοκίμια συμβατικής κατασκευής τα οποία και περιείχαν στην σύσταση τους πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα τσιμέντου, για όλους ανεξαιρέτως τους τύπους του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου. Μια εξήγηση για τα αποτελέσματα αυτά είναι αυτή που προτάθηκε από τον Garcia (etal., 2017), ο οποίος ανέφερε πως η πεπλατυσμένη και λεπτή επιφάνεια των αδρανών από μύδια, και ιδιαιτέρως των χονδρόκοκα διαμορφωμένων μυδίων σε μορφή χαλικιού, λειτουργεί ως ένα εμπόδιο στην απορρόφηση νερού γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της αναλογίας ανάμειξης του νερού προς το τσιμέντο στην κάτω πλευρά του κελύφους, συνηγορώντας στον σχηματισμό ασθενέστερων δεσμών μεταξύ των δυο φάσεων (τσιμεντοπολτού και αδρανών), και ως εκ τούτου διαμορφώνουν ένα σκυροδέμα χαμηλής αντοχής. Η συγκεκριμένη υπόθεση-άποψη περί της βαρύνουσας σημασίας που διαδραματίζουν οι διαστάσεις των αδρανών επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν για την περίπτωση του λεπτότερου κλάσματος μυδίων (σκυροδέματα με λεπτόκοκα μύδια σε μορφή πούδρας κωδικοποίηση M_3 και M_6), τα οποία και παρουσίασαν την μικρότερη μείωση τόσο στην θλιπτική αντοχή όσο και στο μέτρο ελαστικότητας όταν χρησιμοποιήθηκαν τύποι τσιμέντου CEM I/52,5N και CEM II/ A-M(W-L) 42,5R.

Εξετάζοντας τα παραγόμενα δοκίμια (ανάλογα του χρησιμοποιούμενου τύπου τσιμέντου) σε ζεύγη προκύπτουν κάποια επίσης εξαιρετικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Για τον λόγο αυτό αντιπαραβάλλουμε τα αποτελέσματα μείωσης επί των παραμέτρων αντοχής μεταξύ των ομάδων δοκιμών M_1 , M_2 , M_3 και M_4 , M_5 , M_6 .

Εξετάζοντας τα δοκίμια M_1 και M_3 ως προς τις σχετικές μεταβολές των ποσοστών των παραγόντων αντοχής τους (Πίνακας 8) καταλήγουμε στα κάτωθι:

- Το ποσοστό σχετικής μείωσης της αντοχής σε θλίψη (του M_1 ως προς του M_3) αγγίζει το 24,61%
- Το ποσοστό σχετικής μείωσης του μέτρου ελαστικότητας (του M_1 ως προς του M_3)

αγγίζει το 25,11%

Εξετάζοντας τα δοκίμια M_4 και M_6 ως προς τις σχετικές μεταβολές των ποσοστών των παραγόντων αντοχής τους καταλήγουμε στα κάτωθι:

- Το ποσοστό σχετικής μείωσης της αντοχής σε θλίψη (του M_4 ως προς του M_6) αγγίζει το 92,55%
- Το ποσοστό σχετικής μείωσης του μέτρου ελαστικότητας (του M_4 ως προς του M_6) αγγίζει το 26,44%

Στον Πίνακα 10 δεν εξετάστηκαν δοκίμια της ομάδας M_7 , M_8 , M_9 καθότι τα εξαγόμενα αποτελέσματα μετά την θραύση τους ήταν συγκεχυμένα χωρίς να δύναται να προκύψει οποιοσδήποτε συσχετισμός τους.

Πίνακας 10. Σχετική μείωση των παραμέτρων αντοχής των δοκιμίων σκυροδέματος από μύδια.

Σχετική μείωση των παραμέτρων αντοχής (%)					
		(1)	(2)	(3)	(4)
	Αριθμός Δοκιμίου	Αντοχή σε θλίψη	Μέτρο Ελαστικότητας	Σχετική αύξηση ποσοστού Αντοχής σε θλίψη	Σχετική αύξηση ποσοστού Μέτρου Ελαστικότητας
(α)	M_1	31,90	28,90	$(\alpha_1 - \beta_1) / \beta_1$	$(\alpha_2 - \beta_2) / \beta_2$
(β)	M_3	25,60	23,10	= 24,61	= 25,11
(γ)	M_4	31,00	22,00	$(\gamma_1 - \delta_1) / \delta_1$	$(\gamma_2 - \delta_2) / \delta_2$
(δ)	M_6	16,10	17,40	= 92,55	= 26,44

Με βάση την σύγκριση των αποτελεσμάτων που αποτυπώνονται επί του Πίνακα 10 οδηγούμαστε στα ακόλουθα συμπεράσματα.

1. Και στις δυο ομάδες εξεταζόμενων δοκιμίων τα δοκίμια που παρήχθησαν με την χρησιμοποίηση αδρανών μυδιών κοκκομετρίας $12,70 > d > 4,76$ (mm) εμφάνισαν μείωση των παραμέτρων αντοχής συγκρινόμενα με αυτά που προέκυψαν με την χρησιμοποίηση αδρανών μυδιών καλύτερης κοκκομετρίας ($2,38 > d > 1,19$ mm).
2. Συγκεκριμένα για την αντοχή σε θλίψη η σχετική ποσοστιαία απομείωση για τα δοκίμια των ζευγών $M_1 - M_3$ και $M_4 - M_6$ ήταν 24,61% και 92,55% αντίστοιχα.

3. Το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε σχετική ποσοστιαία απομείωση της τάξης των 25,11% και 26,44% για τα δοκίμια των ζευγών M_1-M_3 και M_4-M_6 αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί πως και στο ζεύγος M_5-M_6 η σχετική απομείωση στην τιμή των παραμέτρων αντοχής θλίψης και μέτρου ελαστικότητας (του M_5 ως προς το M_6) διατήρησε υψηλά ποσοστά της τάξεως των 32,92% και 24,14% αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θραύση των δοκιμών αλλά και την ανάλυση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που διέπουν την σύσταση καθενός από τους χρησιμοποιηθέντες τύπους τσιμέντου προκύπτουν σημαντικά συμπεράσματα.

Κατά την εκτέλεση των δοκιμών σε θλίψη στα πλαίσια της εκπόνησης της συγκεκριμένης ΜΔΕ προβήκαμε στην χρησιμοποίηση δυο τύπων τσιμέντου διαφορετικών από τον συνήθη χρησιμοποιούμενο CEM I 52,5N. Οι επιλεχθέντες τύποι ήταν οι CEM II/A-M (W-L) 42,5R και CEM IV/B (P-W) 32,5N.

Το σακευμένο ενισχυμένο τσιμέντο CEM II/A-M (W-L) 42,5R είναι ένα σύνθετο τσιμέντο Portland υψηλής πρώιμης αντοχής, αποτελούμενο από κλίνκερ τύπου Portland, ποζολάνη, ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα και ασβεστόλιθο.

Το προκύπτον σκυρόδεμα έχει χαμηλή απαίτηση σε νερό, παρουσιάζει γρήγορη ανάπτυξη αντοχών, είναι γρήγορο στο ξεκαλούπωμα, και παρουσιάζει υψηλές τελικές αντοχές και ανάπτυξη αντοχών πέραν των 28 ημερών.

Εφαρμόζεται ως οπλισμένο σκυρόδεμα κατασκευών σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος, κατασκευές σε διαβρωτικό περιβάλλον, παρασκευή σκυροδέματος υψηλής κατηγορίας αντοχής.

Το σακευμένο τσιμέντο CEM IV/B (P-W) 32,5N είναι ένα ποζολανικό (ιπτάμενης τέφρας) τσιμέντο κατάλληλο για όλες τις οικοδομικές εφαρμογές: έργα πολιτικού μηχανικού, οικοδομικά έργα, έτοιμο σκυρόδεμα και προϊόντα σκυροδέματος. Η ιπτάμενη τέφρα - παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη - είναι μια τεχνητή ποζολάνη που βοηθά το τσιμέντο να διατηρεί υψηλές μηχανικές αντοχές και να αντιστέκεται στην διάβρωση.

Ανταποκρίνεται πλήρως στις σύγχρονες απαιτήσεις των κατασκευών για αντοχή και μεγάλη διάρκεια ζωής. Σε σύγκριση με το τσιμέντο CEM I είναι ανθεκτικό στα θειικά άλατα και έχει χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης. Έχει ως βάση κλίνκερ τσιμέντου Portland, που έχει αλεσθεί μαζί με πρόσθετα (συνδετικά) και σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 (του οποίου τις απαιτήσεις καλύπτει πλήρως), είναι κατηγορίας αντοχής 32,5N.

Εφαρμόζεται ως οπλισμένο σκυρόδεμα κατασκευών, παραθαλάσσιο σκυρόδεμα, τσιμέντο με χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες εφαρμογές που είναι κατάλληλες για τσιμέντο Portland CEM I ή σύνθετο τσιμέντο CEM II.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την εξέταση δοκιμίων σκυροδέματος διαφόρων κοκκομετριών αδρανών από μύδια ως πλήρες υλικό αντικατάστασης των συνήθων φυσικών αδρανών που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία παρασκευής σκυροδέματος, κατέδειξαν πως η αντοχή τους ήταν μειούμενη συγκρινόμενη με την αντοχή αντίστοιχων δοκιμίων που κατασκευάστηκαν με την χρήση φυσικών αδρανών ίδιας κοκκομετρικής σύνθεσης.

Το ποσοστό απομείωσης της αντοχής των παραγόμενων δοκιμίων είχε άμεση συσχέτιση τόσο με την κοκκομετρία των χρησιμοποιούμενων μυδιών όσο και με την ποιότητα του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου.

Γενικά, η μείωση της θλιπτικής αντοχής και του μέτρου της ελαστικότητας των δοκιμίων σκυροδέματος με την χρήση αδρανών από κελύφη μυδιών κυμάνθηκε μεταξύ του 16,1% με 39,8% και 17,4% με 39,1%, αντίστοιχα (Πίνακας 9). Η χρήση τσιμέντου Portland του τύπου CEM II/A-M(W-L) 42,5R (για επίτευξη υψηλών αντοχών και δυνατότητα πρώιμων αντοχών στις κατασκευές) εμφάνισε την μικρότερη μείωση επί των παραγόντων αντοχής μεταξύ 16,1% και 31,0% όπως και μεταξύ 17,4% και 22,0% για την θλιπτική αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας αντίστοιχα. Από το γεγονός αυτό προκύπτει το συμπέρασμα πως η χρήση σύνθετου (M) τσιμέντου Portland πρώιμων αντοχών R, με τεχνητή ποζολάνη (ασβεστόχος ιπτάμενη τέφρα W), μεγάλη περιεκτικότητα κλίνκερ K (A: 80%<K<94%) και με προσθήκη ποσότητας ασβεστόλιθου (L) (σε ποσοστό μεταξύ 6% και 20% κ.β. ο οποίος έχει συνολική περιεκτικότητα οργανικών ουσιών το πολύ 0,5% κ.β.) (Πίνακας 11) οδηγεί στην παρασκευή ενός σκυροδέματος με τιμές θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας κοντά στις αντίστοιχες ενός σκυροδέματος ίδιου τύπου τσιμέντου και συμβατικών φυσικών αδρανών (για τις διαφορετικές κοκκομετρίες).

Η χρήση ποζολανικού τσιμέντου τύπου CEM IV/B(P-W) 32,5N (εμπορικό σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται σε πληθώρα κατασκευών) εμφάνισε την μεγαλύτερη μείωση τόσο στην θλιπτική αντοχή σε ποσοστό από 31,0% έως 39,8% όσο και στο μέτρο ελαστικότητας σε ποσοστό από 31,1% έως 39,1%. Στην περίπτωση του ποζολανικού (P) τσιμέντου συνήθων αντοχών N, το οποίο επίσης περιέχει και τεχνητή ποζολάνη (ασβεστόχος ιπτάμενη τέφρα W) αλλά μικρότερη περιεκτικότητα κλίνκερ K (B: 45%<K<64%) (Πίνακας 11) οδηγούμαστε στην παρασκευή ενός σκυροδέματος με τιμές θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας αισθητά υπολειπόμενες των αντίστοιχων τιμών ενός σκυροδέματος ίδιου τύπου τσιμέντου και συμβατικών φυσικών αδρανών (για τις διαφορετικές κοκκομετρίες).

Η χρήση τσιμέντου Portland του τύπου CEM I/ 52,5N (για κατασκευές πολύ υψηλών

αντοχών και ανάγκη για γρήγορο ξεκαλούπωμα) με περιεκτικότητα κλίνκερ Κ (95%<K<100%) (Πίνακας 11) εμφάνισε καλύτερη διατήρηση των τιμών της θλιπτικής αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας συγκριτικά με την χρήση του ποζολανικού τσιμέντου CEM IV/B(P-W) 32.5N.

Πίνακας 11. Είδη τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1. (πηγή:atmitos.gr/tsimento/)

ΤΥΠΟΣ	Ονομασία	Κύρια συστατικά										Δευτ.συστ.
		Κλίνκερ	Σκυρία υψικαμίνου	Πυρρική παυτάλη	Ποζολάνη	Ιπτάμενες τέφρες			Ψημένος σχιστόλιθος	Ασβεστόλιθος		
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM I	CEM I	95-100										0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND												
CEM II	CEM II/A-S	80-94	6-20									0-5
	CEM II/B-S	65-79	21-35									0-5
	CEM II/A-D	90-94		6-10								0-5
	CEM II/A-P	80-94			6-20							0-5
	CEM II/B-P	65-79			21-35							0-5
	CEM II/A-Q	80-94				6-20						0-5
	CEM II/B-Q	65-79				21-35						0-5
	CEM II/A-V	80-94					6-20					0-5
	CEM II/B-V	65-79					21-35					0-5
	CEM II/A-W	80-94						6-20				0-5
	CEM II/B-W	65-79						21-35				0-5
	CEM II/A-T	80-94							6-20			0-5
	CEM II/B-T	65-79							21-35			0-5
	CEM II/A-L	80-94								6-20		0-5
	CEM II/B-L	65-79								21-35		0-5
	CEM II/A-LL	80-94									6-20	0-5
CEM II/B-LL	65-79									21-35	0-5	
CEM II/A-M	80-94										0-5	
CEM II/B-M	65-79										0-5	
ΣΚΟΡΠΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM III	CEM III/A	35-64	36-65									0-5
	CEM III/B	20-34	66-80									0-5
	CEM III/C	5-19	81-95									0-5
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM IV	CEM IV/A	65-89	-									0-5
	CEM IV/B	45-64	-									0-5
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ												
CEM V	CEM V/A	40-64	18-30									0-5
	CEM V/B	20-39	31-50									0-5

α) Οι τιμές του πίνακα αναφέρονται στο σύνολο των κυρίων και δευτερευόντων συστατικών
 β) Το ποσοστό της πυρρικής παυτάλης περιορίζεται στο 10%
 γ) Στα σύνθετα τσιμέντα Πόρτλαντ CEM II/A-M και CEM II/B-M, στα ποζολανικά τσιμέντα CEM IV/A και CEM IV/B και στα σύνθετα τσιμέντα CEM V/A και CEM V/B τα κύρια συστατικά πλην του κλίνκερ πρέπει να δηλώνονται στην ονομασία του τσιμέντου

Από τα ανωτέρω προκύπτει πως η χρήση ποζολανικού τσιμέντου με μικρότερη περιεκτικότητα κλίνκερ σε συνδυασμό με την ιπτάμενη ασβεστόχρα τέφρα δεν δρα ευεργετικά, τόσο στην ανάπτυξη ικανοποιητικής αντοχής σε θλίψη όσο και στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας, όταν χρησιμοποιείται συνδυαστικά με αδρανή από κελύφη μυδιών ασχέτως της κοκκομετρίας τους.

Αντίθετα όταν χρησιμοποιήθηκαν τα δυο τσιμέντα υψηλότερης κατηγορίας αντοχής (42,5R και 52,5N) η μείωση της θλιπτικής αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας ήταν μικρότερη. Αν αναλογιστούμε πως και οι δυο τύποι τσιμέντου έχουν υψηλές ποσότητες κλίνκερ (95%-100% και 80%-94%) τότε η καλύτερη διατήρηση των αντοχών στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με το σύνθετο τσιμέντο οφείλονται αφενός στα πρόσθετά του (ασβεστόχρα ιπτάμενη τέφρα και ασβεστόλιθος) και αφετέρου στην πρώιμη ανάπτυξη αντοχών. Ενδεχομένως με την πρώιμη ανάπτυξη αντοχών λόγω του τύπου του τσιμέντου να περιορίστηκε ο διαθέσιμος χρόνος για την εμφάνιση περίσσειας νερού στους δεσμούς που

αναπτύσσονται μεταξύ του τσιμεντοπολτού και των αδρανών από μύδια.

Ως συμπέρασμα από την συγκεκριμένη πειραματική εργασία μπορούμε να πούμε πως η επιλογή αδρανών μυδιών πολύ καλής κοκκομετρίας σε συνδυασμό με τον συγκεκριμένο τύπο σύνθετου τσιμέντου συνηγορούν στην παρασκευή ενός σκυροδέματος με αντοχές συγκρινόμενες με αυτές ενός σκυροδέματος αναφοράς αλλά η χρήση του επί του παρόντος θα πρέπει να περιοριστεί σε μη κατασκευαστικούς σκοπούς.

Από τα προαναφερθέντα προκύπτει πως υπάρχει πολύ μικρός όγκος ερευνών από τις οποίες μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την χρήση των απορριπτόμενων οστράκων ως υλικό στον κατασκευαστικό κλάδο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι διαμορφωμένες συνθήκες σε κάποια χώρα ωθούν την έρευνα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Χαρακτηριστικό το παράδειγμα της Νότιας Κορέας όπου εν έτη 2004 πραγματοποιήθηκε έρευνα για την χρησιμοποίηση των οστράκων στρειδιών ως υποκατάστατο της άμμου λόγω της σημαντικής μείωσης των αποθεμάτων της κατά την περίοδο εκείνη. (Yoon*et al.*, 2004).

Αποδεδειγμένα στην πλειοψηφία των ερευνών χρησιμοποιείται κατά κόρον το κλασσικό τσιμέντο Portland που φέρει σήμανση Τύπου I (κατάταξη της ASTM C150) ή CEM I (σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά στάνταρ κατάταξης). Ως εκ τούτου προκύπτει η αναγκαιότητα για πειραματισμό επί διαφόρων συνδυασμών κοκκομετρικής σύνθεσης αδρανών (κοινών αλλά και κελυφών μυδιών) και τύπων τσιμέντου προκειμένου να οδηγηθούμε στις καλύτερες εφαρμογές φιλικότερων προς το περιβάλλον σκυροδεμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

6.1. Συμπεράσματα

Η διαχείριση και κυρίως η αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες τείνει να μετατραπεί σε μείζον ζήτημα για πολλές χώρες. Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή προϊόντων λόγω της μεγάλης ζήτησης και κατανάλωσης των θαλασσινών οδηγεί μοιραία σε μεγάλη συγκέντρωση αποβλήτων τους (κελυφών). Τα υποπροϊόντα (κελύφη) είναι μια ιδιαίτερη πρώτη ύλη η οποία χρήζει υποχρεωτικής διαχείρισης και ορθής αξιοποίησης μέσω της ανακύκλωσης από τις χώρες παραγωγής.

Στην παρούσα εργασία αρχικά παρουσιάστηκαν οι υιοθετούμενες-ακολουθούμενες στο πέρασμα του χρόνου μέθοδοι και πρακτικές βάση βιβλιογραφικών πηγών. Θέτοντας ως επίκεντρο την αξιοποίηση των απορριπτόμενων κελυφών από μυδοκαλλιέργειες στον τομέα των κατασκευών και λαμβάνοντας υπόψη υφιστάμενες μελέτες προχωρήσαμε στην δική μας έρευνα.

Από την παραπάνω έρευνα που αναπτύχθηκε διεξοδικά στα προηγούμενα κεφάλαια προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα συμβατικά δοκίμια παρουσίασαν υψηλότερες τιμές στους μελετούμενους παράγοντες αντοχής (αντοχή σε θλίψη και μέτρου ελαστικότητας) έναντι των δοκιμών σκυροδέματος που παρήχθησαν με την χρήση κελυφών μυδιών.
- Η απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου (kg/m^3) κατά την παρασκευή δοκιμών με αδρανή μεγάλης κοκκομετρίας ($12,70 > d > 4,76 \text{mm}$) στην περίπτωση των μυδιών (M_1 , M_4 και M_7) είναι διπλάσια (με ποσοστό προσαύξησης 90,92%) από εκείνη των συμβατικά παρασκευασμένων δοκιμών (Πίνακας 7).
- Η επιπρόσθετη απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου (kg/m^3) κατά την παρασκευή δοκιμών με αδρανή μυδιών μικρότερων κοκκομετριών βαίνει βαθμιαία μειούμενη από 30,65% ($4,76 > d > 2,38 \text{mm}$ για τα δοκίμια M_2 , M_3 , M_5) σε 26,92% ($2,38 > d > 1,19 \text{mm}$ για τα δοκίμια M_6 , M_8 , M_9) (Πίνακας 7).
- Τα παραγόμενα δοκίμια με χρήση λεπτότερης κοκκομετρίας μυδιών παρουσίασαν την μικρότερη μείωση επί των εξεταζόμενων παραγόντων αντοχής (Πίνακας 9).
- Το πορώδες των παραχθέντων δοκιμών από αδρανή μυδιών είναι προσαυξημένο έναντι του πορώδους των συμβατικά παραγόμενων δοκιμών σε ποσοστά από 3,06% έως 35,00% για τις ίδιες κοκκομετρίες (Πίνακας 8).
- Στην πλειοψηφία των ερευνών γίνεται κατά κόρον χρήση του κλασσικού τσιμέντου

Portland Τύπου I (κατάταξη της ASTM C150) ή CEM I (σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά στάνταρ κατάταξης)

- Χρησιμοποιήσαμε διαφορετικές ποιότητες τσιμέντου από αυτές των περισσότερων μελετών.
- Προβήκαμε σε παρασκευή δοκιμών σκυροδέματος με πλήρη αντικατάσταση της κοκκομετρικής σύνθεσης των κοινών αδρανών από κελύφη μυδιών.
- Η χρήση σύνθετου τσιμέντου με πρώιμη ανάπτυξη αντοχών, πλούσιο σε ασβεστόλιθο σε συνδυασμό με την χρησιμοποίηση καλά διαβαθμισμένων αδρανών από κελύφη μυδιών (πούδρα) οδηγεί σε παραγωγή σκυροδέματος με αντοχή συγκλίνουσα στην τιμή ενός συμβατικά παραγόμενου.
- Η χρήση ποζολανικού (τεχνητής ποζολάνης και χαμηλής περιεκτικότητας σε κλίνκερ) τσιμέντου συνήθων αντοχών οδηγεί σε παραγωγή σκυροδέματος με ιδιαίτερα απομειούμενες τιμές στους παράγοντες αντοχής σε σχέση με τις τιμές ενός συμβατικά παραγόμενου.
- Σε κάθε περίπτωση αναφερόμαστε για χρήση μίξεων διαφόρων κοκκομετριών κελυφών μυδιών ως αδρανή στην παραγωγή σκυροδεμάτων για χρήση σε μη κατασκευαστικά έργα.

6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Το γεγονός πως τα όστρακα των μαλακίων αποτελούν βιολογικά υλικά τα καθιστά άμεσα επηρεαζόμενα από τις ειδικές συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον όπου αναπτύσσονται. Κατά την έννοια αυτή θα πρέπει να υπάρχει κατηγοριοποίηση των οστράκων ανά είδος, περιοχή προέλευσης, περίοδο συλλογής, μόλυνση της περιοχής και χρήσεις γης.
- Τα παραγόμενα αδρανή από όστρακα θα πρέπει να ταξινομηθούν-κωδικοποιηθούν δημιουργώντας μια βάση δεδομένων αναφοράς στηριζόμενη σε κατάλληλες πιστοποιήσεις που πρέπει να συνταχθούν για τον σκοπό αυτό.
- Αφού συγκροτηθεί ένας πίνακας με τα επιμέρους φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά ανά είδος και περιοχή προέλευσης του υλικού, οι τομείς της τεχνολογίας υλικών και των κατασκευών θα οδηγηθούν σε αποτελέσματα τα οποία θα αποτελούν βάση για περαιτέρω έρευνα.

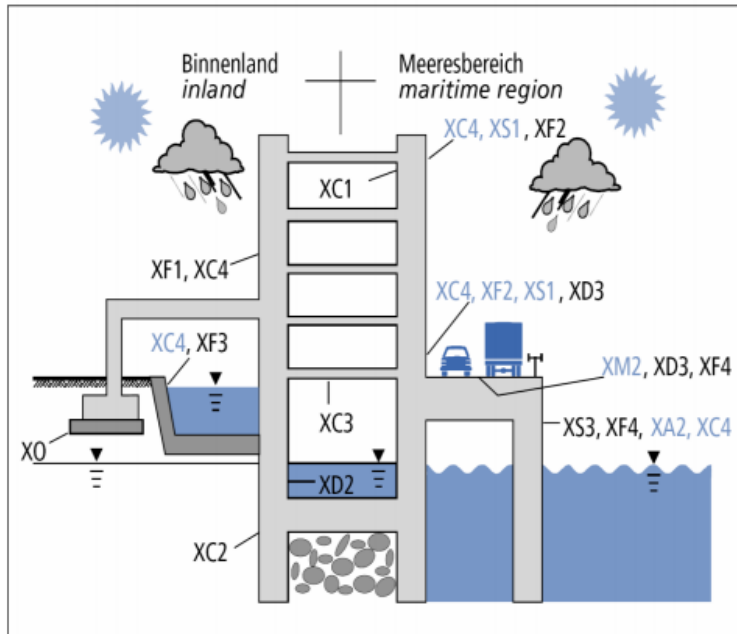
Οι κύριες ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων οστράκων θαλασσινών στο σκυρόδεμα που επηρεάζουν την συμπεριφορά του είναι το σχήμα τους και η παρουσία οργανικής ύλης. Ως εκ τούτου η έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί:

- Στην εξεύρεση νέων αποδοτικότερων μεθόδων που θα διασφαλίζουν την κατά το δυνατόν πλήρη απαλλαγή των χρησιμοποιούμενων κελυφών από οργανικές ουσίες και ξένα στοιχεία, λαμβάνοντας πάντα υπόψη τον περιορισμό του ενεργειακού αποτυπώματος από την διαδικασία αυτή.
- Οι παραγόμενες κοκκομετρίες ανά είδος κελύφους θα πρέπει να διευρυνθούν και ενδεχομένως να οδηγηθούμε σε χρήση κλασμάτων αποτελούμενων από διαφορετικά είδη οστράκων τα οποία μπορεί να ενισχυθούν από διάφορα πρόσμικτα ή και βακτήρια.
- Οι ιδιότητες των προστιθέμενων προσμίκτων και βακτηρίων θα πρέπει να διερευνηθούν ιδιαίτερος και σε σχέση με την ποιότητα του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου αν θέλουμε να ερευνήσουμε την χρήση των αδρανών από κελύφη και σε κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα.

Οι σύγχρονες κατασκευές διέπονται από εξαιρετικά αυξημένες απαιτήσεις για την διασφάλιση ασφάλειας και άνεσης για τον χρήστη, αλλά και για την προστασία του περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης αδρανών από απορριπτόμενα κελύφη υδατοκαλλιεργειών στον κατασκευαστικό τομέα θα πρέπει να πραγματοποιηθούν σειρά ερευνών σε διάφορους τομείς με σκοπό την διερεύνηση πολλών ειδικών χαρακτηριστικών τους, όπως:

- Η πυραντίσταση που μπορεί να εμφανίσουν κονιάματα με χρήση αδρανών από κελύφη οστράκων.
- Η χρήση των κελυφών οστράκων σε κονιάματα για την κάλυψη αναγκών ηχομόνωσης και θερμομόνωσης.
- Η όχληση από τις οσμές των χρησιμοποιούμενων κελυφών για το προσωπικό που έρχεται σε επαφή με την συγκεκριμένη πρώτη ύλη.
- Η εξασφάλιση απουσίας δυσωδίας στις κατασκευές που προκύπτουν με την χρήση υλικών που ενσωματώνουν αδρανή από κελύφη.

Εν κατακλείδι και προκειμένου να καταλήξουμε στην μαζική παραγωγή προϊόντων με χρήση αδρανών από κελύφη οστράκων για τις ανάγκες της κατασκευής θα πρέπει να πραγματοποιηθούν σειρά μελετών οι οποίες θα διασφαλίσουν απολύτως την προστασία έναντι των διαφόρων μορφών διάβρωσης στις οποίες υπόκειται το σκυρόδεμα βάση του Ευρωπαϊκού Κανονισμού (Εικόνα 31).



Εικόνα 3: Μορφές διάβρωσης σκυροδέματος σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό.

Κύριες κατηγορίες έκθεσης στο περιβάλλον

- XO Κανένας κίνδυνος διάβρωσης ή προσβολής
- XC Διάβρωση προκαλούμενη από ενανθράκωση σκυροδέματος
- XD Διάβρωση προκαλούμενη από χλωριόντα διαφορετικά από αυτά του θαλασσινού νερού
- XS Διάβρωση προκαλούμενη από χλωριόντα θαλασσινού νερού
- XF Προσβολή από παγετό (εναλλαγές ψύξης / απόψυξης)
- XA Χημικώς διαβρωτικά περιβάλλοντα

Εικόνα 31. Μορφές διάβρωσης σκυροδέματος σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Adams D., 2007. *Tabby: The Oyster Shell Concrete of the Lowcountry*

(<http://www.beaufortcountylibrary.org/htdocs-sirsi/tabby.htm#Tabby>)

Aletor V.A., Onibi O.E., 1990. Use of oyster shell as calcium supplement. Part 1. Effect on the utilization of gossypol-containing cotton seed cake by the chicken. *Molecular Nutrition and Food research*, 34: 311-318

Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Araujo M J, Nuñez A., 2009. Utilización de la concha de mejillón en diferentes tamaños como encalante: efectos sobre el suelo y la producción de pratenses. *Actas de la XXVII Reunión Científica del Suelo*, 7.

Álvarez-Rodríguez E., Fernández-Araujo M. J., Nuñez A., 2009. *Use of mussel shells as a soil amendment: Effects on bulk and rhizosphere soil and pasture production*. *Pedosphere* 22(2): 152–164.

An H.K., Park B.Y., Kim D.S., 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Water Research*, 35: 3551–3556.

Asensio-Fandiño V., Cerqueira-Cancelo B., Andrade-Couce M. L., Alonso-Vega F., Fernández-Covelo E., 2008. Efecto del tratamiento con tecnosoles en al recuperación de minas Ricas en sulfuros metálicos. *Macia: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 107-110.

Babel S., Kurniawan T.A., Hazard J., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97: 219-243.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999. A review of potentially low costs sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33 (11): 2469-2479.

Balter M., 2006. Archaeology. First jewellery? Old shell beads suggest early use of symbols. *Science*, 312:1731.

Barros M.C., Bello P.M., Bao M., Torrado J.J., 2009. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, (17): 400-407.

Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L., 2004. Cadmium uptake by lignocellulosic materials: Effect of lignin content. *Separation Science and Technology*, 39(5): 1163 – 1175.

Bazant Z. P., Oh B. H., 1983. Crack band theory for fracture of concrete. *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, 68 (8): 590-599.

Bolan N.S., Adriano D.C., Curtin D., 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and bioavailability. *Advances in Agronomy*, 8: 215-272

Borsje B.W., Van Wwesenbeeck B.K., Dekker F., Paalvast P., Bouma T.J., Van Katwijk M.M., De Vries M.B., 2011. How ecological engineering can serve in coastal protection. *Ecological Engineering*, 37: 113-122

Behera M., Bhattacharyya S.K., Minocha A.K., Deoliya R., Maiti S., 2014. Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete – a breakthrough towards sustainability in construction sector: a review. *Construction Building Materials*, 68: 501–516.

- Carpinteri A., 1986. *Mechanical Damage and Crack Growth in Concrete*. Martinus Nijhoff Publishers.
- Chen J.P., Chang K.C., 1994. Immobilization of chitinase on a reversibly soluble-insoluble polymer for chitin hydrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60 (2): 133-140.
- Deagan K., Cruxent J., 2002. *Columbus's Outpost Among the Tainos*. Edwards Brothers. Inc. USA
- Fernandez-Calviño D., Cutillas-Barreiro L., Nuñez-Delgado A., Fernandez-Anjurjo M.J., Alvarez-Rodriguez E., Novoa-Muñoz J.C., Arias-Estevez M., 2017. Cu Immobilization and Lolium perenne Development kn an Acid Vineyard Soil Amended with Crushed Mussel Shell. *Land Degradation and Development*, 28: 762-772.
- Figueiredo S.A., Loureiro J.M. *etal.*, 2005. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Water Research* 39(17): 4142-4152.
- Fine P., Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U., 2005. Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat, *Environmental Pollution*, 138: 358-367.
- Fu F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92: 407-418.
- Garcia C.M., Fonteboa B.G., Abella F.M, Lopez D.C., 2017. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete. *Construction and Building Materials*, 139: 570-583.
- Génio L., Cunha M.R., Grahame J., Little CTS, 2014. Shell microstructures of mussels (Bivalvia Mytilidae Bathymodiolinae) from deep-sea chemosynthetic sites: Do they have a phylogenetic significance? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 64: 86–103.
- Gharaibeh S.H., Moore S.V. , Buck A., 1998. Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71: 291–298
- Gondar D., Iglesias A., Lopez R., Fiol S., Antelo M.J., Arce F., 2005. *Copper binding by peat fulvic and humid acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog*, Chemosphere in press.
- Gritzner J.B. H., 1978. *Tabby in the Coastal Southeast: The Cultural History of an American Building Material*. Ph.D. diss., Louisiana State University
- Hahn S., Rodolfo-Metalpa R., Griesshaber E., Schmahl W.W., Buhl D., Hall-Spencer J. M., Baggini C., Fehr K.T., Immenhauser A., 2012. Marine bivalve shell geochemistry and ultra
- Hamester M.R.R., Balzera P.S., Becker D., 2012. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Mater. Res.* , 15 (2): 204-208.
- Iglesias-Teixeira B., Carral-Vilariño E., Seoane-Labandeira S., López-Mosquera M.E., 1997. Utilización de concha de mejillón como encalante en suelos ácidos de Galicia (NO de España). *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 2: 69-76.

- Johnson P.D., Pitt R. *etal.*, 2003. Metals technology removal for urban stormwater. *Water Environment Research Foundation*, Report 97-IRM-2.
- Jovic M., Mandic M., Sljivic – Ivanovic M., Smiciklas Iv., 2019. Recent trends in application of shell waste from mariculture. *Studia Marina*, 32 (1):47-62.
- Karabulut S., Karabakan A., Denzli A., Yurum Y., 2000. Batch Removal of copper and zinc from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, *Seperation and Purification Technology*, 18: 177-184.
- Kalyani S., Srinivasa Rao P., Krishnaiah A., 2004. Removal of nickel from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass. *Chemosphere*, 57: 1225-1229.
- Kelley K.N., 2009. *Use of Recycled Oyster Shells as Aggregate for Pervious Concrete*, 25,26, 28
- Kohler S.J., Cubillas P. *etal.*, 2006. Removal of cadmium from wastewater by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Environmental Science and Technology*, 41 : 112–118
- Kratochvil D., Volesky B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16:291–300.
- Kresge P., (2009). *Pervious Concrete FAQ's*.
http://findarticles.com/p/articles/mi_hb123/is_200710/ai_n32246224/?tag=contents;col1
- Lao C., Zeledom Z., Gamisans X., Sole M., 2005. Sorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low rank coal (leonardite), *Seperation and Purification Technology*, 45: 79-85.
- Lee C.W., Kwon H.C. *etal.*, 2005. Phosphate recovery from water as hydroxyapatite with activated oystershell. *Materials Science Forum*, 486–487: 177–180.
- Ling T., Poon C., 2013. Stress-strain behaviour of fire exposed self-compacting glass concrete. *Fire Mater.* , 37 (4): 297–310.
- Lodeiro P., Cordero B. *etal.*, 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 96: 1796-1803.
- McLaughlan C., Rose P., Aaldrige D.C., 2014. Making the best of a pest: the potential for using invasive zebra mussel (*Dreissena Polymorpha*) biomass as a supplement to commercial chicken feed. *Environmental Management*, 54 :1102-1109
- Macchi G., Marconi D., Tiravarthi G., 1986. Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environmental Technology Letter*, 7: 431-444.
- McNeil K., Kang T.H.K., 2013. Recycled concrete aggregates: a review. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* , 7 (1): 61–69.
- Merian E., Clarkson T. W., 1991. *Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*, VCH
- Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., 2014. A review on the use of agriculture waste material as lightweight aggregate for reinforced concrete structural members. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, <https://doi.org/10.1155/2014/365197>.
- Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Yap S.P., Lee S.C., 2016. Green concrete partially comprised of farming waste residues: a review. *J. Cle. Pro.* 117: 122–138.

- Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Lee S.C., Goh W.I., Yuen C.W., 2018. Recycling of seashell waste in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 162: 751-764
- Morris S. D., 2005. *Tabby*. New Georgia Encyclopedia
- Morris J.P., 2017. *Report synthesising the existing and potential uses of shells as by-products of the aquaculture industry. WP6: Mollusc shell production as a model for sustainable biominerals*. Brussels, Belgium
- Morris J.P., 2019. Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product. *Reviews in Aquaculture*, 11(1):42-57
- Nguyen D.H., Boutouli M., Sebaibi N., Leleyter L., Baraud F., 2013. Valorization of seashell by-products in pervious concrete pavers. *Construction and Building Materials*, 49 : 151-160.
- Ok Y.S., Oh S.E. *et al.*, 2010. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 61: 1301–1308.
- Osakwe S.A., Maduako A.U.C., 2004. Reclamation of waste lubricating oils using ground periwinkle shell adsorbents. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 47(4): 312-315.
- Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., 2002. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Water Management*, 22 : 901-907
- Papadimitriou C. A., Krey G., Stamatias N., Kallianiotis A., 2017. The use of waste mussel shells for the adsorption of dyes and heavy metals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92: 1943-1947
- Prusty J.K., Patro S.K., 2015. Properties of fresh and hardened concrete using agro- waste as partial replacement of coarse aggregate – a review. *Constr. Build. Mater.*, 82 : 101–113.
- Quisenberry J.H., Walker J.C., 1970. Calcium sources for egg production and shell quality. *Poultry Science*, 49: 1429
- Rae I.B., Gibb S.W., 2003. Potential of Mussel Shell as a Biosorbent for Stormwater Treatment 34. Removal of metals from aqueous solutions using natural chitinous materials. *Water Science and Technology*, 47(10):189 – 196
- Scott M.L., Hull S.J., Mullenhoff P.A., 1971. The calcium requirements of laying hens and effects of dietary oyster shell upon egg shell quality. *Poultry Science*, 50: 1055-1063
- Shi C., Meyer C., Behnood A., 2008. Utilization of copper slag in cement and concrete, *Res. Conser. Recyc.*, 52 (10) : 1115–1120.
- Stone R., 1894. *State Laws Relating to the Management of Roads*. Bulletin No.1 U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Suttle N.F., 2010. *Mineral Nutrition of Livestock*. CABI, Oxford, UK
- Texeira I.B., Carral-Vilariño E., Seoane-Labandeira S., Lopez-Mosquera M.E., 1997. Utilizacion de concha de mejillon como encalante en suelos acidos de Galicia (NO de España). *Boletin de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 2: 69-76

- Thomas B.S., Gupta R.C., 2016. A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 54: 1323–1333.
- Tobiason S., 2004. Stormwater metals removal by media filtration: Field assessment. *Proceedings of the Water Environment Federation, Watershed*, 18: 1431-1448.
- Tudor H.E., 1999. *Detoxification of metal contaminated industrial effluents using shellfish processing waste*. Ph.D. Thesis. Columbia University.
- Vanhaereny M., D’Errico F., Stringer C., James S.L., Todd J.A., Mienis H.K., 2006. Middle Paleolithic shell beads in Israel and Algeria. *Science* , 312: 1785–8.
- Veglio F., Beolchini F., Prisciandaro M., 2003. Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research*, 37: 4895–4903.
- Vijayaraghavan K., Jegan J.R. *etal.*, 2005. Nickel recovery from aqueous solution using crab shell particles. *Adsorption Science and Technology*, 23(4): 303-312.
- Walles B. *etal.*, 2016. From artificial structures to self-ustaining oyster reefs. *Journal of Sea Research*, 108 : 1-9
- Wilson S. *etal.*, 1999. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, 68(1): 95-100
- Yan-jiao G., 2011. *Cadmium and cobalt removal from heavy metal solution using oyster shells adsorbent. Proceedings of the International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks*. IEEE Foundation, 1098-1101.
- Yang E.I., Yi S.T., Leem Y.M., 2005. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. *Cement & Concrete Research*, 35: 2175-2182
- Yang E.I., Kim M.Y., Park H.G., Yi S.T., 2010. Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long-term performance of concrete. *Construction & Building Materials*, 24: 758-765
- Yao Z., Xia M., Li H., Chen T., Ye Y., Zheng H., 2014. Bivalve shel: not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial. *Critical Reviews in Enviromental Science and Technology*, 44: 2502-2530
- Yoon H., Park S., Lee K., Park J., 2004. Oyster shll as substitute for aggregate in mortar. *Waste Management & Research*, 22: 158-170

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Κουκουλάκης Π., Παπαδόπουλος Α., 2007. *Τα προβληματικά εδάφη και η βελτίωση τους*. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

Πρότυποι Κανονισμοί.

Διαθέσιμο σε

<http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>

Οδηγοί δομικών υλικών.

Διαθέσιμο σε

http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_CEMENT

Τεχνητοί ύφαλοι μυδιών.

Διαθέσιμο σε

<https://reefinnovations.com/services/ecosystem-restoration/oyster-reefs>

Καλύβες κατασκευασμένες από tabby.

Διαθέσιμο σε

https://www.nps.gov/timu/learn/historyculture/kp_tabby.htm

Η ιστορία της χρήσης του tabby.

Διαθέσιμο σε

<https://www.georgiaencyclopedia.org/articles/history-archaeology/tabby>

Beaufort SC: A city made of tabby.

Διαθέσιμο σε

<https://explorebeaufortsc.com/beaufort-sc-made-of-tabby/>

Tabby Manse.

Διαθέσιμο σε

https://en.wikipedia.org/wiki/Tabby_Manse

St Helena's lands and road.

Διαθέσιμο σε

<https://southcarolinalowcountry.com/st-helenas-lands-end-road/>

Dataw island.

Διαθέσιμο σε

<https://www.scpictureproject.org/beaufort-county/dataw-island.html>

St Augustine /the first tabby.

Διαθέσιμο σε

<https://www.tabbyruins.com/blog/st-augustine-the-first-tabby>

The Conservation and Preservation of TABBY. A symposium on historic building material in the coastal Southeast.

Διαθέσιμο σε

<https://irma.nps.gov/DataStore/DownloadFile/581777>

Τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα Τσιμέντου ΕΛΟΤ EN 197.

Διαθέσιμο σε

http://library.tee.gr/digital/m2001_2100/m2059/m2059_tsamatsoulis.pdf

Wimpey no-fines house.

Διαθέσιμο σε

https://en.wikipedia.org/wiki/Wimpey_no-fines_house

Ruins of Chocolate Plantation, Sapelo Island.

Διαθέσιμο σε

<https://vanishingcoastalgeorgia.com/2013/04/16/ruins-of-chocolate-plantation-sapelo-island/>

Tabby House (Fernandina Beach, Florida).

Διαθέσιμο σε

[https://en.wikipedia.org/wiki/Tabby_House_\(Fernandina_Beach,_Florida\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Tabby_House_(Fernandina_Beach,_Florida))

Ashantilly.

Διαθέσιμο σε

<https://en.wikipedia.org/wiki/Ashantilly>

Travel to Xunpu in Quanzhou to see oyster houses.

Διαθέσιμο σε

<http://www.appletravel.cn/holidays/attractions.php?id=354>

Wimpey No-fines concrete

Διαθέσιμο σε

<http://www.concrete.org.uk/fingertips-nuggets.asp?cmd=display&id=904>

WOX Info 2019. Tracing the maritime silk road.

Διαθέσιμο σε

http://www.whatsonxiamen.com/ifm_infobank_php?titleid=507

Patternsof EU egg production and trade – Aa 2016 status report-

Διαθέσιμο σε

https://www.researchgate.net/publication/319954461_EU_egg_production_and_trade_2016