## TNO-rapport TR 2015/0176| Eindrapport

Retouradres: Postbus 80015, 3508TA Utrecht Ecovision T.a.v. dhr. T. van den Brink Mauritslaan 1 Willemstad, Curaçao Earth, Life and Social Sciences Princetonlaan 6 3584 CC Utrecht Postbus 80015 3508 TA Utrecht

www.tno.nl

innovation

T +31 88 866 22 78 F +31 88 866 20 42 infodesk@tno.nl

Bepaling van de elementsamenstelling van een groene aanslag aanwezig op een vijftal locaties op Curaçao met behulp van elektronenmicroscopie en Röntgen microanalyse

Datum Aantal pagina's Bijlagen Projectnummer Dossiernummer Uitgebracht door 17 augustus 2015 45 3 060.18091/01.01 72015143 Applied Environmental Chemistry

Dr. Ir. T.J. Nijdam Auteur Medior Research Scientist

vol

Ing. T.V.P. Maarschalkerweerd Referent Senior Research Assistant

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, foto-kopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2015 TNO

#### 1 Introductie

Sedert enige jaren hebben bewoners op het eiland Curaçao last van een groene substantie die neerslaat op en rondom hun woningen. Bij deze bewoners bestaat het vermoeden dat deze groene aanslag afkomstig is van de nabijgelegen ISLA raffinaderij en/of BOO energiecentrale en mogelijk schadelijke effecten heeft op hun gezondheid. Namens het ministerie van Gezondheid, Milieu en Natuur (GMN) van Curaçao heeft de firma Ecovision recentelijk (juni 2015) opdracht gekregen nader onderzoek te doen naar de groene substantie. In een eerste fase van het onderzoek dient er bepaald te worden uit welke bestanddelen (chemische elementen) de groene aanslag bestaat. Ecovision heeft TNO verzocht haar te assisteren bij deze bepaling. Hiertoe heeft Ecovision op een vijftal locaties op Curaçao monsters genomen van de groene aanslag en naar TNO verzonden. Bij TNO zijn deze monsters vervolgens geanalyseerd met behulp van stereo microscopie en scanning elektronen microscopie (SEM) in combinatie met Röntgen microanalyse (RMA). In deze rapportage worden de resultaten van deze analyses samengevat. Hierbij dient opgemerkt te worden dat in deze fase van het onderzoek alleen een uitspraak gedaan kan worden over de elementsamentelling van de groene aanslag. Op basis van het uitgevoerde onderzoek kunnen er geen uitspraken gedaan worden over de exacte identiteit en oorsprong van de groene aanslag en eventuele negatieve effecten voor gezondheid en milieu ten gevolge van de groene substantie.

#### 2 Monsters

Op dinsdag 30 juni 2015 zijn er bij TNO een achttiental monsters ontvangen. Deze monsters zijn op 25 juni 2015 door Ecovision afgenomen op een vijftal verschillende locaties op Curaçao (Zie Figuur 1)<sup>1</sup>:

- Blue Bay resort: kunststof lampenkap en dakgoot van woonhuis.
- Jachthaven: Romp van polyester jacht en plastic onderdeel.
- Marine kwartier: dakrand van woonhuis.
- Sambil: elektriciteitsmast.
- Pompstation Palu Blanku: paaltje.

Er zijn door Ecovision drie verschillende type monsters naar TNO verzonden:

- Kleefmonsters: in totaal tien stuks (twee per locatie). Met behulp van transparant plakband van het merk Scotch is er op elke locatie een stukje van de groene aanslag op het plakband gestript. Op elke locatie is zowel een zogenaamde "zacht" als "hard" kleefmonster genomen, waarbij de zachte afname het plakband na afname is verwijderd zonder aandrukken en bij de harde afname het plakband eerst is aangedrukt op de ondergrond alvorens het te verwijderen.
- Referentiemonsters van de ondergrond (zonder groene aanslag): in totaal vijf stuks (een per locatie). Bij elke locatie zijn er ook kleine stukjes materiaal verzameld van de ondergrond waarop de kleefmonsters zijn afgenomen. Deze referentiemonsters zijn afgenomen voor het geval de analyses van de kleefmonsters niet eenduidig te interpreteren waren, omdat ook een gedeelte van de achtergrond zou zijn mee gestript.
- Veegmonster. Een stuk. Op de locatie Jachthaven is er met behulp van een vezelvrij doekje van het merk Wypall (Kimberly-Clark) een gedeelte van de groene aanslag met behulp van vegen verwijderd van een stukje plexiglas.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tabellen en Figuren zijn in Bijlagen B en C van deze rapportage opgenomen.

**INO** innovation

Verdere details met betrekking tot de aangeleverde monsters en de bijbehorende monster coderingen zijn in Tabel 1 weergegeven.

#### 3 Experimentele werkzaamheden

De door Ecovision aangeleverde monsters zijn bij TNO als volgt geschikt gemaakt voor bestudering met de elektronen microscoop:

- Uit alle tien de kleefmonsters is een stukje plakband met daarop de bemonsterde aanslag geknipt en met de niet bemonsterde achterzijde op een met koolstof tape beplakte aluminium stub geprepareerd. Dit resulteerde in een te analyseren gebied per kleefmonster ter grootte van ongeveer 2 bij 2 cm.
- Voor het veegmonster is een stukje materiaal ter grootte van ongeveer 2 bij 2 cm uit het vezelvrije doekje geknipt. Dit stukje materiaal is vervolgens met de niet bemonsterde achterzijde op een met koolstof beplakte aluminium stub geplakt.
- Uit beide materiaalmonsters is met behulp van een schaar een klein stukje materiaal geknipt (zie Figuur 2 voor de locaties waarop dit gebeurd is). Beide stukjes uitgeknipt materiaal zijn vervolgens met de niet vervuilde zijde op een met koolstof beplakte aluminium stub beplakt. Tevens is er van beide materialen een doorsnede gemaakt. Dit om ook de samenstelling van het basismateriaal te kunnen vastleggen.
- Op basis van de resultaten van de kleefmonsters bleek het niet nodig de aangeleverde monsters van de ondergronden te analyseren. Deze zijn daarom niet nader onderzocht.

Voorafgaand of na afloop van de monster preparatie zijn van alle monsters foto's gemaakt met behulp van een stereo microscoop<sup>2</sup>. Hierna is op alle monsters een dun laag koolstof opgedampt om de monsters elektrisch geleidend te maken voor de SEM/RMA analyses. Vervolgens zijn de monsters bestudeerd in de elektronen microscoop. Om vast te stellen of er een relatie was tussen de kleur en de samenstelling van de aanslag zijn voor ieder monster alleen die gebieden in de elektronen microscoop bekeken die ook met de stereo microscoop zijn vastgelegd. Tijdens een eerste SEM/RMA screening bleek dat de samenstelling van de zogenaamde zachte kleefmonsters vergelijkbaar was met die van de harde kleefmonsters. Er is daarom besloten alleen de harde kleefmonsters in detail te bestuderen. In het veegmonster leken grote hoeveelheden minerale deeltjes (bijvoorbeeld afkomstig van zand) aanwezig. Vanwege deze hoge mate van vervuiling is besloten het veegmonster ook niet in detail te bestuderen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zie Bijlage A voor een korte beschrijving van de analyse technieken die voor dit onderzoek gebruikt zijn.

#### 4 Resultaten

#### 4.1 Kleefmonsters

#### 4.1.1 Algemene observaties

Stereo microscopie opnames van de vijf in detail onderzochte kleefmonsters zijn in Figuur 3 weergegeven. Zoals te zien is waren alle vijf de kleefmonsters niet uniform bedekt met de groene aanslag. In veel gevallen waren er duidelijk gebieden op het plakband zichtbaar waar veel materiaal leek te zijn geconcentreerd (meestal als zogenaamde spots) en gebieden op het plakband waar geen of nauwelijks materiaal / aanslag aanwezig leek. De bedekkingsgraad was niet voor alle kleefmonsters gelijk. De bedekkingsgraad was het hoogst voor de Blue Bay en Pompstation kleefmonsters en het laagst voor het Sambil kleefmonster. Of dit komt door eventuele verschillen in de hoeveelheid groene aanslag als functie van de locatie op Curaçao of doordat de aanslag van verschillende ondergronden makkelijker of moeilijker is te verwijderen is vooralsnog niet duidelijk.

Met uitzondering van beide Blue Bay kleefmonsters vertoonde het materiaal aanwezig op de kleefmonsters een vergelijkbare kleur. Op de Pompstation, Jachthaven, Sambil en Marine kwartier kleefmonsters was vooral lichtgroen, donkergroen en bijna zwart gekleurd materiaal aanwezig. Op de Blue Bay kleefmonsters was vooral lichtbruin, donkerbruin en zwart gekleurd materiaal aanwezig.

#### 4.1.2 Samenstelling materiaal aanwezig op kleefmonsters

#### Pompstation, Sambil, Jachthaven en Marine kwartier kleefmonsters

Bij nadere bestudering van de pompstation, Sambil, Jachthaven en Marine kwartier kleefmonsters in de elektronen microscoop kwam naar voren dat er voornamelijk twee verschillende typen materiaal aanwezig waren in alle vier deze kleefmonsters: (1) een eerste type materiaal dat in het verdere verloop van deze rapportage als "samen geclusterde deeltjes" zal worden aangeduid; en (2) een tweede type materiaal dat in het verdere verloop van deze rapportage zal worden aangeduid als druppelvormig / vloeibaar achtig materiaal.

#### Type 1: "Samen geclusterde deeltjes"

Een voorbeeld van een type 1 deeltjescluster aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster is weergegeven in Figuur 4. Te zien is dat in dit cluster een groot aantal deeltjes aanwezig zijn van verschillende vorm en afmetingen. Samenstellingsanalyses uitgevoerd met behulp van Röntgen microanalyse liet zien dat in de deeltjes clusters de volgende elementen aanwezig waren: koolstof (C), zuurstof (O), vanadium (V), nikkel (Ni), zwavel (S), natrium (Na), aluminium (Al), silicium (Si), calcium (Ca) en kleine hoeveelheden chloor (Cl), kalium (K), magnesium (Mg), titanium (Ti) en ijzer (Fe). Detail analyse lieten zien dat deze elementen niet uniform verspreid waren (Figuur 5). Met behulp van spot analyses werd vastgesteld dat er in de deeltjes clusters vier of vijf verschillende stoffen / individuele deeltjes aanwezig waren (Figuur 6 t/m 16):

- 1. Deeltjes met een blokvormige / onregelmatige gevormde morfologie, voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium, zwavel en zuurstof (Figuur 7 en 8).
- Holle deeltjes met een min of meer bolvormige morfologie met een diameter van ongeveer 5 tot 10 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit koolstof (80 - 90 at.%) en een kleine hoeveelheid zuurstof (10 at.%); zie ook Figuur 9 en 10).

 Bolvormige deeltjes met een diameter van ongeveer 0,5 tot 5 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit vanadium (25 - 30 at.%), nikkel (10 - 15 at.%), natrium (1 - 5 at.%) en zuurstof (50 - 60 at.%); zie ook Figuur 11 en 12.

innovation

- Deeltjes met een naaldvormige morfologie, met een breedte van ongeveer 2 tot 20 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit vanadium (~25 at.%), natrium (~5 at.%) en zuurstof (60 - 70 at.%); zie ook Figuur 13 en 14.
- 5. Bolvormige deeltjes met een diameter van ongeveer 0,5 tot 8 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit silicium, aluminium en zuurstof (Figuur 15 en 16). Dit laatste type deeltjes varieerde sterk in samenstelling. In sommige gevallen bestonden deze deeltjes voornamelijk uit Si (~25 at.%) en zuurstof (~60 at.%). In andere gevallen bevatten de deeltjes naast Si (~30 at.%) en zuurstof (60 at.%) ook grotere hoeveelheden aluminium (~15 at.%).

Alle hierboven beschreven deeltjes, met uitzondering van de vanadium, zwavel rijke deeltjes, werden in de meeste deeltjes clusters aangetroffen, niet alleen op het onderzochte Pompstation kleefmonsters, maar ook op de onderzochte kleefmonsters van de locaties Sambil, Jachthaven en Marine kwartier. De zwavel en vanadium rijke deeltjes werden slechts incidenteel *in* de deeltjes "clusters" aangetroffen. Voorbeeld foto's van samen "geclusterde deeltjes" aanwezig in de andere onderzochte kleefmonsters zijn in Figuur 17 weergegeven.

De verhouding van de vier a vijf verschillende stoffen aanwezig in de deeltjes clusters was niet in alle gevallen gelijk. Sommige deeltjes "clusters" bevatten meer bolvormige deeltjes (Figuur 17). Andere deeltjes clusters bevatten meer holle koolstof rijke deeltjes (Figuur 18; boven); en weer andere deeltjes bevatten relatief veel materiaal met een naaldvormige morfologie (Figuur 18; onder). Dergelijke verschillen werden zowel binnen een en hetzelfde kleefmonster waargenomen als tussen verschillende kleefmonsters. In alle gevallen was de samenstelling van de deeltjes echter wel vergelijkbaar met zoals deze hierboven is beschreven. Met andere woorden: de naaldvormige deeltjes bestonden voornamelijk uit koolstof en de bolvormige deeltjes waren ofwel rijk aan vanadium, nikkel, natrium en zuurstof ofwel bestonden uit een silicium, zuurstof en/of aluminium rijke verbinding.

#### Type 2: Druppelvormige deeltjes

Een voorbeeld van een type 2 deeltje is te zien in Figuur 19. Te zien is dat dit type deeltje een min of meer vloeibaar achtige / druppelvormige morfologie heeft. In tegenstelling tot de deeltjes clusters die erg heterogeen in samenstelling waren en uit verschillend samengestelde individuele kleinere deeltjes bestonden was dit vloeibaar achtige materiaal erg homogeen in samenstelling (zie bijvoorbeeld Figuur 20). Op basis van de Röntgen microanalyse metingen bleek dit type materiaal voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium (~10 at.%), zwavel (~15 at.%), natrium (~5 at.%) en zuurstof (~65-70 at.%) en kleine hoeveelheden nikkel en calcium; zie ook Figuur 21 (Sambil). Deze deeltjes met vloeibaar achtige morfologie werden ook aangetroffen op de kleefmonsters van de locaties Jachthaven (Figuur 22; boven) en Pompstation (Figuur 22; onder). Op de kleefmonsters van de locatie Marine kwartier zijn deze vloeibaar achtige deeltjes niet gedetecteerd.

## Overige deeltjes aanwezig op kleefmonsters

Naast de hierboven beschreven tweetal type deeltjes werden er op de vier kleefmonsters van de locaties Sambil, Jachthaven, Marine kwartier en Pompstation ook nog andere type

deeltjes aangetroffen. Deeltjes die werden aangetroffen op deze monsters waren o.a. (1) niet bolvormige silicium, aluminium en zuurstof rijke deeltjes, mogelijk afkomstig van zand /stof; (2) calcium, zwavel en zuurstof rijke deeltjes, waarschijnlijk afkomstig van gips en/of pleisterwerk; en (3) natrium en chloor rijke deeltjes, waarschijnlijk afkomstig van (zee)zout. Daarnaast werden er op de kleefmonsters van de locaties Sambil en vooral Marine kwartier een substantiële hoeveelheid zeer kleine (200 - 400 nanometer) titaan en zuurstof rijke deeltjes aangetroffen (zie Figuren 23 t/m 25 voor een voorbeeld). Mogelijk zijn deze deeltjes afkomstig van vulmiddelen / pigment die aanwezig waren in de materialen / verf waarvan gestript is en zijn deze vulmiddelen tijdens het strippen mee bemonsterd (titaan dioxide is een veel gebruikt vulmiddel in wit gekleurde plastics en verven).

innovation

#### Blue Bay kleefmonster

De samenstelling van het materiaal aanwezig op het Blue Bay kleefmonster verschilde duidelijk van dat van de vier andere kleefmonsters. Op het Blue Bay monster werden er ook deeltjes clusters aangetroffen, maar deze waren duidelijk anders opgebouwd qua samenstelling en veelal veel groter qua afmetingen dan de deeltjes clusters in de andere vier kleefmonsters. Een voorbeeld van een typisch deeltjescluster aanwezig in het Blue Bay kleefmonster is in Figuur 35 te zien. Te zien is dat de deeltjesclusters aanwezig op het Blue Bay kleefmonster voornamelijk bestaan uit relatief groter deeltjes met een blokvormige of naaldvormige morfologie. Aan de hand van detail analyses werd duidelijk dat de deeltjes clusters op het Blue Bay kleefmonster niet uniform qua samenstelling waren (Figuur 26). Met behulp van spot analyses werd vastgesteld dat er in deze deeltjes clusters voornamelijk vier verschillende stoffen aanwezig waren (Figuren 27 t/m 30):

- Deeltjes rijk aan natrium en chloor, waarschijnlijk afkomstig van (zee)zout.
- Deeltjes rijk aan calcium, zwavel en zuurstof, waarschijnlijk afkomstig van calcium sulfaat (gips / pleisterwerk).
- Deeltjes rijk aan natrium, zwavel, calcium en zuurstof, mogelijk een reactieproduct van het calcium sulfaat met de zout kristallen.
- Deeltjes rijk aan silicium, zuurstof en/of aluminium, waarschijnlijk afkomstig van minerale deeltjes zoals bijvoorbeeld zand / klei.

Het Blue Bay kleefmonster bevatte dus voornamelijk stoffen die niet in de andere kleefmonsters aanwezig waren. Mogelijk heeft zich op de lampenkap waarvan er gestript is in de loop van de tijd veel stof verzameld en is dit stof voornamelijk verwijderd tijdens het strippen.

Wanneer er bij hogere vergroting werd gekeken naar het Blue Bay kleefmonster werden er tussen het hierboven grove materiaal kleinere deeltjes rijk aan vanadium aangetroffen (zie Figuren, 25, 26 en 31). Soms waren deze deeltjes bolvormig, in andere gevallen waren ze langwerpig qua vorm. Net zoals bij de andere kleefmonsters bevatten de bolvormige deeltjes naast vanadium (25 - 30 at.%) ook natrium (1 - 5 at.%), nikkel (10 – 15 at.%) en zuurstof (50 – 60 at.%) en de langwerpige deeltjes naast vanadium (~25 at.%) ook natrium (~5 at.%) en zuurstof (60 – 70 at.%). Gemiddeld gesproken waren er op het Blue Bay monster beduidend minder vanadium rijke deeltjes aanwezig dan op de andere vier kleefmonsters. Volgens Ecovision zijn de Blue Bay kleefmonsters vlak onder een afdak afgenomen. Mogelijk heeft dit voor een afschermende werking gezorgd.

#### 4.1.3 Relatie kleur en samenstelling van deeltjes

Om vast te stellen of er een relatie bestond tussen de kleur en de samenstelling van het materiaal aanwezig op de kleefmonsters is er door middel van vergelijk van stereo en scanning elektronen microscopie beelden voor twee monsters vastgelegd van welk type de deeltjes waren (Type 1, Type 2 of overig). De resultaten hiervan zijn met behulp van gekleurde pijlen weergegeven in Figuur 32. Voor alle onderzochte monsters waren de type 1 deeltjes (de niet uniform samengestelde vanadium houdende deeltjes clusters) duidelijk in de meerderheid. Type 2 deeltjes (vloeibaar achtig) en overige deeltjes (mineraal of zout) werden slechts incidenteel op de kleefmonsters aangetroffen. Mogelijk waren deze type deeltjes moeilijker te verwijderen van de ondergrond tijdens het strippen. Er werd geen duidelijke relatie aangetroffen tussen kleur en samenstelling van de deeltjes. De vloeibaar achtige deeltjes waren over het algemeen donkergroen van kleur. De deeltjesclusters varieerden in kleur van lichtgroen tot zwart. Wel bevatten de zwart gekleurde deeltjes clusters veelal meer materiaal / deeltjes dan de lichtgroene deeltjes clusters veelal metriaal aanwezig was, dan waren de deeltjes clusters veelal wat zwarter van kleur.

#### 4.2 Materiaal monsters

#### 4.2.1 Plastic onderdeel Jachthaven

Stereo microscopie opnames van het gedeelte van het plastic onderdeel uit de Jachthaven dat is onderzocht zijn weergegeven in Figuur 33. De groene aanslag is op dit onderdeel duidelijk zichtbaar. Nadere bestudering wees uit dat de aanslag op dit onderdeel zich grofweg op twee verschillende manier manifesteerde: (1) als een licht-tot donkergroene waas aanwezig op het oppervlak van het onderdeel; en (2) als donkergroene / bijna zwarte gekleurde spots. De gebieden waar deze zwarte gekleurde spots zichtbaar waren overlapten met de gebieden waar de groene waas zichtbaar was. Het modderachtige scheurpatroon dat zichtbaar is aan het oppervlak van het onderdeel is naar alle waarschijnlijkheid ontstaan ten gevolge van verwering / degradatie van het plastic door weersinvloeden.

Op basis van de stereo microscopie opnames zijn er vier locaties gekozen die nader zijn bestudeerd in de elektronen microscoop: twee locaties waarop zwarte gekleurde spots zichtbaar waren; een locatie in de groene waas; en een locatie waarop geen aanslag macroscopisch zichtbaar leek. Scanning elektronen microscopie beelden van de twee zwart gekleurde locaties zijn te vinden in Figuren 34 en 35. Qua morfologie en samenstelling hadden deze zwart gekleurde spots sterke overeenkomsten met de samengestelde deeltjes clusters die in grote mate op de kleefmonsters zichtbaar waren. Het lijkt er dus op dat voornamelijk deze zwart gekleurde gebieden van de aanslag zijn gestript van de bemonsterde componenten. Scanning elektronen microscopie beelden van een visueel niet aangetast gebied van het plastic onderdeel en een gebied waarop een groen gekleurde waas zichtbaar was zijn in Figuur 36 en 37 weergegeven. Hierbij vallen twee zaken op: (1) het oppervlak van het onderdeel lijkt sterk aangetast / ruw (mogelijk ten gevolge van weersinvloeden) en (2) er lijkt weinig verschil te zijn in de oppervlakteconditie tussen het wit gekleurde en het groene gekleurde gebied van het plastic onderdeel. Ook in de samenstelling van het oppervlak lijkt weinig verschil te zijn tussen beide gebieden (zie Figuur 38). In het wit gekleurde gebied waren naast de elementen koolstof, de elementen zuurstof, natrium, magnesium, aluminium, silicium, zwavel, chloor, calcium, titaan en ijzer aanwezig. In het groen gekleurde gebied was naast deze elementen ook vanadium aanwezig. Tevens is te zien dat naast het vanadium ook de zwavel, zuurstof, natrium en calcium gehaltes verhoogd waren in het groene gebied. Dit zou kunnen betekenen dat het groene gedeelte van de aanslag op het plastic onderdeel uit de jachthaven voornamelijk bestond uit de elementen vanadium, zwavel, zuurstof en natrium. Tevens zou het erop kunnen duiden dat dit groene gedeelte van de aanslag aanwezig is als een erg dunne "laag" op het oppervlak van het plastic onderdeel of gedeeltelijk in het onderliggende materiaal is "getrokken".

#### 4.2.2 Blue Bay rain gutter (regenpijp)

Stereo microscopie opnames van het gedeelte van regenpijp uit Blue Bay dat is onderzocht zijn weergegeven in Figuur 39. Net zoals bij het plastic onderdeel uit de Jachthaven bestond de groene aanslag zowel uit donkergroene/zwart gekleurde spots en een lichtgroene waas, die veelal aanwezig was rondom de donkergroene spots.

Op basis van de stereo microscopie opnames zijn er drie locaties gekozen die nader zijn bestudeerd in de elektronen microscoop. Omdat al deze drie de locaties een vergelijkbaar beeld gaven is slechts een locatie in detail vastgelegd (zie Figuur 40 en 41). Te zien is dat de zwart gekleurde spots bestonden uit een cluster van kleinere deeltjes, veelal met een naaldachtige morfologie. Rondom deze deeltjes leek een vloeibaar achtig patroon zichtbaar, dat overeenkwam met het lichtgroene gedeelte van de aanslag. De bepaling van de elementsamenstelling van de aanslag was voor deze component moeilijk doordat ook een groot gedeelte van de onderliggende plastic component werd mee gemeten. Deze bevatte een grote hoeveelheid chloor, calcium en titaan, een sterke indicatie dat de plastic regenpijp van polyvinylchloride (PVC) was gemaakt. Op basis van de verschillen in de elementsamenstelling die werden waargenomen leek de aanslag op de plastic regenpijp voornamelijk uit vanadium, natrium en zuurstof te bestaan. In tegenstelling tot wat bij het plastic onderdeel van de Jachthaven werd waargenomen, werden er in de aanslag op de regenpijp uit Blue Bay geen verhoogde zwavel gehaltes aangetroffen. Indien er in mogelijk vervolgonderzoek wederom materiaalmonsters geanalyseerd dienen te worden, verdient het de aanbeveling ook referentie/blanco monsters van het basismateriaal mee te nemen waarop geen groene aanslag zichtbaar is.

Eventuele verschillen tussen de resultaten van de materiaalmonsters en de stripmonsters zijn mogelijk te verklaren doordat de groene aanslag lastig is te strippen. Hierdoor zijn mogelijk alleen de donker gekleurde spots gestript. Verder is bij de materiaalmonsters het buiten oppervlak van de aanslag geanalyseerd. Bij het strippen wordt juist de zijde geanalyseerd die los is gelaten.

#### 5 Discussie en conclusies

Voor de firma Ecovision zijn vijf kleefmonsters en twee materiaalmonsters van groene aanslag afkomstig van vijf verschillende locaties op Curaçao onderzocht met behulp van scanning elektronen microscopie (SEM) en Röntgen microanalyse (RMA). Doel van dit onderzoek was om de elementsamenstelling van de groene aanslag te bepalen. Als zodanig kan dit onderzoek gezien worden als een eerste fase van een groter onderzoek waarin uiteindelijk dient bepaald te worden waar de groene aanslag vandaan komt.

Uit het onderzoek kwam naar voren dat de groene aanslag voornamelijk bestond uit de elementen koolstof, zuurstof, vanadium, nikkel, zwavel, natrium, calcium, silicium en aluminium. Met uitzondering van het Blue Bay kleefmonster werden deze elementen in alle onderzochte monsters aangetroffen. Nader detail onderzoek wees uit dat de samenstelling van de groene aanslag erg heterogeen was ondanks de overeenkomsten in de element samenstelling. De aanslag leek zowel te bestaan uit donkergroene/zwarte spots en een lichtgroene waas, waarbij de donkergroene/zwarte spots en de lichtgroene waas elkaar vaak overlapten. De donkergroene/zwart gekleurde spots bleken bij nader onderzoek uit twee verschillende type materiaal te bestaan. Verreweg de grootste hoeveelheid van de donkergroene/zwarte spots bestond uit "clusters" van meerdere kleinere deeltjes. In deze "clusters" bevonden zich ten minste vier verschillende type individuele deeltjes:

**The** innovation for life

- Holle, bolvormige deeltjes met een diameter van ongeveer 5 tot 10 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit koolstof. Deze deeltjes zijn waarschijnlijk van organische oorsprong. Op basis van de bolvormige morfologie zouden deze deeltjes afkomstig kunnen zijn van vliegas.
- Bolvormige deeltjes met een diameter van ongeveer 0.5 tot 5 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium, nikkel, natrium en zuurstof. Op basis van de bolvormige morfologie zouden dit verbrandingsproducten kunnen zijn van industriële oorsprong (bijvoorbeeld vliegas).
- Bolvormige deeltjes met een diameter van ongeveer 0.5 tot 8 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit de elementen silicium, zuurstof en/of aluminium. Op basis van de bolvormige morfologie zouden dit verbrandingsproducten kunnen zijn van industriële oorsprong (bijvoorbeeld vliegas).
- 4. Naaldvormige deeltjes, met een breedte van ongeveer 2 tot 20 micrometer, voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium, natrium en zuurstof.

Het tweede type donkergroene/zwarte spots vertoonde een druppelvormige morfologie en was voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium, natrium, zwavel en zuurstof. Op basis van de druppelvormige morfologie zou dit materiaal kunnen zijn dat is uit gaan vloeien ten gevolge van contact met water/vocht. De lichtgroene waas werd alleen op beide materiaalmonsters duidelijk waargenomen. Mogelijk is deze bij de kleefmonsters niet van de onderliggende ondergrond mee gestript. De samenstelling van de lichtgroene waas verschilde voor beide materiaalmonsters. In een van de monsters leek de groene waas voornamelijk te bestaan uit de elementen vanadium, zwavel, natrium en zuurstof. In het andere monster leek de groene waas voornamelijk opgebouwd uit de elementen vanadium, natrium en zuurstof.

Op basis van de aanwezigheid van de elementen vanadium, nikkel en zwavel en de bolvormige morfologie van sommige aangetroffen deeltjes lijkt de groene aanslag mogelijk afkomstig van industriële bronnen (bijvoorbeeld vliegas afkomstig van de verbranding van olie [1]). Het verdient daarom de aanbeveling bij nabijgelegen industriële bronnen (bijvoorbeeld de BOO centrale en/of de ISLA raffinaderij) stof af te vangen en de samenstelling van dit stof te vergelijken met de resultaten verkregen uit dit onderzoek. Dit stof zou bijvoorbeeld direct bij de bron verzameld kunnen worden of nabij de bron indirect uit de lucht op filters kunnen worden bemonsterd.

Verder bleek dat de groene aanslag sterk heterogeen was in samenstelling en mogelijk als gevolg van de tijd en omgevingsfactoren (temperatuur, vochtigheid) onderhevig is aan veranderingen in samenstelling, kleur en/of morfologie. Indien er daarom meer duidelijkheid gewenst is over de exacte identiteit en mogelijke oorsprong van de groene aanslag verdient het de aanbeveling (1) eventuele veranderingen in de samenstelling, kleur en morfologie van de aanslag vast te leggen als functie van de tijd op een of meer locaties op Curaçao door middel van bemonstering op bijvoorbeeld perspex plaatjes of filters; en (2) de verschillende componenten uit de groene aanslag van elkaar proberen te scheiden door middel van oplossen, filtreren en/of centrifugeren en deze vervolgens te analyseren met daarvoor geschikte technieken (bijvoorbeeld Röntgen diffractie (XRD)) of inductief gekoppelde plasma massaspectrometrie (ICP-MS)). Om de oorzaak van de groenkleuring te achterhalen zou meer specifiek getracht kunnen worden een gedeelte van bij de bron afgevangen stof met water of regenwater in contact te brengen. Dit om te onderzoeken of het stof uitvloeit na contact met water en of regenwater en om te bepalen of dit de groenkleuring veroorzaakt.

### Literatuur

[1] R. Navarro, J. Guzman, J. Saucedo, J. Revilla, E. Guibal, Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process, Waste management, 27 (2007) pp. 425-438.



Voor de analyse werkzaamheden is gebruikt gemaakt van een tweetal technieken, te weten: (1) Stereo licht microscopie (SLM), en (2) Scanning elektronen microscopie in combinatie met Röntgen microanalyse (SEM/RMA).

#### Stereo licht microscopie (SLM)

Een stereo microscoop is een lichtmicroscoop waarin er gebruik gemaakt wordt van opvallend licht. Met de stereo microscoop die bij TNO beschikbaar is wordt er informatie verkregen over de morfologie en/of structuur van de monsters bij vergrotingen van 5 tot 60x. Ook wordt er informatie verkregen over de kleur van eventueel aanwezige deeltjes / vervuiling.

#### Scanning Elektronen Microscopie / Röntgen Micro Analyse (SEM/RMA)

Bijlage A: Beschrijving van de gebruikte analyse technieken

Met SEM/RMA kan er tegelijkertijd een morfologische studie op microniveau van vaste materialen gedaan worden als mede een element analyse. Zowel de beeldvorming als de elementanalyse geschieden door een elektronenbundel op het te analyseren materiaal te richten. Deze elektronenbundel gaat een interactie aan met het te analyseren materiaal en dit genereert een groot aantal verschillende signalen waarmee beelden gemaakt kunnen worden en/of (lokale) samenstellingsanalyses mee uitgevoerd kunnen worden.

De beeldvorming geschiedt meestal op twee verschillende manieren: enerzijds door secundaire elektronen (er staat dan SE onder de foto) anderzijds door terugkaatsende elektronen (wanneer er BSE onder de foto staat; afgeleid van het Engelse BackScattered Electron). Bij secundaire elektronen beeldvorming wordt de toplaag (<0,2 µm) van het vaste materiaal vastgelegd. Dit geeft een gedetailleerde informatie over de morfologie (vorm, structuur en afmetingen) van het oppervlak. De vergroting ligt in de praktijk tussen de x20 en de x100.000. Bij teruggekaatste elektronen beeldvorming wordt er daarnaast informatie verkregen over de (gemiddelde) element compositie van het te onderzoeken materiaal op basis van atoomnummer. Onderdelen in het monster met een gemiddeld laag atoomnummer (bijv. organische materialen) worden donkerder weergegeven dan delen met een relatief hoog atoomnummer zoals metalen of anorganische stoffen, welke in lichter grijs worden weergegeven. Zo kan er snel op basis van fotografisch materiaal een scheiding worden gemaakt tussen "lichte" en "zware" elementen in het monster. De informatie die verkregen wordt met teruggekaatste elektronen beeldvorming komt uit een diepere laag van het materiaal, waardoor de resolutie minder is dan bij secundaire elektronen beeldvorming.

De element analyses vinden plaats in de elektronenmicroscoop met behulp van de Röntgen microanalyse techniek. Deze techniek detecteert de Röntgen stralen die vrijkomen wanneer een materiaal wordt gebombardeerd met een elektronenbundel. Elk element heeft hierbij zijn eigen specifieke energie of golflengte waarbij het vrijkomt. Alle röntgenstraling wordt door een zogenaamde energie- dispersieve röntgendetector gedetecteerd. Dit levert een zogenaamd RMA spectrum op waarlangs de horizontale as de energie staat waarbij de Röntgenstralen vrijkomen (een indicatie voor welke elementen er aanwezig zijn in het monster) en langs de verticale as de intensiteit van de Röntgenstralen is uitgezet (een maat voor de hoeveelheid van een bepaald element in het monster). Met behulp van software kunnen deze RMA spectra omgezet worden in semi-kwantitatieve samenstellingsdata (de data zijn niet volledig kwantitatief omdat er zonder standaarden geanalyseerd wordt). Koolstof en alle elementen met een hoger atoomnummer kunnen met deze techniek

tegelijkertijd gedetecteerd worden. De detectielimiet van natrium en elementen met een hoger atoomnummer is rond de 0,1-0,5 gewichtsprocent. Voor de elementen koolstof en zuurstof is het detectielimiet wat hoger (enkele gewichtsprocenten). Het grote voordeel van de SEM/RMA techniek is dat er lokale samenstellingsanalyses kunnen worden uitgevoerd op kleine deeltjes. Hierdoor is deze techniek uitermate geschikt om inhomogene materialen en zeer minuscule monsters te bekijken. Een nadeel van de SEM/RMA techniek is dat de kwantitatieve resultaten minder nauwkeurig zijn dan bij andere chemische analysetechnieken.

## Bijlage B: Tabellen

Tabel 1: Lijst van aangeleverde monsters en de bijbehorende monster coderingen

Codering	Type monster	Locatie	Type ondergrond
Pompstation 1H	Stripmonster (hard)	Palu Blanku pomp,	verf
Pompstation 3Z	Stripmonster (zacht)	paaltje	
Pompstation O	Verf van ondergrond		
Sambil 1H	Stripmonster (hard)	Sambil,	verf
Sambil 3Z	Stripmonster (zacht)	elektriciteitsmast	
Sambil O	Verf van ondergrond		
Marine kwartier 1H	Stripmonster (hard)	Marinekwartier,	Houten balk
Marine kwartier 3Z	Stripmonster (zacht)	woonhuis, dakrand	
Marine kwartier O	Stukje balk ondergrond		
Jachthaven 1H	Stripmonster (hard)	Jachthaven, romp van	Polyester
Jachthaven 3Z	Stripmonster (zacht)	jacht, plexiglas en	Polyester
Jachthaven V	Veegmonster	kunststof onderdeel	Plexiglas
Jachthaven M	Kunststof onderdeel		Kunststof
Blue Bay 1H	Stripmonster (hard)	Blue Bay resort,	Kunststof
Blue Bay 3Z	Stripmonster (zacht)	woonhuis, lampenkap,	Kunststof
Blue Bay O1	Pleisterwerk muur schoon	muur en regenpijp	Pleisterwerk
Blue Bay O2	Pleisterwerk muur vuil		Pleisterwerk
Blue Bay M	Kunststof regenpijp		Kunststof

## Bijlage C: Figuren



Blue Bay resort





Jachthaven



Marinekwartier

Fig. 1: Macro foto's van de vijf locaties waarop er monsters van de groene aanslag zijn genomen (foto's afkomstig van Ecovision).

# for life



Sambil



Pompstation Palu Blanku

Fig. 1: (vervolg).



Jachthaven; kunststof onderdeel



Blue Bay resort; kunststof regenpijp van woonhuis

Fig. 2: Macro foto's van de twee onderzochte materiaalmonsters waarop de groene aanslag zichtbaar is. De met de rode rechthoeken omlijnde gebieden zijn nader onderzocht in de elektronen microscoop.





Fig. 3: Stereo microscopie opnames van de vijf in detail onderzochte kleefmonsters.



TNO Microscopy and Analysis Pompstation 1H

for life

TNO Microscopy and Analysis Pompstation 1H



TNO Microscopy and Analysis Pompstation 1H





Fig. 4: Scanning elektronen microscopie opnames van samen geclusterde deeltjes (Type 1) aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden.





Fig. 5: Röntgen microanalyse mappings voor de elementen koolstof (C), zuurstof (O), zwavel (S). nikkel (Ni), vanadium (V), natrium (Na) en silicium (Si) opgenomen van een klein gedeelte van het deeltjes cluster weergegeven in Figuur 4.



Fig. 6: Scanning elektronen microscopie backscatter elektronenbeeld van een gedeelte van het deeltjes cluster weergegeven in Figuur 4. Van de met de gele rechthoeken omlijnde deeltjes zijn in Figuren 7 t/m 16 detail opnames en elementspectra weergegeven.



Fig. 7: Scanning elektronen microscopie opnames van een vanadium, zwavel en zuurstof rijk deeltje aanwezig in een van de Type 1 deeltjes clusters aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 8: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 7.

•



Fig. 9: Scanning elektronen microscopie opnames van een koolstof rijk deeltje aanwezig in een van de Type 1 deeltjes clusters aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 10: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 9.



Fig. 11: Scanning elektronen microscopie opnames van een vanadium, nikkel en zuurstof rijk deeltje aanwezig in een van de Type 1 deeltjes clusters aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 12: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 11.



Fig. 13: Scanning elektronen microscopie opnames van een vanadium en zuurstof rijk deeltje aanwezig in een van de Type 1 deeltjes clusters aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 14: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 13.



Fig. 15: Scanning elektronen microscopie opnames van een aluminium, silicium en zuurstof rijk deeltje aanwezig in een van de Type 1 deeltjes clusters aanwezig op het Pompstation 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 16: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 15.



•

TNO Microscopy and Analysis Jachthaven 1H (1)







Fig. 17: Scanning elektronen microscopie backscatter elektronen beelden van Type 1 deeltjes clusters waargenomen op de harde kleefmonsters van de locaties Jachthaven (boven), Marine kwartier (midden) en Sambil (onder). Links: overzicht van cluster. Rechts: detail opname.



Det: BSE View field: 79.09 µm

TNO Microscopy and Analysis Marinewijk 1H



Marinewijk 1H (4)

Fig. 18: Scanning elektronen microscopie backscatter elektronen beelden van Type 1 deeltjes clusters waargenomen op het harde kleefmonster van de locatie Marine kwartier. Boven: Deeltjes cluster met relatief groot gehalte aan koolstof rijk materiaal. Onder: deeltjes cluster met relatief groot gehalte aan naaldvormig vanadium, natrium en zuurstof rijk materiaal.

SEM HV: 15.00 kV View field: 55.36 µm

Det: S

10 µm

TNO Microscopy and Analysis Sambil 1H (2)



SEM HV: 15.00 kV View field: 55.36 µm

Fig. 19: Scanning elektronen microscopie opnames van de druppelachtige deeltjes (Type 2) aanwezig op het Sambil 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden.

Det: BSE

10 µm

TNO Microscopy and Analysis Sambil 1H (2)

for life





Fig. 20: Röntgen microanalyse mappings voor de elementen koolstof (C), zuurstof (O), vanadium (V), zwavel (S). natrium (Na), nikkel (Ni) en calcium (Ca) opgenomen van het deeltje weergegeven in Figuur 19.

TR 2015-0176	Eindrapport
--------------	-------------



Fig. 21: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van het deeltje weergeven in Figuur 19.

•



SEM HV: 15.00 kV View field: 184.5 µm

TNO Microscopy and Analysis Pompstation 1H (2)

50 μm

TNO Microscopy and Analysis Pompstation 1H (2)

50 µm

Fig. 22: Scanning elektronen microscopie opnames van de druppelachtige deeltjes (Type 2) aanwezig op de harde kleefmonsters van de locaties Jachthaven (boven) en Pompstation (onder). Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden.



Fig. 23: Scanning elektronen microscopie opnames van minuscule titaan rijke deeltjes aanwezig op het harde kleefmonster van de locatie Marinekwartier. Links: secundaire elektronen beeld. Rechts: backscatter elektronen beeld.



Fig. 24: Röntgen microanalyse mappings voor de elementen titaan (Ti), silicium (Si) en zuurstof (O) opgenomen van de deeltjes weergegeven in Figuur 23.

innovation for life

•



TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H

1 mr TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H



•

TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H (2)



TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H (2)



TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H (2)

TNO Microscopy and Analysis Blue Bay 1H (2)

Fig. 25: Scanning elektronen microscopie opnames van materiaal aanwezig op het Blue Bay 1H kleefmonster. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden. De gele rechthoeken geven aan waar er detail opnames zijn genomen. De gele pijlen geven aan waar er Röntgen microanalyse spot metingen zijn uitgevoerd.



Fig. 26: Röntgen microanalyse mappings voor de elementen zuurstof (O), silicium (Si), vanadium (V), calcium (Ca), zwavel (S), natrium (Na) en chloor (Cl) opgenomen van het deeltjes cluster weergegeven in Figuur 25.



Fig. 27: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van Spot 1 in Figuur 25.



Fig. 28: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van Spot 2 in Figuur 25.

•



Fig. 29: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van Spot 3 in Figuur 25.



Fig. 30: Röntgen microanalyse spectrum opgenomen van Spot 4 in Figuur 25.

•

TR 2015-0176   Eindrapport	innovation	37 / 45
	for life	
cps/eV		
18	— Blue Bay 1H (2) Spot 5	
16-	N	
14-		
12-		
10-		
8-		
6 Na		
4 Mg Si		

V

Fe

Ν

AI



Ca

Ti



Fig. 32: Stereo microscopie opnames van de kleefmonsters Jachthaven 1H en Pompstation 1H met daarop aangegeven de locaties van een aantal Type 1 deeltjes (samen gestelde clusters; rode pijlen), type 2 deeltjes (druppelvormige deeltjes; blauwe pijlen) en overige deeltjes (mineraal en zout; groene pijlen).



Fig. 33: Stereo microscopie opname van het kunststof onderdeel uit de Jachthaven dat is onderzocht. Van de met geel omlijnde gebieden zijn detail opnames weergeven in Figuren 34 t/m 37.

•





Fig. 34: Scanning elektronen microscopie beelden opgenomen van Locatie 1 in Figuur 33. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden. Boven: overzicht: Onder: detail.



Fig. 35: Scanning elektronen microscopie beelden opgenomen van Locatie 3 in Figuur 33. Links: secundaire elektronen beeld (detail). Rechts: backscatter elektronen beeld (detail).







Fig. 37: Scanning elektronen microscopie beelden opgenomen van Locatie 2 in Figuur 33. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden. Boven: overzicht. Onder: detail.



Fig. 38: Vergelijk van de Röntgen microanalyse spectra opgenomen op locaties 2 en 4 in Figuur 33. Het onderste spectrum is identiek aan het bovenste spectrum, maar met een andere schaal op de y-as.

•



Fig. 39: Stereo microscopie opname van het stuk regenpijp van de locatie Blue Bay dat is onderzocht. Van de met geel omlijnde gebieden zijn detail opnames weergeven in Figuur 39.





μm TNO Microscopy and Analysis Blue Bay rain gutter

Det: SE MIRAIN TESCAN 500 µm TNO Microscopy and Analysis Blue Bay rain gutter





Fig. 40: Scanning elektronen microscopie beelden opgenomen van de locatie 1 in Figuur 39. Links: secundaire elektronen beelden. Rechts: backscatter elektronen beelden. Boven en midden: overzicht. Onder: detail.



Fig. 41: Vergelijk van de Röntgen microanalyse spectra opgenomen op Area 1 en 2 (boven) en Area 1 en 3 (onder) in Figuur 40.