



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων**



**Διπλωματική Εργασία**

**ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ  
ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΩΝ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**Ιωάννης Τετώρος**

**Εξεταστική Επιτροπή:** Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Νόννη-Παγώνα Μαραβελάκη, Αν. Καθηγήτρια

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επικ. Καθηγητής

-Χανιά 2014-

## Ευχαριστίες

Ευχαριστίες αρμόζουν στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας κ. Ευάγγελο Γιδαράκο που με εμπιστεύθηκε δίνοντάς μου τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα ζήτημα μείζονος περιβαλλοντικής σημασίας τόσο για την χώρα μας όσο και παγκοσμίως, ελπίζοντας ότι τα συμπεράσματα θα χρησιμοποιηθούν για ουσιαστικότερη αντιμετώπιση του προβλήματος.

Επιθυμώ να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ και στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης κα Νόνη Μαραβελάκη για την επιστημονική της καθοδήγηση, την εξαιρετική συνεργασία και την παροχή του χώρου και των πόρων για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω και το μέλος της εξεταστικής επιτροπής κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ θερμά και τον Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Βασίλειο Περδικάτση για την σημαντική βοήθεια του στο κομμάτι της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD.

Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η συνεργασία και η βοήθεια της μεταπτυχιακής φοιτήτριας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κας Αικατερίνης Βαλουμά μαζί με την οποία εκπονήθηκε το σύνολο των πειραμάτων. Εκτός από την συνεργασία, την ευχαριστώ για τις ωραίες στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο και για την συμπαράσταση της στις δύσκολες στιγμές.

Για την επιστημονική καθοδήγηση αξιοσημείωτη είναι και η συμβολή της υποψήφιας διδάκτορος της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών κας Αναστασίας Βεργανελάκη που με τις πρωτοβουλίες, τις παρατηρήσεις και τη καθοδήγηση της συνέβαλε τα μέγιστα για την διεξαγωγή του τελικού αποτελέσματος.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου που στέκεται πάντα δίπλα μου σε κάθε μου επιλογή.

## Περίληψη

Ο αμιάντος αποτελεί ένα πυριτικό ορυκτό το οποίο, λόγω των χρήσιμων χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του, χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα σε πληθώρα εφαρμογών. Η περιεκτικότητά του στα διάφορα προϊόντα ποικίλει από 5 έως και 100%. Αν και υπάρχουν αρκετοί τύποι αμιάντου, ο πιο διαδεδομένος σε χρήση είναι ο χρυσοτίλης ή λευκός αμιάντος και υπολογίζεται πως τα αμιαντούχα προϊόντα με χρυσοτίλη αγγίζουν ένα ποσοστό πάνω από 90%. Η Ελλάδα υπήρξε παραγωγός χώρα αμιάντου κατέχοντας την 7<sup>η</sup> θέση παγκοσμίως και μέχρι πριν λίγα χρόνια στο Ζιδάνι της Κοζάνης λειτουργούσε το μεγαλύτερο ορυχείο ανοικτού τύπου αμιάντου στα Βαλκάνια με παραγωγή 100.000 τόνους χρυσοτίλη/έτος.

Σήμερα ο αμιάντος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης (κυρίως μεσοθηλίωμα και καρκίνος του πνεύμονα), στην περίπτωση που οι ίνες του εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η διαπιστωμένη, πλέον, ενοχοποίησή του για καρκινογένεση έχει οδηγήσει πολλές χώρες στη λήψη αυστηρών μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης του και σταδιακά την πλήρη απαγόρευσή του. Στην Ελλάδα και την υπόλοιπη Ευρώπη η νομοθεσία θεσπίζει ένα αρκετά αυστηρό πλαίσιο απαγορεύοντας την εξόρυξη και τη χρήση του αμιάντου.

Σε περίπτωση που ένα αμιαντούχο υλικό χάσει τις ιδιότητές του, εγκαταλείφτει ή πρόκειται να εγκαταλείφτει χαρακτηρίζεται ως απόβλητο αμιάντου (Asbestos Containing Waste – ACW) και κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα για τα οποία προβλέπεται ιδιαίτερη διαχείριση.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας όπως χημικές, θερμικές, μηχανικές κ.α. Η πιο κοινή μέθοδος είναι η διάθεση των αμιαντούχων υλικών σε XYTEA, η οποία δεν αποτελεί βιώσιμη λύση αφού απαιτείται τεράστιος όγκος για διάθεση των αποβλήτων και η ίδια η μέθοδος δεν προκαλεί καμία μείωση στην τοξικότητα του αμιάντου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η επίδραση μετρίως ισχύος και τοξικότητας οργανικού οξέος, και πιο συγκεκριμένα του οξαλικού οξέος, στην αποδόμηση των καρκινογόνων ινών καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) και σε κομμάτια αμιαντοτσιμέντου (eternit). Μετά το πέρας των αντιδράσεων, εκτός από την αποσύνθεση του κρυσταλλικού πλέγματος του αμιάντου, έλαβε χώρα ανάκτηση οξειδίου του μαγνησίου (MgO) από τα προϊόντα της αντίδρασης, υλικό με μεγάλη αξία και εξαιρετικά χρήσιμο σε αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές.

Αναλύσεις FTIR και XRD έδειξαν ότι σε 10 μέρες το στρώμα βρουσίτη  $Mg(OH)_2$  στην επιφάνεια των ινών του αμιάντου έχει καταστραφεί σε μεγάλο βαθμό προκαλώντας μετατροπή του χρυσοτίλη σε άμορφο πυριτικό ορυκτό. Παρατηρήθηκε η δημιουργία ενός νέου ορυκτού, του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite). Με θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 480 °C έγινε πλήρης μετατροπή του σε καθαρό MgO. Τέλος, η εφαρμογή οξαλικού οξέος με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο δεν επέφερε κάποια επίδραση στην ινώδη δομή του χρυσοτίλη.

## Abstract

Asbestos is a silicate mineral which, due to its useful chemical and physical properties, was widely used during the 20<sup>th</sup> century in numerous applications. Its content in various products ranges from 5 to 100%. Although there are several types of asbestos, only chrysotile, namely “white asbestos”, was the most common type to be used in the majority of the applications and it is estimated that chrysotile can be found in over 90% of the asbestos containing products. Greece was a producer of asbestos, ranked 7<sup>th</sup> worldwide, and until a decade ago in Zidani, a place close to the city of Kozani in Northern Greece, the largest asbestos open-pit mine in the Balkan area was operating, producing 100.000 tons of chrysotile/year.

Today, asbestos is considered to be a major factor in carcinogenesis (especially mesothelioma and lung cancer), once asbestos fibers enter the human body. The perceived incrimination of asbestos led many countries to take strong measures in order to reduce its use and gradually eliminate it. In Greece and the rest of Europe, the legislation establishes a fairly rigid framework prohibiting the mining and the use of asbestos.

Once Asbestos - Containing Materials (ACM) lose their properties, abandoned or are about to be abandoned they are described as Asbestos-Containing Waste (ACW) and are classified as hazardous waste that require special treatment.

Various treatment methods have been developed such as chemical, thermal, mechanical etc. The most common method is waste disposal by landfill, which is not viable due to the vast amount of space requirements and ineffective in the long term because it causes no reduction in the toxicity of asbestos.

The present diploma thesis examined the effect of an organic acid with medium acidity, oxalic acid in particular, in the degradation of pure chrysotile asbestos fibers from the asbestos mine in northern Greece and also its effect on pieces of asbestos cement (eternit). Besides the decomposition of the crystal lattice of asbestos after the completion of the reactions, magnesium oxide (MgO) was also recovered, a product with high market value and extremely useful in many industrial applications.

FTIR and XRD analysis on various oxalic acid solutions showed the destruction of the brucite layer ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) on the surface of asbestos fibers after only 10 days, converting it into an amorphous silicate byproduct. The creation of a new mineral, magnesium oxalate (Glushinskite) was observed. Heat treatment of Glushinskite at a temperature of 480 °C caused full conversion of the mineral into pure MgO. Finally, after studying asbestos cement samples treated with oxalic acid with Scanning Electron Microscope (SEM), no effect on the fibrous structure of chrysotile has been evidenced.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	1
Περίληψη .....	2
Abstract .....	3
Κατάλογος εικόνων .....	6
Κατάλογος διαγραμμάτων .....	7
Κατάλογος πινάκων.....	8
1 Αμίαντος.....	9
1.1 Γενικά στοιχεία.....	9
1.2 Πυριτικά ορυκτά.....	10
1.2.1 Είδη πυριτικών ορυκτών .....	11
1.3 Είδη και ιδιότητες αμιάντου .....	13
1.3.1 Κατηγορίες .....	13
1.3.2 Χρυσοτυλικός αμίαντος.....	15
1.4 Χρήσεις αμιάντου.....	17
1.4.1 Ιστορική αναδρομή .....	17
1.4.2 Εφαρμογές.....	18
1.5 Επιπτώσεις στην υγεία.....	20
1.6 Νομοθετικό πλαίσιο.....	21
2 Διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου.....	23
2.1 Γενικά .....	23
2.2 Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ .....	23
2.3 Στερεοποίηση-Σταθεροποίηση .....	24
2.4 Φυσική Επεξεργασία.....	25
2.4.1 Θερμική επεξεργασία.....	25
2.4.2 Επεξεργασία με μικροκύματα.....	25
2.4.3 Μηχανοχημική επεξεργασία.....	26
2.5 Χημική επεξεργασία.....	26
2.5.1 Επεξεργασίες που αφορούν τα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας της ίνας.....	27
2.5.2 Επεξεργασίες που αφορούν ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας	28
2.5.3 Επεξεργασία με πολυμερή.....	28
2.5.4 Επεξεργασία με οξέα.....	29
3 Πειραματική διαδικασία .....	32

3.1	Σκοπός .....	32
3.2	Εργαστηριακή μεθοδολογία .....	32
3.2.1	Δειγματοληψία.....	34
3.2.2	Χημική επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου .....	34
3.2.3	Εφαρμογή διαλυμάτων οξαλικού οξέος σε κομμάτι αμιαντοσιμέντου.....	39
3.2.4	Ανάκτηση MgO από τα παραπροϊόντα .....	40
3.2.5	Τεχνικές εργαστηριακών μετρήσεων και προετοιμασία δειγμάτων.....	41
4	Αποτελέσματα .....	48
4.1	Αποτελέσματα χημικής επεξεργασίας καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου .....	48
4.1.1	Διαγράμματα FTIR για τα ιζήματα .....	48
4.1.2	Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD .....	66
4.2	Φωτογραφίες επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.....	71
4.3	Ανάκτηση MgO.....	73
4.4	Φωτογραφίες Στερεοσκοπίου.....	79
4.5	Βέλτιστη σύνθεση .....	83
5	Συμπεράσματα .....	85
5.1	Συμπεράσματα – συζήτηση .....	85
5.2	Προτάσεις.....	86
6	Βιβλιογραφία .....	87
6.1	Διεθνής βιβλιογραφία.....	87
6.2	Ελληνική βιβλιογραφία.....	89
6.3	Διαδικτυακή βιβλιογραφία .....	90

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Δομή Τετράεδρου $\text{SiO}_4$ (metal.ntua.gr, 2008) .....	10
Εικόνα 2: Δομή ινοπυριτικών ορυκτών (metal.ntua.gr, 2008) .....	12
Εικόνα 3: Δομή φυλλοπυριτικών Ορυκτών (metal.ntua.gr, 2008) .....	12
Εικόνα 4: Είδη αμιάντου (α) χρυσοτίλης (β) τρεμολίτης (γ) ακτινόλιθος (δ) ανθοφυλλίτης (ε) κροκιδόλιθος (στ) αμοσίτης (minerals.net) .....	14
Εικόνα 5: Δομή της ίνας του χρυσοτίλη (Sugama et al., 1998) .....	15
Εικόνα 6: Στέγη από αμιαντοτσιμέντο (wikipedia, 2014) .....	19
Εικόνα 7: Προειδοποιητική σήμανση για χώρο που περιέχει αμίαντο (KRD Consulting, 2010) .....	21
Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης επεξεργασίας χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου .....	33
Εικόνα 9: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμίαντο συγκέντρωσης 0.05 M .....	35
Εικόνα 10: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμίαντο συγκέντρωσης 0.1 M .....	36
Εικόνα 11: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμίαντο συγκέντρωσης 0.2 M .....	36
Εικόνα 12: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμίαντο συγκέντρωσης 0.05 M με θέρμανση στους 80 °C ...	37
Εικόνα 13: Διάλυμα HCl με αμίαντο συγκέντρωσης 3 M.....	38
Εικόνα 14: Διάλυμα αμιάντου με d.H <sub>2</sub> O.....	38
Εικόνα 15: Αριστερά, το δείγμα αμιαντοτσιμέντου στο οποίο εφαρμόστηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 0.05 M, δεξιά το δείγμα με το διάλυμα 0.1 M .....	39
Εικόνα 16: Περιθλασιόμετρο XRD, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.....	43
Εικόνα 17: Στερεοσκόπιο Leica M125 .....	45
Εικόνα 18: Θερμοσταθμικός Αναλυτής Setaram – LabSys Evo 1600 °C, Πολυτεχνείο Κρήτης.....	46
Εικόνα 19: Δείγμα ανεπεξεργαστού αμιαντοτσιμέντου .....	71
Εικόνα 20: Δείγμα επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με διάλυμα οξαλικού οξέος 0.05 M.....	72
Εικόνα 21: Δείγμα επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με διάλυμα οξαλικού οξέος 0.1 M.....	72
Εικόνα 22: Καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος	Εικόνα 23: Καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος (2).....
Εικόνα 24: Ίζημα διαλύματος χρυσοτίλη με HCl 10 <sup>η</sup> μέρα .....	79
Εικόνα 25: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 1 <sup>η</sup> μέρα	Εικόνα 26: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 5 <sup>η</sup> μέρα .....
Εικόνα 27: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 10 <sup>η</sup> μέρα .....	80
Εικόνα 28: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 1 <sup>η</sup> μέρα	Εικόνα 29: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 5 <sup>η</sup> μέρα .....
Εικόνα 30: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 10 <sup>η</sup> μέρα .....	81
Εικόνα 31: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 1 <sup>η</sup> μέρα	Εικόνα 32: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 5 <sup>η</sup> μέρα .....
Εικόνα 33: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 10 <sup>η</sup> μέρα.....	82
Εικόνα 34: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M την 10 <sup>η</sup> μέρα.....	84



## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Σχηματική απεικόνιση SEM και της διάταξης των εξαρτημάτων του .....	44
Διάγραμμα 2: Ανάλυση FTIR για δείγματα μίγματος $H_2O$ με αμίαντο από 1 έως 50 μέρες .....	49
Διάγραμμα 3: Ανάλυση FTIR διαλύματος $HCl$ 3 M με αμίαντο για 3 <sup>η</sup> , 5 <sup>η</sup> , 10 <sup>η</sup> μέρα .....	51
Διάγραμμα 4: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 1 <sup>η</sup> , 2 <sup>η</sup> , 3 <sup>η</sup> , 4 <sup>η</sup> και 5 <sup>η</sup> μέρα.....	53
Διάγραμμα 5: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.1 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> , 2 <sup>η</sup> , 3 <sup>η</sup> , 4 <sup>η</sup> και 5 <sup>η</sup> μέρα .....	55
Διάγραμμα 6: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.2 M με αμίαντο την 1 <sup>η</sup> , 2 <sup>η</sup> , 3 <sup>η</sup> , 4 <sup>η</sup> και 5 <sup>η</sup> μέρα.....	57
Διάγραμμα 7: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο στους 80 °C την 5 <sup>η</sup> και τη 10 <sup>η</sup> μέρα .....	59
Διάγραμμα 8: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα στους διάφορους τύπους διαλυμάτων στις 10 μέρες α) αμίαντος με νερό b) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.05 M c) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.1 M d) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.2 M .....	61
Διάγραμμα 9: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα στους διάφορους τύπους διαλυμάτων στις 25 μέρες α) αμίαντος με νερό b) αμίαντος με $HCl$ 3 M c) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.05 M d) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.1 M e) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.05 M στους 80 °C.....	63
Διάγραμμα 10: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα των διαφόρων διαλυμάτων την 50 <sup>η</sup> μέρα α) αμίαντος με νερό b) αμίαντος σε διάλυμα $HCl$ 3 M c) αμίαντος οξαλικό οξύ 0.05 M d) αμίαντος σε οξαλικό οξύ 0.1 M e) αμίαντος σε οξαλικό οξύ 0.05 M στους 80 °C .....	65
Διάγραμμα 11: Ανάλυση XRD διαλύματος αμιάντου με $H_2O$ , όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος .....	66
Διάγραμμα 12: Ανάλυση XRD διαλύματος αμιάντου με διάλυμα $HCl$ 3 M και σύγκριση με το διάλυμα $H_2O$ , όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος .....	67
Διάγραμμα 13: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> , 5 <sup>η</sup> και 10 <sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος, Gl: Glushinskite, Frs: φορστερίτης, Ln: Lansfordite.....	68
Διάγραμμα 14: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.1 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> , 5 <sup>η</sup> και 10 <sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος, Gl: Glushinskite, Ln: Lansfordite .....	69
Διάγραμμα 15: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.2 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> , 5 <sup>η</sup> και 10 <sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος, Gl: Glushinskite .....	70
Διάγραμμα 16: Ανάλυση FTIR δειγμάτων υπερκείμενων από το διάλυμα οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> , 4 <sup>η</sup> και 8 <sup>η</sup> ημέρ .....	74
Διάγραμμα 17: Θερμική ανάλυση υπερκείμενου διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 2 και 8 μέρες για 0- 650 °C.....	75
Διάγραμμα 18: Απώλεια μάζας λόγω θερμικής ανάλυσης υπερκείμενου διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 2 και 8 μέρες για 0 – 650 °C.....	76
Διάγραμμα 19: Ανάλυση FTIR προϊόντος θερμοβαρικής ανάλυσης .....	78
Διάγραμμα 20: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> και την 10 <sup>η</sup> μέρα.....	83
Διάγραμμα 21: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1 <sup>η</sup> και την 10 <sup>η</sup> μέρα.....	84



## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Χημική σύσταση τύπων αμιάντου (Περράκη, 2006) .....	13
Πίνακας 2: Ιδιότητες χρυσοσίλη (Αξιώτης, 2009).....	16
Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας διαλυμάτων .....	34

# 1 Αμίαντος

## 1.1 Γενικά στοιχεία

**Αμίαντος** (αγγλ. asbestos) είναι ομάδα διαφορετικών πυριτικών ορυκτών με κοινό χαρακτηριστικό την ινώδη μορφή τους. Ο αμίαντος έχει χρήσιμες φυσικές και χημικές ιδιότητες και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στο παρελθόν σε ποικιλία εφαρμογών. Από άποψη χημικής σύστασης πρόκειται για ένυδρα πυριτικά άλατα του μαγνησίου, τα οποία περιέχουν και ασβέστιο, σίδηρο, νάτριο σε διαφορετικούς χημικούς τύπους, καθώς και ελεύθερο πυρίτιο. Κοινές μορφές αμιάντου είναι: ο λευκός αμίαντος που αποτελεί παραλλαγή του ορυκτού σερπεντίνης, ο κυανός αμίαντος και ο καφέ αμίαντος, που ανήκουν στην ομάδα ορυκτών που ονομάζονται αμιφίβολοι. (wikipedia, 2014)

Παγκοσμίως, η χρήση του αμιάντου ήταν εκτενέστατη με περισσότερες από 3000 εφαρμογές. Η αφθονία του στη φύση, το μικρό κόστος παραγωγής και οι εξαιρετικές του ιδιότητες ως θερμομονωτικό και αντιδιαβρωτικό υλικό, κατέστησαν τον αμίαντο ως το κυρίαρχο υλικό του 20ου αιώνα.

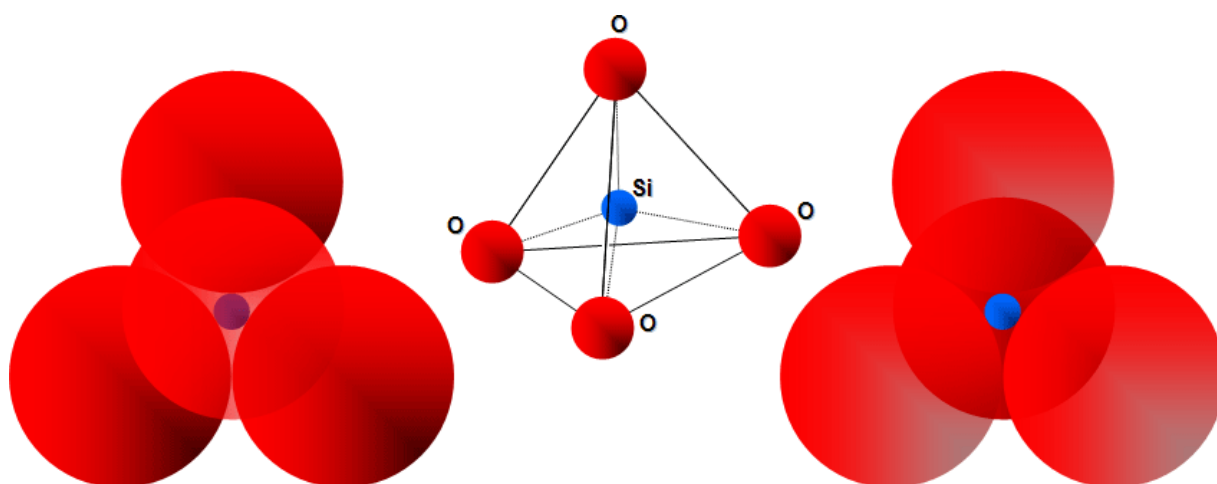
Στην Ελλάδα χρησιμοποιήθηκε ευρέως είτε ως καθαρός αμίαντος (μονώσεις, χημικά φίλτρα) είτε σε πρόσμιξη με άλλα υλικά (αμιαντοτσιμέντο, πλακίδια, υφάσματα). Άλλωστε η Ελλάδα υπήρξε παραγωγός χώρα αμιάντου και μέχρι πριν λίγα χρόνια στο Ζιδάνι της Κοζάνης λειτουργούσε το μεγαλύτερο ορυχείο αμιάντου ανοιχτού τύπου των Βαλκανίων. Στην Θεσσαλονίκη, στην Νέα Λάμψακο της Εύβοιας και στην Αχαΐα λειτουργούσαν εργοστάσια παραγωγής αμιοντοτσιμέντου. Μέχρι την πλήρη απαγόρευσή του, η Ελλάδα κατείχε την 7η θέση παγκοσμίως στην εξόρυξη αμιάντου με παραγωγή 100.000 τόνους χρυσotίλη/έτος. Έτσι σήμερα ο αμίαντος βρίσκεται σχεδόν παντού τόσο σε ιδιωτικούς χώρους (κατοικίες, εργοστάσια, φούρνοι) όσο και σε δημόσια κτίρια (νοσοκομεία, δικαστήρια, σχολεία). Η ύπαρξή του σε αυτούς τους χώρους σε συνδυασμό με την φθορά του όλα αυτά τα χρόνια αποτελούν συνεχή κίνδυνο για τους ευρισκόμενους στον περιβάλλοντα χώρο (econews.gr, 2004).

Οι βλαπτικές επιδράσεις του αμιάντου έχουν διαπιστωθεί τουλάχιστον από τη δεκαετία του 1920, όταν ο Βρετανός παθολόγος Dr. Cooke εξέτασε εργάτες που εκθέτονταν σε περιβάλλον σκόνης αμιάντου και ονόμασε την παρατηρούμενη ασθένεια του πνεύμονα "ασβέστωση". Σήμερα ο αμίαντος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης (κυρίως μεσοθηλίωμα και καρκίνος του πνεύμονα), στην περίπτωση που οι ίνες του εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η διαπιστωμένη, πλέον, ενοχοποίησή του για καρκινογένεση έχει οδηγήσει πολλές χώρες στη λήψη αυστηρών μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης του και τη σταδιακή πλήρη απαγόρευσή του. Στην Ελλάδα η νομοθεσία θέσπιζε ένα αρκετά αυστηρό πλαίσιο για την χρήση του αμιάντου (ΠΔ 70α/1988, ΠΔ 175/97), ενώ πλέον σε εφαρμογή των

Ευρωπαϊκών Οδηγιών 1999/77/EK και 2003/18/EK απαγορεύεται η εξόρυξη και χρήση του. Η διαχείριση του αμιάντου σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία και με γνώμονα την προστασία του προσωπικού που μπορεί να έρθει σε επαφή μαζί του, προϋποθέτει την αναγνώρισή του. Αυτό δεν είναι πάντα εύκολο δεδομένου ότι μοιάζει μακροσκοπικά με αρκετά άλλα υλικά τα οποία όμως είναι αβλαβή. Για το λόγο αυτό απαιτούνται ειδικές εργαστηριακές αναλύσεις (wikipedia, 2014).

## 1.2 Πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία μεταλλευμάτων. Περίπου το 90% της γήινης επιφάνειας αποτελείται από πυριτικά ορυκτά καθώς το οξυγόνο και το πυρίτιο είναι τα στοιχεία που αφθονούν στην γήινη επιφάνεια. Τα πυριτικά ορυκτά (silicates) έχουν βασική δομική μονάδα το τετράεδρο, το οποίο έχει τη μορφή κανονικής πυραμίδας με ακμή 2,72 Å, όπου στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται το ιόν πυριτίου ( $\text{Si}^{4+}$ ), ενώ στις τέσσερις κορυφές τα 4 ιόντα οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ) σε απόσταση 1.60 Å. Οι αποστάσεις αυτές ελάχιστα μεταβάλλονται στις διάφορες πυριτικές ενώσεις. Τα κύρια δομικά συστατικά των πυριτικών ορυκτών είναι τα ιόντα πυριτίου ( $\text{Si}^{4+}$ ), αργιλίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) και οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ). Επίσης, άλλα κατιόντα, όπως το μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ο δισθενής ή τρισθενής σίδηρος ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), το δισθενές μαγγάνιο ( $\text{Mn}^{2+}$ ) και το τετρασθενές τιτάνιο ( $\text{Ti}^{4+}$ ), είναι δυνατόν να συμμετάσχουν στη δομή των πυριτικών ορυκτών (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1: Δομή Τετράεδρου  $\text{SiO}_4$  (metal.ntua.gr, 2008)

### 1.2.1 Είδη πυριτικών ορυκτών

Τα πυριτικά ορυκτά (Silicate Group) βάσει της αναλογίας Si:O που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα τους, διαιρούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Νησοπυριτικά (Nesosilicates) ή Ορθοπυριτικά – μεμονωμένα τετράεδρα
2. Σωροπυριτικά (Sorosilicates) - τετράεδρα σε ζεύγη
3. Κυκλοπυριτικά (Cyclosilicates) – τετράεδρα σε δακτυλίους
4. **Ινοπυριτικά (Inosilicates) ή Αλυσσοπυριτικά - αλυσιδωτές δομές**
5. **Φυλλοπυριτικά (Phyllosilicates) - φυλλοειδείς δομές**
6. Τεκτοπυριτικά (Tectosilicates) - τρισδιάστατα πλέγματα τετράεδρων (wikipedia, 2014).

Συγκεκριμένα τα ινοπυριτικά αποτελούνται από τρεις ομάδες ορυκτών:

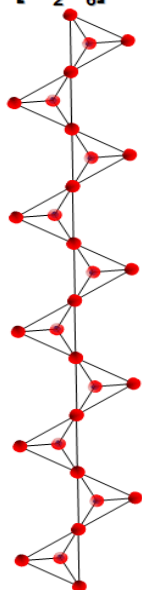
- Πυρόξενοι
- Πυροξενοειδή (βολλαστονίτης, πεκτόλιθος, ροδονίτης)
- Αμφίβολοι (τρεμολίτης, ακτινολίτης, ανθοφυλλίτης, κροκιδόλιθος)

Αντίστοιχα τα φυλλοπυριτικά διακρίνονται στις ακόλουθες ομάδες:

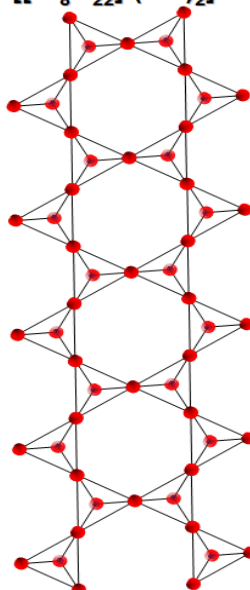
- Ομάδα σερπεντινών (αντιγορίτης, χρυσοτίλης, λιζαρδίτης, σερπεντίνης)
- Ομάδα αργιλικών ορυκτών (καντίτες, σμεκτίτες και τον ιλλίτη)
- Ομάδα μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης, βιοτίτης)
- Ομάδα τάλκη (τάλκης, πυροφυλλίτης)
- Ομάδα χλωριτών (κλινόχλωρο, πεννίτης, δαφνίτης, κτλ.)

Στην κατηγορία των ινοπυριτικών και των φυλλοπυριτικών ορυκτών ανήκουν τύποι αμιάντου, που περιλαμβάνονται στην ομάδα των αμφιβόλων και των σερπεντινών. (metal.ntua.gr, 2008). Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η δομή των φυλλοπυριτικών και ινοπυριτικών ορυκτών.

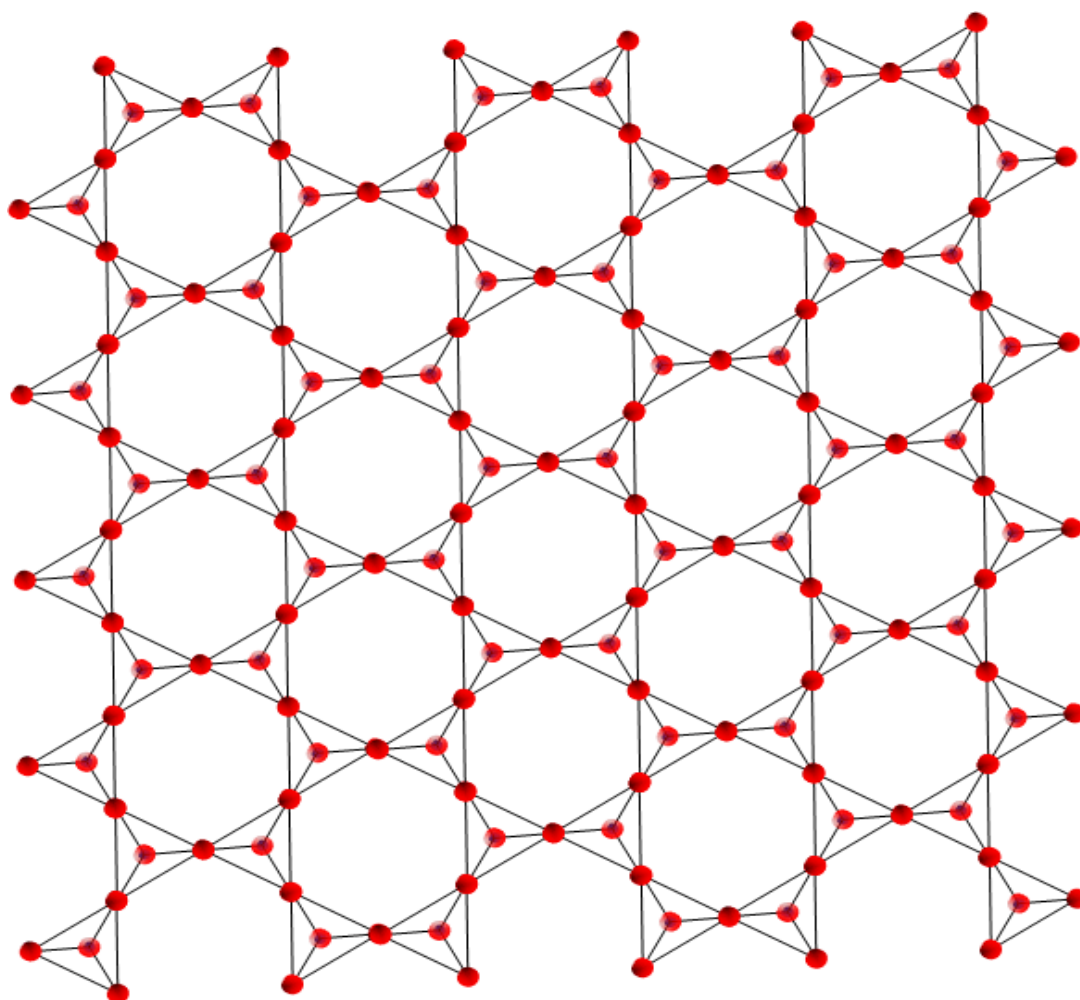
Μονή αλυσίδα  
 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$



Διπλή αλυσίδα  
 $[(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]^{-14}$



Εικόνα 2: Δομή ινοπυριτικών ορυκτών (metal.ntua.gr, 2008)

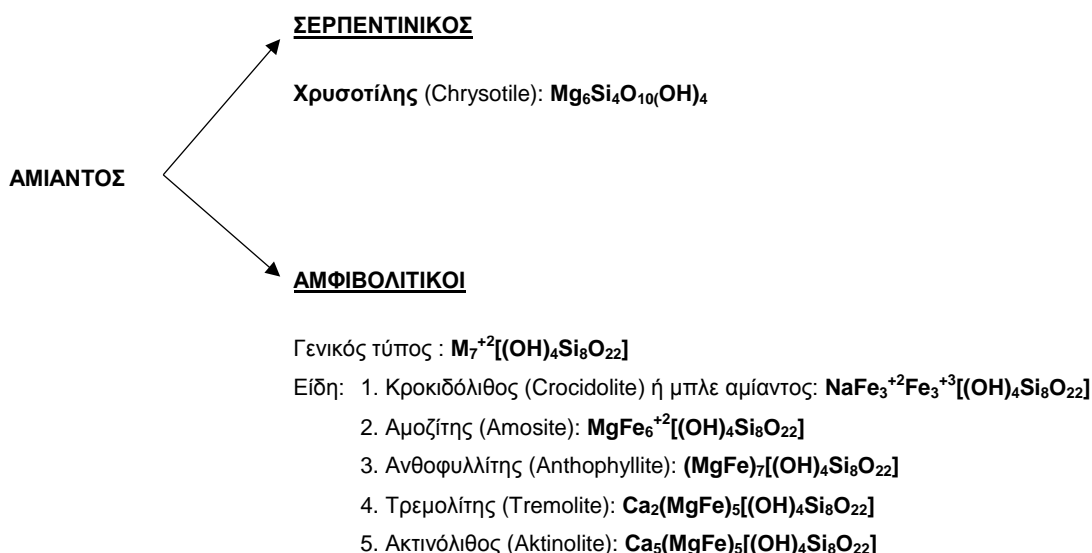


Εικόνα 3: Δομή φυλλοπυριτικών Ορυκτών (metal.ntua.gr, 2008)

## 1.3 Είδη και ιδιότητες αμιάντου

### 1.3.1 Κατηγορίες

Ορυκτολογικά διακρίνονται δύο τύποι αμιάντου: ο αμφιβολιτικός, η σύσταση του οποίου ποικίλει μέσα σε ευρεία όρια και ο χρυσοτίλικός (ομάδα σερπεντινών) που είναι ο πιο διαδεδομένος, αφού καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής και έχει σταθερή χημική σύσταση. Ο σερπεντινιακός καλείται έτσι λόγω των μεγάλων ινών του. Στην ομάδα των σερπεντινών ανήκουν ο αντιγορίτης (φυλλώδης μορφή) και ο χρυσοτίλης (ινώδης μορφή) γνωστός και ως «άσπρος αμίαντος» με χημικό τύπο  $\text{Mg}_6[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ . Παρακάτω παρατίθενται τα στοιχεία που αφορούν τον ιδανικό χημικό τύπο των διαφόρων κατηγοριών αμιάντου καθώς και η ποσοστιαία χημική τους σύσταση (Αναστασιάδου, 2004).



Πίνακας 1: Χημική σύσταση τύπων αμιάντου (Περράκη, 2006)

α/α	Χρυσοτίλης $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3$	Κροκιδόλιθος	Αμοζίτης	Ανθοφυλλίτης	Τρεμολίτης
$\text{SiO}_2$ %	37-44	49-53	49-53	56-58	53-62
$\text{MgO}$ %	39-44	0-3	1-7	28-35	0-30
$\text{FeO}$ %	0-6	13-20	34-44	3-12	1.5-5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	0.1-5	17-20	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	1.2-1.5	-	2-9	0.5-1.5	1-4
$\text{H}_2\text{O}$ %	12-15	2.5-4.5	2-5	1-6	0-5
$\text{CaO}$ %	tr.-5	-	-	-	0-18
$\text{Na}_2\text{O}$ %	-	4-6.5	-	-	0-9
$\text{CaO}$ %	-	-	0.5-2.5	-	-





(α)



(β)



(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

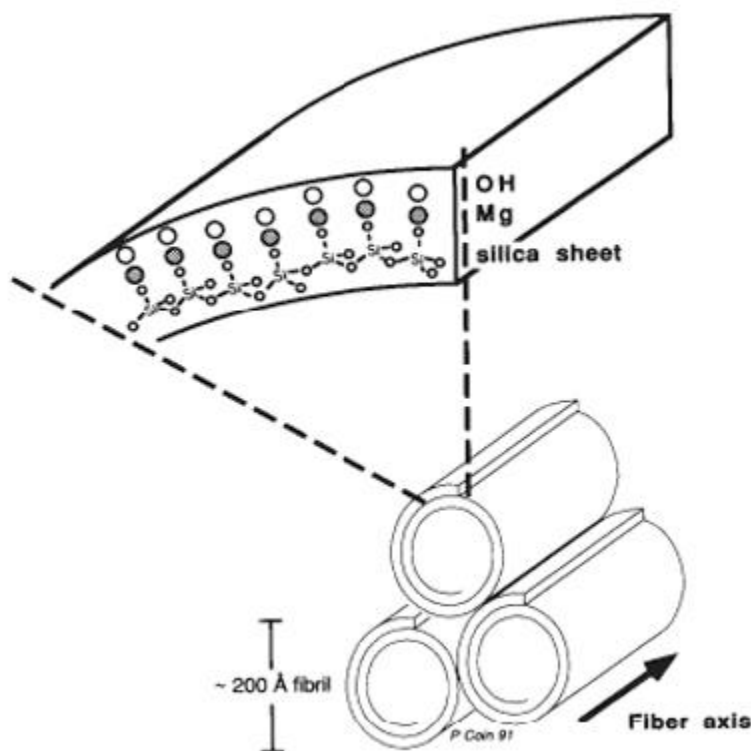
Εικόνα 4: Είδη αμιάντου (α) χρυσοσίλης (β) τρεμολίτης (γ) ακτινόλιθος (δ) ανθοφυλλίτης (ε) κροκιδόλιθος (στ) αμοσίτης (minerals.net)



### 1.3.2 Χρυσοτιλικός αμίαντος

#### 1.3.2.1 Γενικά στοιχεία

Ο χρυσοτιλικός (chrysotile) αμίαντος πήρε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις: χρυσός (chryso-) και τίλος (-tile) δηλαδή χρυσή ίνα. (Αξιώτης, 2009). Η χρήση του εντοπίζεται από την αρχαιότητα, πάνω από 4500 χρόνια πριν, αφού χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή φυτιλιών, υφασμάτων ακόμη σαν υλικό ύφανσης ενδυμάτων αποτέφρωσης των νεκρών. Κατά τον 19<sup>ο</sup> αιώνα άρχισε η εξόρυξή του σε μεγάλη κλίμακα στα Ουράλια Όρη, στην Ιταλία και τον Καναδά. Έχει λευκό χρώμα με ίνες εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές. Οι ίνες του έχουν μήκος από 10 έως 40mm. Το τελικό προϊόν του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι μία ελικοειδής εύκαμπτη λευκή ίνα, η οποία έχει τη δυνατότητα να υποδιαιρείται σε μικρότερες (Αναστασιάδου, 2011). Ονομάζεται αλλιώς και λευκός αμίαντος ενώ υπολογίζεται πως τα προϊόντα αμιάντου παγκοσμίως αποτελούνται από χρυσοτίλη σε ποσοστό πάνω από 90%.



Εικόνα 5: Δομή της ίνας του χρυσοτίλη (Sugama et al., 1998)

### 1.3.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο χρυσοτιλικός αμίαντος, του οποίου η σκληρότητα είναι περίπου ίδια με αυτή ενός ανθρώπινου νυχιού, διαχωρίζεται εύκολα σε ίνες οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούνται από δέσμες ινιδίων. Οι ίνες αυτές έχουν μήκος που κυμαίνεται από μερικά χιλιοστά έως 10 εκατοστά ενώ ο βιομηχανικά επεξεργασμένος χρυσοτίλης αποτελείται από μικρότερες δέσμες ινών. Η διάμετρος της δέσμης ανέρχεται σε 0.1-1 μm ενώ τα επιμέρους ινίδια είναι ακόμη λεπτότερα με διάμετρο που φτάνει και τα 0.02 μm. Οι ίνες είναι ουσιαστικά άφθαρτες (σε ΚΣ) δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται, δεν διαλύονται στο νερό υπό την έννοια της καταστροφής της κρυσταλλικής τους δομής και δεν αποσυντίθενται με το χρόνο (Αξιώτης, 2009). Ο χρυσοτιλικός αμίαντος παρουσιάζει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και μπορεί να πάρει τη μορφή νήματος για την κατασκευή υφασμάτων. Είναι επίσης ανθεκτικός στη θερμότητα και έχει εξαιρετικός ηλεκτρικός, θερμικός και ακουστικός μονωτής.

Ο ιδανικός χημικός τύπος του χρυσοτίλη είναι  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ , αν και μερικά από τα ιόντα μαγνησίου μπορεί να αντικατασταθούν από σίδηρο ή άλλα κατιόντα. Είναι ανθεκτικός σε ισχυρές βάσεις αλλά οι ίνες του προσβάλλονται από τα οξέα και κατά την προσβολή αυτή ιόντα μαγνησίου διαλύονται αφήνοντας ένα “σκελετό” πυριτίου. Είναι θερμικά σταθερός μέχρι τους 550 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες αρχίζει να αφυδατώνεται και η αφυδάτωση ολοκληρώνεται στους 750 °C με τελικά προϊόντα τον φορστερίτη (πυριτικό μαγνήσιο), διοξείδιο του πυριτίου και νερό. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:



Η αντοχή των διαφόρων ειδών αμιάντου σε εφελκυσμό και σε προσβολή από οξέα παρουσιάζεται συγκριτικά παρακάτω (Αξιώτης, 2009):

#### Αντοχή σε εφελκυσμό

Κροκιδόλιθος>**Χρυσοτίλης**>Αμοσίτης>Ανθοφυλλίτης>Τρεμολίτης>Ακτινόλιθος

#### Αντοχή σε προσβολή από οξέα

Τρεμολίτης>Ανθοφυλλίτης>Κροκιδόλιθος>Ακτινόλιθος>Αμοσίτης>**Χρυσοτίλης**

Πίνακας 2: Ιδιότητες χρυσοτίλη (Αξιώτης, 2009)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	2,4 -2.6
Ειδική επιφάνεια (m/g)	13-18
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640-3780

Απομείωση αντοχής σε εφελκυσμό (538 °C)	40% σε 3 min
Σκληρότητα (Mohs)	2,5-4
Ελαστικότητα	Άριστη
Δείκτης διάθλασης	1,50-1,55
Θερμοκρασία σύντηξης (°C)	1521
Ειδική θερμότητα (J/kg/K)	1113
Ισοηλεκτρικό σημείο	11,8
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο (Διαλύεται μόνο ένα μέρος της ίνας, μέρος του στρώματος βρουσίτη)
Διαλυτότητα σε οργανικό διάλυμα	Αδιάλυτο (Όπως με τη διαλυτότητα στο νερό)
Αντιδράσεις στα οξέα	Ευπρόσβλητο από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντιδράσεις σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών.

## 1.4 Χρήσεις αμιάντου

### 1.4.1 Ιστορική αναδρομή

Τα πρώτα στοιχεία χρήσης του ανάγονται γύρω στο 2500 π.Χ. αφού πρόσφατα αρχαιολογικά ευρήματα πήλινων σκευών αναμιγμένων με αμίαντο βρέθηκαν σε περιοχή της Φινλανδίας (Selikoff and Lee, 1978). Μερικές ακόμα από τις παλαιότερες γνωστές χρήσεις του ήταν η κατασκευή φυτιλιών λαμπτήρων και υφασμάτων. Η νεότερη βιομηχανία αμιάντου ξεκίνησε το 19<sup>ο</sup> αιώνα στην Ιταλία όταν μια βιομηχανία υφασμάτων εκμεταλλεύτηκε τις ίνες αμιάντου για την κατασκευή υφαντών, κλωστών και εξώφυλλων βιβλίων. Η κατανάλωση όμως ήταν ακόμα μικρής κλίμακας σε σχέση με τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Με την αυξανόμενη βιομηχανοποίηση της παγκόσμιας οικονομίας, δημιουργήθηκαν νέα προϊόντα τα οποία εκμεταλλεύονταν τις ιδιότητες του αμιάντου ως προς την αντοχή, την θερμική αντίσταση και την ελαστικότητα των ινών του. Καθώς η βιομηχανία αμιαντούχων προϊόντων αναπτυσσόταν ραγδαία, επομένως και η ζήτηση, δημιουργήθηκαν προβλήματα όσον αφορά την προσφορά πρωτογενούς υλικού καθώς η Ιταλία, η μεγαλύτερη εξαγωγός στον κόσμο έως τότε, δεν μπορούσε να καλύψει τις συνολικές ανάγκες. Η ανακάλυψη μεγάλων κοιτασμάτων σε Καναδά, Ρωσία και Νότια Αμερική στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα επέφερε λύση στο πρόβλημα (Us Geological Survey, 2003). Μεγάλη χρήση του έγινε κατά τη διάρκεια του Β' παγκοσμίου πολέμου και από τότε χρησιμοποιήθηκε σε πολλές βιομηχανίες. Για παράδειγμα, η κατασκευαστική βιομηχανία χρησιμοποίησε τον αμίαντο για να ενδυναμώσει το τσιμέντο και τα πλαστικά, ενώ άλλες χρήσεις ήταν η θερμική μόνωση, η πυροπροστασία και η ηχομόνωση. Στα πλοία χρησιμοποιήθηκε σε μονωτικό για λέβητες, δεξαμενές και αγωγούς μεταφοράς ατμού και ζεστού νερού καθώς και σε αυτοκίνητα, αεροσκάφη και

τρένα για δίσκους συμπλεκτών και σιαγόνες τροχοπέδησης. Στη χώρα μας ο αμίαντος χρησιμοποιήθηκε ευρέως και κυρίως με τη μορφή του αμιαντοτσιμέντου (Πρατσόλη, 2006).

#### 1.4.2 Εφαρμογές

Μέχρι σήμερα απαριθμούνται περισσότερα από 3.000 βιομηχανικά προϊόντα και εφαρμογές του ορυκτού αυτού. Οι συχνότερες μορφές αμιάντου που απαντώνται στα διάφορα προϊόντα είναι οι ακόλουθες:

**Αμιαντοτσιμέντο (asbestos cement).** Το αμιαντοτσιμέντο προέρχεται από την ανάμιξη λεπτών ινών κατεργασμένου αμιάντου, τσιμέντου κατά DIN 1164 και του αναγκαίου για την ενυδάτωση του τσιμέντου νερού. Το ποσοστό σε ίνες αμιάντου ανέρχεται σε 10 - 15%. Οι ίνες αμιάντου σχηματίζουν πλέγμα που προσδίδει συνοχή στο αμιαντοτσιμέντο. Ο αμίαντος είναι ισχυρά εγκλωβισμένος με φυσικοχημικές δυνάμεις. Ταυτοχρόνως χρησιμοποιούνται κατάλληλες, επιτρεπόμενες από την Υπηρεσία Ελέγχου συνδετικές ύλες (π.χ. ειδικά τσιμέντα, άσπρο τσιμέντο, ασβέστης, γύψος). Το αμιαντοτσιμέντο υφίσταται είτε φυσική σκλήρυνση (ινοτσιμέντο), είτε τεχνητή με ατμό (ινο-λεπτοσκυρόδεμα), είτε και τα δύο. Χρησιμοποιείται σε πλάκες, σωλήνες αποχέτευσης αλλά και ύδρευσης των πόλεων, λούκια, αεραγωγούς, εξαρτήματα στέγης, επικαλύψεις, σύνδεση αγωγών, πλακάκια οροφής, γλάστρες, ζαρντινιέρες.

Η πυκνότητα του αμιαντοτσιμέντου ανέρχεται σε  $1 \text{ tn/m}^3$ , ενώ ο χρόνος ζωής του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 20-30 χρόνια. Αυτό σημαίνει ότι μετά το πέρας του χρόνου ζωής το υλικό, εξαιτίας φυσικής φθοράς, απελευθερώνει πιο εύκολα ίνες αμιάντου. Εξετάζοντας την επίδραση της αλλαγής του κλίματος στην απελευθέρωση των ινών του αμιαντοτσιμέντου στο περιβάλλον, γνωρίζουμε ότι η αύξηση της οξύτητας, με την παρουσία θεικών και ανθρακικών ιόντων μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα του υλικού και να απομακρύνει όλα τα χημικά συστατικά του τσιμέντου από το επιφανειακό στρώμα του υλικού που είναι εκτεθειμένο. Τόσο η διάρκεια της έκθεσης, όσο και η οξύτητα του περιβάλλοντος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό διάλυσης καθώς το στρώμα του τσιμέντου «ξεπλένεται» αφήνοντας εκτεθειμένες τις ίνες του αμιάντου στον αέρα. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου που προέρχονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων είναι υπεύθυνες για την πρόκληση της όξινης βροχής. Συνεπώς οι ενώσεις θεικού και θειώδους που σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις με το τσιμέντο (π.χ. θειικό ασβέστιο) καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τα αρχικά συστατικά που οδηγεί σε περαιτέρω διάβρωση της επιφάνειας του τσιμέντου αυξάνοντας το ρυθμό της απομάκρυνσης του από το επιφανειακό στρώμα του υλικού (Burdett, 2006). Ο ρυθμός της διάβρωσης της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου εκτιμήθηκε σε  $0,024 \text{ mm/έτος}$  στο φυσικό περιβάλλον και περίπου  $1 \text{ mm/έτος}$  σε αστικά περιβάλλοντα. Άλλες συνθήκες περιβάλλοντος μπορούν επίσης να επιδράσουν στο ρυθμό της διάβρωσης του αμιαντοτσιμέντου. Η παρουσία στον αέρα ιόντων χλωρίου (π.χ. κοντά στη θάλασσα) ή σε ένα κλίμα που το υλικό παραμένει συνεχώς υγρό (π.χ. σε

πύργους ψύξης των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) υπάρχουν αναφορές για αυξημένη αποσάθρωση του τσιμέντου. Από την άλλη, η παρουσία χλωρίδας πάνω στην επιφάνεια του υλικού όπως βρύα, λειχήνες μπορούν να αποτρέψουν την απελευθέρωση των ινών στον αέρα. Ωστόσο, υπό αυτές τις συνθήκες συχνά, διατηρείται η υγρασία και μακροπρόθεσμα μπορεί να αυξήσει την διάβρωση του αμιαντοτσιμέντου (Burdett, 2006).

**Ψεκασμένος αμίαντος (Sprayed Asbestos).** Δημιουργεί εύθρυπτα στρώματα πάχους 10-150mm. Χρησιμοποιείται για θερμομόνωση, ηχομόνωση, πυροπροστασία, διακόσμηση και καλή ακουστική.

**Μόνωση από αμίαντο (Lagging).** Μονωτικές πλάκες σε τοίχους, θαλάμους, πόρτες, στέγες, κυρίως στο εσωτερικό εγκαταστάσεων για πυροπροστασία, ηχομόνωση και θερμομόνωση αλλά και εξωτερικά για προστασία από τις καιρικές συνθήκες. Σε άλλες μορφές ή χύμα σε σωληνώσεις, λέβητες, πλοία, φούρνους, κάτω από δάπεδα ή σε τοίχους για μόνωση.

**Υφασμένος αμίαντος (Asbestos textiles)** σε κουβέρτες πυροπροστασίας, στρώματα, κουρτίνες προστασίας, γάντια, ποδιές, στολές πυροσβεστών και οδηγών αγώνων, σχοινιά, σπάγκους, κλωστές, φλάντζες, τσιμούχες και ιμάντες (Κουσαίτη, 2012).



Εικόνα 6: Στέγη από αμιαντοτσιμέντο (wikipedia, 2014)

## 1.5 Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αμιάντο μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση προβλημάτων υγείας για όσους εκτίθενται στις ίνες του αμιάντου που υπάρχουν στον αέρα και οι οποίες μπορεί να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αναπνευστικού και του πεπτικού συστήματος. Μέσω του δέρματος δεν γίνεται απορρόφηση. Σε ιδιαίτερες περιπτώσεις και σε εκτενή έκθεση σε επιβαρυμένο περιβάλλον διείσδυση ινών αμιάντου μπορεί να οδηγήσει σε τοπική εναπόθεσή τους κάτω από το δέρμα. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να αποβάλλει τις περισσότερες από τις μεγαλύτερες εισπνεύσιμες ίνες γιατί η αναπνευστική οδός είναι εφοδιασμένη με μηχανισμό άμυνας που απομακρύνει και καταστρέφει τις ίνες που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 3μm, ενώ επίσης μπορεί να αποβάλλει με φυσικό τρόπο τις ίνες που πιθανόν να ληφθούν με την τροφή και με το νερό. Οι μικροσκοπικές όμως ίνες αμιάντου με διάμετρο μικρότερη από 3μm και μήκος πάνω από 5μm μπορούν να εισέλθουν στους πνεύμονες. Αυτές οι ίνες αμιάντου αν φθάσουν στις πνευμονικές κυψελίδες δεν μπορούν να μεταβολιστούν και είναι σχεδόν αδύνατον να αποβληθούν. Παραμένουν εκεί και δρουν ως φλεγμονώδη στοιχεία δια βίου, προκαλώντας έτσι μόνιμη εστία φλεγμονής. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει το είδος των ινών αμιάντου όσον αφορά την διεισδυτικότητά τους στους πνεύμονες. Οι ίνες των αμιφιβόλιτων (κροκιδόλιθος και αμοσίτης ) έχουν μεγαλύτερη διεισδυτικότητα από τις ίνες του χρυσοτίλη και γι' αυτό θεωρούνται πιο επικίνδυνοι από αυτόν.

Σήμερα που οι γνώσεις μας για τις ασθένειες που σχετίζονται με τον αμιάντο είναι αρκετά προχωρημένες, παρά τις όποιες αντιπαραθέσεις, μπορούμε να θεωρήσουμε τρεις βασικές αρχές που συνδέονται με τις ασθένειες αυτές (KRD Consulting, 2010):

- Η εισπνοή ινών αμιάντου για κάποια χρονική περίοδο (είτε μέσω συνεχούς έκθεσης είτε μέσω επαναλαμβανόμενων εκθέσεων), έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ασθενειών.
- Από την χρονική στιγμή της έκθεσης σε επιβαρυμένο περιβάλλον ινών αμιάντου μέχρι την εκδήλωση των ασθενειών, μεσολαβεί ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα ( από 20 έως 40 χρόνια ) που ονομάζεται ‘ λανθάνουσα περίοδος ’.

Όλες οι σχετιζόμενες με τον αμιάντο ασθένειες είναι πολύ σοβαρές και ως ένα βαθμό ανίατες. Για τον λόγο αυτό αποκτά πολύ μεγάλη σημασία η πρόληψη κατά την διάρκεια της έκθεσης ώστε ν' αποτραπεί η πιθανή εκδήλωση των ασθενειών αυτών.

Οι ασθένειες που αποδίδονται στην έκθεση ινών αμιάντου είναι οι ακόλουθες:

- Η αμιάντωση
- Ο καρκίνος των πνευμόνων
- Το μεσοθηλίωμα
- Άλλες ασθένειες





Εικόνα 7: Προειδοποιητική σήμανση για χώρο που περιέχει αμίαντο (KRD Consulting, 2010)

## 1.6 Νομοθετικό πλαίσιο

Το Ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο για τον αμίαντο αποτελείται από Νόμους (Ν), Υπουργικές Αποφάσεις (ΥΑ) και Προεδρικά Διατάγματα (ΠΔ). Αυτά αφορούν στις εμπορικές χρήσεις, στην εξόρυξη, στην παραγωγή, στην υγιεινή και στην ασφάλεια των εργαζομένων. Η πλειοψηφία τους βασίζεται σε Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μπορούν να διαφοροποιηθούν σε τρεις επιμέρους κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία (76/769, 83/478, 85/610, 91/659 κ.α.) αφορά διατάξεις περιορισμού της κυκλοφορίας στην αγορά και της χρήσης επικινδύνων ουσιών και παρασκευασμάτων. Είναι η βασική Οδηγία που περιορίζει την χρήση και εμπορία του αμιάντου στην Ευρωπαϊκή Ένωση και έχει υποστεί περισσότερες από 29 τροποποιήσεις. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος απαγορεύτηκε σε όλες σχεδόν τις χρήσεις με μόνη εξαίρεση αυτή των διαφραγμάτων εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης (παραγωγή χλωρίου). Εννέα από τις ευρωπαϊκές εταιρίες που παράγουν χλωροαλκαλικές ενώσεις χρησιμοποιούν την τεχνολογία των διαφραγμάτων αμιάντου. Με τους παρόντες ρυθμούς αντικατάστασης θα χρειαστούν ακόμη 24 χρόνια για να τερματιστεί η χρήση αμιάντου σε αυτή τη διεργασία. Η απαγόρευση δικαιολογείται βάσει της αντίληψης ότι η έκθεση των εργαζομένων και άλλων χρηστών είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί. Θεσπίστηκαν διατάξεις υποχρεωτικής επισήμανσης συσκευασμένων και μη προϊόντων. Από τις 27/8/1999 μέχρι τις 31/8/2004, δεν επιτρέπεται η εισαγωγή νέων προϊόντων που εφαρμόζεται ο χρυσοτιλικός αμίαντος, στην επικράτεια των κρατών μελών της Ε.Ε. **Η λήξη της προθεσμίας επιβολής απαγόρευσης ήταν η 1/1/2005.**

Στη δεύτερη κατηγορία [(83/477, 89/391 κ.α.) εναρμονίζεται η Ελληνική νομοθεσία σύμφωνα με το ΠΔ 70α/1988 (τροπ. ΠΔ 175/1997 & ΠΔ 159/1999 & ΠΔ 399/1994)]



και αφορά στην προστασία των εργαζομένων από τους κινδύνους που οφείλονται στην έκθεσή τους στον αμίαντο κατά τη διάρκεια της εργασίας τους. Ακόμη καθορίζονται συγκεκριμένα μέτρα για την προαγωγή της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων που εκτίθενται σε καρκινογόνους παράγοντες κατά την περίοδο της εργασίας τους, τα οποία περιλαμβάνουν όρια έκθεσης, σύστημα κοινοποίησης του εργοδότη προς την υπεύθυνη αρχή του κράτους, πρόσβαση εργαζομένων στο έγγραφο κοινοποίησης, οροθέτηση και ειδική σήμανση στους χώρους διεξαγωγής και τέλος τακτικές μετρήσεις συγκέντρωσης ινών στον αέρα.

Στην τρίτη κατηγορία (87/217, 84/360, 96/61, κ.α.) εναρμονίζεται η Ελληνική νομοθεσία σύμφωνα την ΚΥΑ 8243/1113/1991 και αφορά στην πρόληψη και στην μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμίαντο. Σχετίζεται με τα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης της ρύπανσης από ίνες αμιάντου που ανιχνεύονται στον αέρα και στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτή η κατηγορία αναφέρεται στα αναγκαία μέτρα που πρέπει να ληφθούν για βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μεταξύ των οποίων και εγκαταστάσεις παραγωγής και τελικής επεξεργασίας προϊόντων όπου γίνεται χρήση ακατέργαστου αμιάντου. Τέλος, ορίζεται η χρήση της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας με μη υπερβολικό κόστος και συμπεριλαμβανομένης, όπου ενδείκνυται, της ανακύκλωσης ή της επεξεργασίας.

Στην Ελλάδα, λειτούργησε ένα μεγάλο μεταλλείο εξόρυξης αμιάντου, το Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδος - MABE Κοζάνης, όπως και εργοστάσια παραγωγής προϊόντων αμιάντου (Εύβοια, Θεσσαλονίκη, Πάτρα). Στην Κύπρο λειτουργούσε από το 1904 το μεταλλείο στα κεντρικά βουνά της οροσειράς Τρόοδος όπου μέχρι το 1988 είχαν εξορυκτεί περίπου 1.000.000 τόνοι αμιάντου. Χαρακτηριστικό είναι ότι η Δανία άρχισε την απαγόρευση χρήσης αμιάντου με ψεκασμό το 1972 και επέβαλε καθολική απαγόρευση χρήσης αμιάντου το 1986. Το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο κάνει την εμφάνισή του το 1988 με το Π.Δ. 70α, ένα ολοκληρωμένο και εμπειριστατωμένο νομοθέτημα που καλύπτει το σύνολο των θεμάτων που αφορούν στον αμίαντο. Τελικά όμως, είναι μία από τις τελευταίες χώρες, μαζί με την Πορτογαλία και την Ισπανία, στην ΕΕ που απαγόρευσε την παραγωγή, εισαγωγή, εμπορία και χρήση αμιάντου με καταληκτική ημερομηνία την 1/1/2005. Το πιο πρόσφατο Π.Δ. είναι το 212/2006 περί προστασίας των εργαζομένων που εκτίθενται σε αμίαντο κατά την εργασία σε συμμόρφωση με την Οδηγία 83/477/ΕΟΚ. Είναι φανερό πως η απομάκρυνση των υλικών με περιεχόμενο αμίαντο και γενικά η απορρύπανση των αμιαντούχων αποβλήτων αρχίζει τελικά τώρα στην Ελλάδα καθώς ακόμη παρατηρείται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σε δημόσια κτίρια (σχολεία, νοσοκομεία, στρατιωτικές εγκαταστάσεις), σε κατοικίες και σε αγροτικά κτίρια (Αξιώτης, 2009) (Αναστασιάδου, 2004).

## 2 Διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων αμιάντου

### 2.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο τα υλικά που περιέχουν αμιάντο κατατάσσονται στην κατηγορία των τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων λόγω της επιβλαβούς δράσης τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Δημιουργήθηκε επομένως η ανάγκη για αποτοξικοποίηση, αδρανοποίηση, μετατροπή ή αποσύνθεσή τους. Οι γενικοί δείκτες επικινδυνότητας των ινών του αμιάντου μπορούν να συνοψιστούν σε τρεις παράγοντες: i) διαστάσεις της ίνας, ii) αντοχή και iii) ιδιότητες επιφάνειας της ίνας (Barrett et al., 1989).

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας. Τα κριτήρια αξιολόγησης των τεχνικών επεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τον βαθμό αποτοξικοποίησης, την οικονομική δαπάνη, το περιβαλλοντικό κόστος, την απόδοση ως προς το τελικό προϊόν και την ποιότητά του, καθώς και άλλα δευτερεύοντα κριτήρια όπως αν η επεξεργασία γίνεται *in situ* ή *ex situ*, η πολυπλοκότητα της επεξεργασίας κλπ. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πιο γνωστές τεχνικές επεξεργασίας αμιάντου.

### 2.2 Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ

Η κείμενη νομοθεσία στην Ελλάδα, όπως και παγκοσμίως, δεν ορίζει κάποια μέθοδο επεξεργασίας αμιάντου και παραπέμπει στη διάθεση των αποβλήτων αμιάντου σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικινδύνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ). Γενικά, τα υλικά που περιέχουν αμιάντο ανήκουν σε δύο κατηγορίες: τα ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος  $< 1000 \text{ kg/m}^3$  και τα μη ψαθυρά υλικά με ειδικό βάρος  $> 1000 \text{ kg/m}^3$ . Τα ψαθυρά αμιαντούχα υλικά πρέπει να αναμειχθούν πρώτα με κάποιο σταθεροποιητικό υλικό (πχ. τσιμέντο) για να αναχθούν σε μη ψαθυρά υλικά ώστε να διατεθούν σε ένα ΧΥΤΕΑ.

Η διαδικασία της διάθεσης ξεκινάει από την πηγή, όπου τα απόβλητα αμιάντου καταβρέχονται (ενεργή επιφανειακή ουσία πχ. 50/50 w/w πολυοξυαιθυλενικός αιθέρας και πολυοξυαιθυλενικού/πολύγλυκολικού εστέρα) και καλύπτονται αεροστεγώς, με κατάλληλους σάκους πολυδιφαινυλίου. Λόγω του είδους των αποβλήτων και για να επιτευχθεί μείωση των πιθανοτήτων διαφυγής ινών αμιάντου, προσθέτουμε ακόμα μία αντίστοιχη κάλυψη, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε διπλό τοίχωμα προστασίας. Τα απόβλητα αμιάντου ενδέχεται να απαρτίζονται από δομικά υλικά, κομμάτια καλωδίων κα., δηλαδή αιχμηρά αντικείμενα, που εύκολα μπορούν να τρυπήσουν το τοίχωμα πριν φτάσουν στον τόπο απόρριψης.

Οι διαδικασίες απόρριψης των αποβλήτων ποικίλουν σε κάθε ΧΥΤΕΑ. Τα χωματουργικά μηχανήματα είναι πιθανό να παρασύρουν και να καταπατήσουν τα διπλό-συσκευασμένα απόβλητα σε ενδεχόμενη καθυστέρηση στην κάλυψη των συσκευασμένων αποβλήτων, με αποτέλεσμα τη διαφυγή ινών στο χώρο. Ακόμα και αν λαμβάνονται ικανοποιητικά μέτρα για την ταχύτερη και σωστή κάλυψη, είναι πιθανό, σημαντικές ποσότητες ινών αμιάντου να διαφύγουν. Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία συγκεντρώσεις ινών αμιάντου σε χώρους των ΧΥΤΕΑ, αλλά και γύρω από αυτούς, είναι 10 έως 1000 φορές υψηλότερες από το κανονικό ( $0,01 \text{ ίνες/cm}^3$ ). Είναι αναγκαίο λοιπόν, να κρατείται αρχείο καταγραφής των ποσοτήτων αμιάντου, τόσο για λειτουργικούς λόγους όσο και για περιβαλλοντικούς (Heasman & Baldwin, 1986).

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αδυναμία αποικοδόμησης των αποβλήτων αμιάντου που επιφέρει αορίστου χρόνου αποθήκευση και μόνιμη πηγή πιθανής ρύπανσης. Επίσης, καταλαμβάνεται μεγάλος χώρος και μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΕΑ μειώνονται οι χρήσεις γης στην επιφάνειά του. Συνεπώς, η λύση αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με μεθόδους αποτοξικοποίησης του αμιάντου και δεν λύνει οριστικά το πρόβλημα. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπως αυτής στην Ελλάδα, που έχει προταθεί η λειτουργία Χώρου Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων Αμιάντου (ΧΥΤΑΜ) αποφεύγοντας τη δημιουργία ΧΥΤΕΑ, λόγω της παρελθοντικής λειτουργίας του ΜΑΒΕ (Μεταλλείο Αμιάντου Βορείου Ελλάδας) με αποτέλεσμα τα αμιαντούχα απόβλητα να μεταφέρονται στο εξωτερικό με υψηλό κόστος μεταφοράς και απόθεσης (Gidarakos et al., 2008; Γιδάρακος, 2006; Zaremba et al., 2008).

## 2.3 Στερεοποίηση-Σταθεροποίηση

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε *in-situ*, είτε *ex-situ* για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με αμιάντο. Η τεχνολογία έχει να κάνει με την ανάμιξη υλικών όπως τσιμέντου, ασβέστη, ποζολανικών και θερμοπλαστικών υλικών με το ρυπασμένο έδαφος. Παρουσιάζει δε, μεγάλη αποδοτικότητα όταν τα απόβλητα αμιάντου περιέχουν και βαρέα μέταλλα όπως η περιοχή της παρούσας μελέτης. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εκτιμάται έπειτα από μέτρηση φυσικών, μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του στερεοποιημένου υλικού, υγρασία, χρόνο σκλήρυνσης, υδραυλική αγωγιμότητα, pH και εκχύλιση τοξικών. Γενικά, η χρήση της μεθόδου όσο αφορά τον αμιάντο είναι σχετικά πρόσφατη και χρειάζονται πολλές δοκιμές για να κριθεί η καταλληλότητά της (Γιδάρακος, 2006).

## 2.4 Φυσική Επεξεργασία

Η φυσική επεξεργασία των αποβλήτων του αμιάντου περιλαμβάνει τρεις μεθόδους που έχουν δοκιμαστεί σε εργαστηριακή κλίμακα και είναι η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, η επεξεργασία με μικροκύματα ή η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του αμιάντου με άλεση.

### 2.4.1 Θερμική επεξεργασία

Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί αλλαγές στις χημικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια των ινών του αμιάντου και περαιτέρω θέρμανση σε ακόμη υψηλότερες προκαλεί την αποσύνθεσή τους. Πιο συγκεκριμένα, η θερμική επεξεργασία μετέτρεψε τις ίνες του κροκιδολιτικού αμιάντου, μέσω οξείδωσης και αφυδρογόνωσης, σε οξυκροκιδόλιθο και μέσω αφυδροξυλίωσης/αφυδάτωσης του αμοσίτη σε οξυαμοσίτη (Ernst & Wai, 1970). Επίσης, η υαλοποίηση του αμιάντου μέσω θερμικής επεξεργασίας αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία (Gulumian, 2006).

Όσον αφορά τον χρυσοτιλικό αμιάντο, δοκιμές διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών από 20 έως 1200 °C. Αποδείχτηκε ότι η δομή του χρυσοτίλη δεν επηρεάζεται σε θερμοκρασίες μέχρι 500 °C (Wozniak et al., 1991). Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες μετατράπηκε σε φοστερίτη (Jeyaratnam & West, 1994) , μέθοδος η οποία προτάθηκε να εφαρμοστεί σε εγκαταλελειμμένο ορυχείο χρυσοτιλικού αμιάντου (Fillini, 1996).

Οι θερμικά επεξεργασμένες ίνες χρυσοτίλη ελέγχθηκαν και ως προς την τοξικότητά τους. Διαπιστώθηκε ότι η θερμική κατεργασία έως 500 °C μειώνει την ικανότητά τους να αιμολύουν ερυθρά κύτταρα του αίματος, ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 650 °C αύξησε αυτή την ικανότητα (Hayashi et al., 1974). Ομοίως, θέρμανση αυτών των ινών σε 200 ή 400 °C για 3 h ελάττωσε την κυτταροτοξικότητά τους σε καλλιεργημένες ανθρώπινες ινοβλάστους (Valentine et al., 1983).

### 2.4.2 Επεξεργασία με μικροκύματα

Αποτελεί σχετικά καινούρια μέθοδο με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Εφαρμόστηκε αρχικά σε ίνες κροκιδόλιθου οι οποίες ακτινοβολήθηκαν με 2,3 GHz για 20 λεπτά σε 300 °C σε ατμοσφαιρικό αέρα ή σε 110 και 165 °C σε διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή αφαίρεσε ένα ηλεκτρόνιο από τα ιόντα δισθενούς σιδήρου στις ίνες με τη μετατροπή τους σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Αλλάζοντας τα ιόντα δισθενούς σιδήρου σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου με ακτινοβολία μικροκυμάτων θεωρείται ότι μειώνει την τοξικότητα τους λόγω της μειωμένης ικανότητας τους να ενεργοποιήσουν την υπεροξείδωση των λιπιδίων (Gulumian & Polak, 1998). Εκτός από τις προσπάθειες

για διάσπαση της δομής του αμιάντου, ανακτήθηκαν μέσω τις διαδικασίας και παραπροϊόντα παρεμφερή με παραδοσιακά κεραμικά (Leonelli et al., 2005). Εξετάστηκε ακόμα η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα για αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού προβλήματος λόγω αμιάντου που προκλήθηκε από το καταστροφικό τσουνάμι στην Ιαπωνία .

### 2.4.3 Μηχανοχημική επεξεργασία

Η μηχανοκίνητη μέθοδος μετατρέπει τα απόβλητα αμιάντου σε άμορφο μη επικίνδυνο υλικό (γυαλί), όπως ακριβώς και η θερμική επεξεργασία, όμως η διαδικασία της συγκεκριμένης μεθόδου δε στηρίζεται στην ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών αλλά μηχανικού φορτίου με αποτέλεσμα την παραμόρφωση και τελικά την καταστροφή του κρυστάλλινου πλέγματος του αμιάντου και της ινώδους μορφής του (Γιδαράκος, 2006)

Αρκετοί ερευνητές έχουν αποδείξει πως η μηχανοχημική επεξεργασία, και πιο συγκεκριμένα η άλεση των πυριτικών ορυκτών όπως των φυλλοπυριτικών (καολινίτης και τάλκης) προκαλεί αμορφοποίηση με τον ίδιο τρόπο που προκαλεί και η θερμική επεξεργασία (Frost et al., 2001). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και για διάθεση αμιαντούχων υλικών όπου οι ίνες αμιάντου μετατράπηκαν σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους με άλεση και προσθήκη τους σε υδατικό διάλυμα που περιείχε ιόντα υδροξυλίου. Αυτή η πρόταση βασίστηκε στην υπόθεση ότι η ινώδης κατάσταση του αμιάντου είναι και ο λόγος παθογένειάς του. Η μετατροπή των ινών σε ένα υλικό που έχει χάσει πλέον την ινώδη του μορφή μέσω της άλεσης θεωρήθηκε ότι μειώνει την τοξικότητά του. Νεότερα πειράματα απέδειξαν πως η διάρκεια της άλεσης των ινών επηρεάζει την δραστικότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψε, μέσω της σύντομης άλεσης, αύξηση της δραστικότητας των ινών στην παραγωγή ελεύθερων ριζών λόγω πιθανής αύξησης του εκτεθειμένου δισθενούς σιδήρου στις επιφάνειες. Μεγαλύτερο χρονικό διάστημα άλεσης παρήγαγε σωματίδια με μειωμένη ικανότητα στην παραγωγή ελεύθερων ριζών (Fubini et al., 1990). Η άλεση εφαρμόστηκε και σε πλάκες αμιαντοτσιμέντου, χωρίς την προσθήκη χημικών με πλήρη μετατροπή τους σε άμορφο υλικό. Η συγκεκριμένη διαδικασία περιγράφηκε ως «ψυχρή» υαλοποίηση (Plescia et al., 2003).

## 2.5 Χημική επεξεργασία

Οργανικές και ανόργανες ενώσεις μικρού ή μεγάλου μοριακού βάρους έχουν χρησιμοποιηθεί για να καλύψουν, να αντικαταστήσουν ή να κινητοποιήσουν συγκεκριμένες χημικές ομάδες ή ιόντα που υπάρχουν πάνω στις επιφάνειες των ινών του αμιάντου ή στα κρυσταλλικά σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με σκοπό την αναστολή συμμετοχής τους σε επιβλαβείς για τον ανθρώπινο οργανισμό αντιδράσεις. Αυτές οι διαδικασίες κυμαίνονται από απλές επεξεργασίες σε χαμηλές θερμοκρασίες

έως και πολύπλοκες χημικές τροποποιήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες (Gulumian, 2006):

1. Επεξεργασίες που αφορούν τα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας της ίνας
2. Επεξεργασίες που αφορούν τις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας
3. Επεξεργασία με πολυμερή
4. Επεξεργασία με οξέα

### 2.5.1 Επεξεργασίες που αφορούν τα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας της ίνας

**Επικάλυψη ινών με μεταλλο-μικκύλια τρισθενούς σιδήρου:** Αποτελεί μία από τις πρώτες εμπορικές διεργασίες για μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές στην παραγωγή μη τοξικών ινών χρυσοτίλη, κροκιδόλιθου και αμοσίτη. Ο Flowers (1974,1980,1982) με εργασίες του εισήγαγε πρώτος την συγκεκριμένη επεξεργασία. Η αρχή της διεργασίας αφορά των σχηματισμό μεταλλο-μικκυλίων ως επικάλυψη της επιφάνειας την ίνας του αμιάντου. Μειώνεται έτσι η δυνατότητα αντίδρασης με τον κυτταρικό σίδηρο που είναι και η αιτία της δημιουργίας των σωματιδίων αμιάντου. Συνεπώς μπλοκάρονται οι μετέπειτα, σχετικές με την ίωση, αντιδράσεις. Για την διεργασία χρησιμοποιούνται οξείδια μετάλλων της πρώτης και της δεύτερης ομάδας μεταβατικών στοιχείων όπως το χρώμιο (Cr) ή μαγγάνιο (Mn) ή ιόντα της IIB ομάδας, όπως το κάδμιο (Cd) (Gulumian, 2006).

**Σύμπλεξη σιδήρου:** Το 1984 προτάθηκε από τους Graceffa και Wietzman μια επεξεργασία που χρησιμοποιούσε έναν αριθμό χηλικών παραγόντων. Οι ίνες αμιάντου υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με υδατικά διαλύματα δεσφερριτοξαμίνης, είτε με ψεκασμό τους, είτε με ανάδευση ή απλή ανάμιξη με τις ίνες σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάλογη επεξεργασία προτάθηκε επίσης με τη χρήση φυτικού οξέος (phytic acid), υδροξαμικό οξύ (hydroxamic acid) και διαιθυλενοτρίαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA). Εξήχθη το συμπέρασμα ότι αυτές ίνες είναι σε θέση να συμμετάσχουν σε μία αντίδραση τύπου Fenton όπου σίδηρος πιστεύεται ότι καταλύει αυτή την αντίδραση, και ως εκ τούτου, προτείνεται ότι η αναστολή του σιδήρου που σχετίζεται με τις ίνες αμιάντου μπορεί να μειώσει την τοξικότητά τους (Gulumian, 2006; Weitzman & Weitberg, 1985).

**Σύμπλεξη μαγνησίου με χρωστικές ουσίες:** Η αρχή στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση χρωστικών με τις ομάδες Mg-OH έτσι ώστε να καλυφθούν τα ιόντα μαγνησίου και να μειωθεί η ικανότητα των ινών να λαμβάνουν μέρος σε βλαβερές αντιδράσεις (Αξιώτης, 2009).

**Δέσμευση φωσφόρου στο μαγνήσιο με  $\text{POCl}_3$ :** Μία άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε με σκοπό την εμπορική εφαρμογή, ήταν η τροποποίηση της επιφάνειας του χρυσοτιλικού αμιάντου με την δέσμευση ατόμων φωσφόρου, σχηματίζοντας χρυσοφωσφορικές ίνες, όρος και διαδικασία που προτάθηκαν από τους Lalancette &



Dunnigan (1982,1984) και Lalancette et al.(1985,1987). Οι αλκαλικές ομάδες των  $Mg(OH)_2$  στην επιφάνεια της ίνας αντιδρούν με  $POCl_3$  για τον σχηματισμό στρωμάτων  $Mg-O-P$ , διαδικασία η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχύλισης  $Mg^{2+}$  από την επιφάνεια (Jaurand et al., 1988).

**Επεξεργασία με στοιχεία σπάνιων γαιών:** Σερπεντινικός αμιάντος υποβλήθηκε σε επεξεργασία με στοιχεία σπάνιας γαίας όπως το λανθάνιο, το δημήτριο, το νεοδύμιο και το πρασιόδύμιο σε θερμοκρασία δωματίου για μικρό χρονικό διάστημα. Οι επεξεργασμένες ίνες παρουσίασαν μειωμένη κυτταροτοξικότητα σε πνευμονικά κύτταρα ανθρώπινου εμβρύου και μείωση της ικανότητας παραγωγής ελεύθερων ριζών (Fan et al., 2001).

## 2.5.2 Επεξεργασίες που αφορούν ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας

**Επιφανειακή παραγωγοποίηση (Σιλανοποίηση):** Προβλήθηκε το επιχείρημα ότι μια σειρά από μεθόδους επεξεργασίας για αποτοξικοποίηση των σωματιδίων των ορυκτών χρησιμοποιούσε μόνο διαδικασίες που μπορούσαν να προτείνουν προσωρινές αλλαγές. Νέες μέθοδοι προτάθηκαν με σκοπό να γίνουν μόνιμες αλλαγές, όπως ομοιοπολικές προσθήκες στην επιφάνεια των σωματιδίων των ορυκτών που είναι περισσότερο ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση. Αυτές οι μέθοδοι όμως δεν κατευθύνονταν σε προσπάθειες αποτοξικοποίησης μεγάλης κλίμακας αλλά μόνο σε ταυτοποίηση ορισμένων ιδιοτήτων της επιφάνειας που σχετίζονται με την τοξικότητα αυτών των σωματιδίων.

Στις ίνες αμιάντου θεωρείται πως η σιλανοποίηση καθιστά περισσότερο υδροφοβική την ίνα. Μπλοκάροντας τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια της ίνας μειώνεται η ικανότητα τους να εισχωρούν στα κύτταρα (Brown et al., 1990).

## 2.5.3 Επεξεργασία με πολυμερή

Η κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων των ορυκτών με πολυμερή αποτέλεσε ενδιαφέρουσα πρόταση που ερευνήθηκε από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητικών κέντρων. Η επεξεργασία επετεύχθη είτε με έκθεση των σωματιδίων σε προσχηματισμένα πολυμερή ή με επίτευξη του πολυμερισμού απευθείας στην επιφάνειά τους (Gulumian, 2006).

**Έκθεση σε προσχηματισμένα πολυμερή:** Ιοντικά και μη ιοντικά πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την κατεργασία των ινών του αμιάντου και των κρυσταλλικών σωματιδίων πυριτίου υπό ήπιες συνθήκες. Οι επεξεργασμένες ίνες υποβλήθηκαν σε μεγάλο αριθμό *in vitro* και *in vivo* δοκιμών, ακολουθούμενες από δοκιμές σε ανθρώπους, ιδίως με πολυμερή που έδειξαν ελπιδοφόρα αποτελέσματα.



Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερή που δοκιμάστηκαν είναι: polystyrenesulfonates, carboxymethylcellulose (CMC), pyran-copolymer NSC46015, chondroitinsulfate, sodiumalginate κ.α. Η προσρόφηση των πολυμερών επιτεύχθηκε σε υδατικό διάλυμα των ινών αμιάντου στους 37 °C με ανακίνηση σε λουτρό νερού. Διαπιστώθηκε ότι αυτή η πολυανιονική προσρόφηση επί των ινών αμιάντου ήταν σταθερή ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (100 - 125 °C) για 1 ώρα και παρέμεινε επίσης σταθερή με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ασκορβικού οξέος. Το πιο αποτελεσματικό πολυμερές είναι το CMC πετυχαίνοντας αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη (Nyberg, 1991).

**Άμεσος πολυμερισμός ή εμποτισμός της επιφάνειας των ινών:** Οι επιφάνειες δύνανται να δρουν σαν καταλύτες με την παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου για τον πολυμερισμό υλικών. Η συνένωση της ίνας με την πολυμερισμένη ουσία γίνεται βάσει της παραγωγής ελεύθερων ριζών  $\text{OH}^\cdot$  από το  $\text{H}_2\text{O}_2$  σύμφωνα με τη αντίδραση Fenton. Η αποτοξικοποίηση με αυτή τη μέθοδο αποδίδεται στη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας της ίνας προς καταλυτική δράση και στην ικανότητα των λιγνιτικών πολυμερών που σχηματίζονται να απαλλάσσουν τα επικίνδυνα στοιχεία (Fenoglio et al., 2001). Με την ίδια αρχή, προτάθηκε ο *in situ* εμποτισμός αμιάντου από εποξειδική ρητίνη για σταθεροποίηση χρυσοτιλικού ή άλλων τύπων αμιάντου (Gualtieri, 1999).

#### 2.5.4 Επεξεργασία με οξέα

Στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν πολυάριθμες έρευνες που αποδεικνύουν οι ίνες των διαφόρων τύπων αμιάντου και ιδιαίτερα του χρυσοτιλικού είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητες στα οξέα (Morgan et al., 1977; Oberdorster et al., 1980; Jaurand et al., 1984; Carr, Donald & Herz, 1989; Schreier, 1989). Έχουν δοκιμαστεί διάφοροι τύποι οξέων (ισχυρά ή ασθενή), σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, υπό θέρμανση ή σε θερμοκρασία δωματίου με σκοπό την εφαρμογή τόσο *in situ* όσο και *ex situ* (Block, 1998a, 1998b, 1998c, 1998d, 1998e; Forrister & Mirick, 1993, 1996; Mirick, 1991; Selby, 1996; Sugama, Sabatini, & Petrakis, 1998).

##### 2.5.4.1 Ισχυρά οξέα

Σύμφωνα με την εργασία του Hyatt δοκιμάστηκε υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε θέρμανση έως 100 °C και υπήρξε πλήρης επίδραση στην διάσπαση των ινών (Hyatt et al., 1982). Ο βαθμός καθώς και ο ρυθμός της διάλυσης του χρυσοτίλη εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του οξέος και σε ορισμένο επίπεδο από την προέλευση του (Monkman, 1971)

Μια ολοκληρωμένη χημική επεξεργασία περιγράφεται από τον Sugama (Sugama et al., 1998). Εκτελείται εγχάραξη με οξύ (etching) σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με

οξέα όπως φθοροσουλφονικό οξύ ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) που καταστρέφουν τη δομή του αμιάντου υδρολύοντας το υδροξείδιο του μαγνησίου  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (οκτάεδρος βρουσίτης) με  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (προέρχεται από το υδατικό διάλυμα σε ισορροπία :  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_3$ ) παράγοντας κρυσταλλικό καθιζάνον  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserite), άμορφο  $\text{MgO}$  και ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$ . Όταν επιτευχθεί η απογύμνωση της ίνας από το οκταεδρικό στρώμα διαχέεται το υδροφθορικό οξύ ( $\text{HF}$ ) στο τετράεδρο του πυριτίου και προκαλείται διάσπαση των δεσμών  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Παράγονται  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  και υδατικό  $\text{SiO}$  ενώ σχηματίζεται από τα ιόντα του διαλύματος  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  κρυσταλλικό  $\text{MgF}_2$  (sellaitte).

Τέλος, έχουν επεξεργαστεί επιτυχώς απόβλητα αμιαντούχων υλικών με απόβλητα χημικής βιομηχανίας με μεγάλη οξύτητα. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εργασίες των Heasman και Seong-Nam με τον πρώτο να αναμιγνύει μείγμα νιτρικού/χρωμικού οξέος και θεικό οξύ από απόβλητα βιομηχανίας επιχρωμίωσης ενώ ο δεύτερος εκμεταλλεύτηκε τα απόβλητα διαδικασίας επιχρωμίωσης πλούσια σε θεικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Heasman et al., 1986; Nam et al., 2014).

Το ενδιαφέρον των μεθόδων με ισχυρά οξέα έγκειται στο γεγονός της εύκολης *in situ* εφαρμογής τους σε βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν αμιάντο (περίπου 12%), με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τα προβλήματα κατά τη μεταφορά των επικίνδυνων υλικών. Αυτές οι μέθοδοι όμως παρουσιάζουν μειονεκτήματα που σχετίζονται με τη χρήση επικίνδυνων αντιδρώντων, όπως το  $\text{HF}$ , τη μεγάλη διάρκεια μετατροπής λόγω της μικρής ταχύτητας διείσδυσης του διαλύματος στα αμιαντούχα υλικά και των χαρακτηριστικών διαβρεξιμότητας αυτών (Αξιώτης, 2009).

#### 2.5.4.2 Ασθενή οξέα

Μια *in situ* εφαρμογή αναφέρεται από τον Mirick στην οποία τα υλικά που περιέχουν αμιάντο ψεκάζονται επί τόπου επί του υποστρώματος με ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει ένα ασθενές οξύ και μια ξεχωριστή πηγή ιόντων φθορίου, όπως φθοριούχο αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), διφθοριούχο αμμώνιο ( $[\text{NH}_4]\text{HF}_2$ ) ή φθοριούχο νάτριο ( $\text{NaF}$ ). Ένα διάλυμα που περιέχει τόσο ένα αραιό ασθενές οξύ όσο και μία πηγή ιόντων φθορίου επιτίθεται στον αμιάντο με δύο τρόπους. Το οξύ επιτίθεται στα στρώματα  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  στην κρυσταλλική δομή του χρυσοτίλη. Ταυτοχρόνως, τα ιόντα φθορίου επιτίθενται στα στρώματα διοξειδίου του πυριτίου, μετατρέποντάς τα σε φθοροπυριτικά. Προσθέτοντας ιόντα φθορίου στο διάλυμα επιταχύνεται σε μεγάλο βαθμό ο ρυθμός της επίθεσης του αμιάντου. Πιστεύεται ότι το ιόν φθορίου αυξάνει το ρυθμό με τον οποίο το ασθενές οξύ διαχέεται μέσα στα στρώματα μαγνησίου. Το διάλυμα καθίσταται επίσης αποτελεσματικό σε άλλες μορφές αμιάντου πλην του χρυσοτιλικού που έχει αποδειχτεί ότι δύσκολα προσβάλλονται από ασθενή οξέα (Mirick, 1991).

**Επεξεργασία με οξαλικό οξύ**

Σε μελέτη των M.Rozalen, F.J. Huertas, 2013, ο χρυσοτιλικός αμιάντος υπέστη επεξεργασία με νιτρικά, θειικά και οξαλικά οξέα. Η συνολική περίοδος επεξεργασίας διήρκησε 30 ημέρες, σε θερμοκρασία δωματίου  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  και σε πολύ όξινες συνθήκες με τις τιμές του pH κοντά στο 1. Χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο οξύ. Για τα νιτρικά, θειικά και οξαλικά οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ανέρχονται στα 50, 100 και 200 mmol/L. Από τα τρία πειράματα, πιο άμεση ήταν η ολοκλήρωση της διαδικασίας με χρήση οξαλικού οξέος σε 9 μέρες, ενώ πιο χρονοβόρα αποδείχθηκε αυτή με τη χρήση του νιτρικού οξέος που στις 30 ημέρες η επεξεργασία δεν είχε ακόμη ολοκληρωθεί. Τέλος, για τη συγκεκριμένη μελέτη αξίζει να σημειωθεί πως παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του οξαλικού οξέος επιταχύνθηκε η σταθεροποίηση του υλικού (Rozalen et al., 2013)

Μια άλλη μελέτη που αξίζει να αναφερθεί πραγματοποιήθηκε το 2008 από ομάδα Ιταλών επιστημόνων με επικεφαλής τον F. Turci. Στη συγκεκριμένη μελέτη έλαβε χώρα απορρύπανση σε μολυσμένα με αμιάντο ύδατα με επεξεργασία που χρησιμοποιήθηκε οξαλικό οξύ και υπέρηχοι. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος συγκέντρωσης 0,5M και το δείγμα υποβλήθηκε σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια σε έκπλυση. Η διαδικασία για τα διάφορα δείγματα διήρκησε από 2,5 έως 21 ώρες. Στο τέλος αποδείχτηκε ότι είναι δυνατό με την συγκεκριμένη μεθοδολογία να εξυγιανθούν τόσο τα μολυσμένα από αμιάντο ύδατα όσο και τα ιζήματά τους (Turci et al., 2008).

Μια από τις πιο πρόσφατες μελέτες που αφορούν στην σταθεροποίηση του αμιάντου προέρχεται από τον Καναδά, (Lavkulich et al., 2014), όπου επεξεργάστηκε αμιάντο με χρήση ανθρακικού, οξαλικού και υδροχλωρικού οξέος. Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων ήταν της τάξης του 1 M για τα διαλύματα με HCl και 2,5 M για τα διαλύματα με οξαλικό οξύ και CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Στη μελέτη παρακολουθήθηκαν οι αλλαγές στην επιφάνεια του ορυκτού και παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση των διαλυμάτων με οξαλικό και ανθρακικό οξύ, η δομή του ορυκτού έπαψε να είναι επικίνδυνη.

## 3 Πειραματική διαδικασία

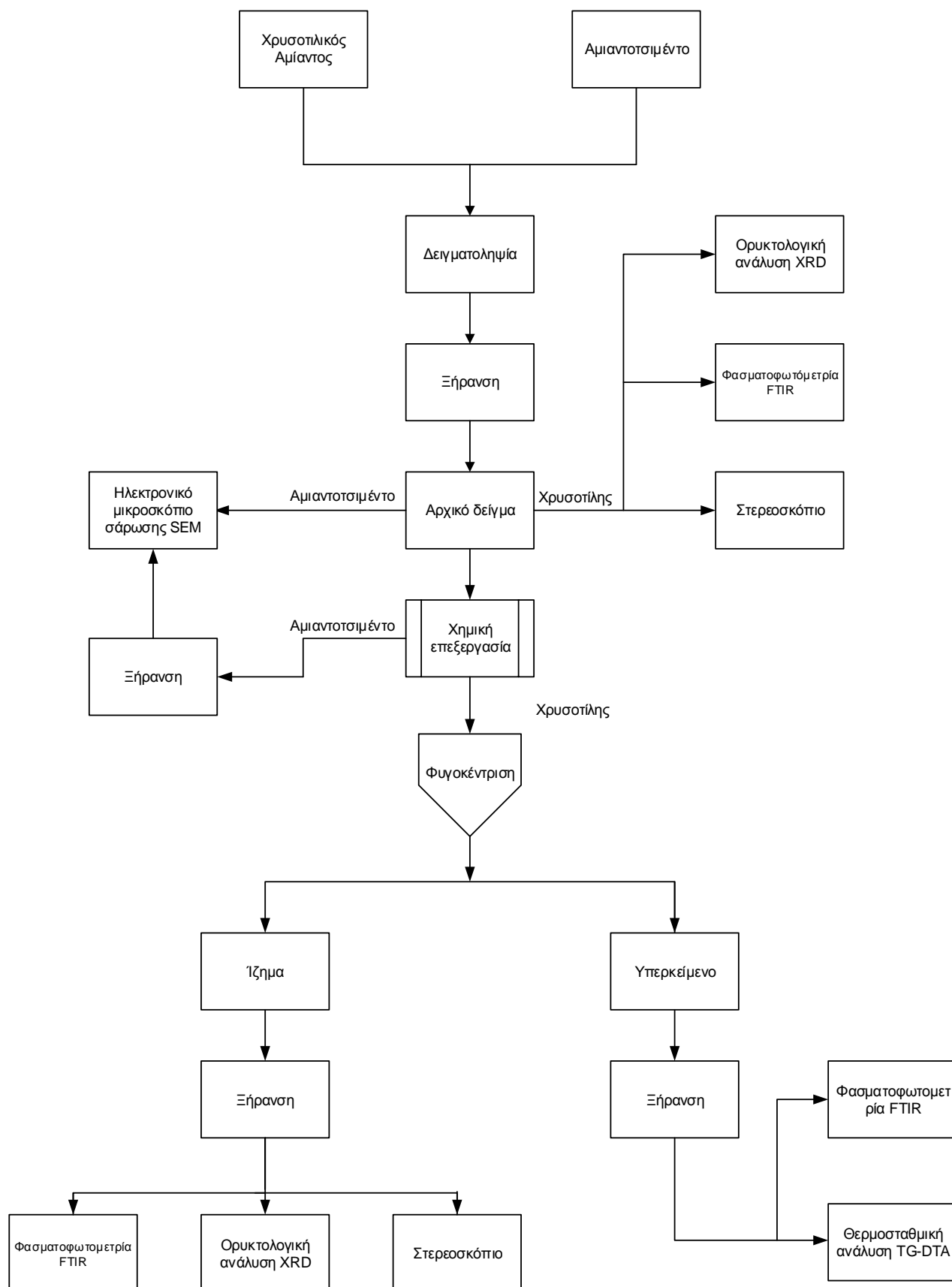
### 3.1 Σκοπός

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, ο αμιάντος και τα προϊόντα του έχουν ενοχοποιηθεί για την τοξικότητά τους αφού προκαλούν καρκινογενέσεις όταν εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό. Σκοπός της χημικής επεξεργασίας του αμιάντου είναι η αλλαγή της ινώδους μορφολογίας του και μετατροπής του σε άμορφο υλικό. Είναι γνωστό μέσω της βιβλιογραφίας, ότι τα οξέα έχουν την ικανότητα να “σπάσουν” την κρυσταλλική δομή των ινών του αμιάντου. Οι ίνες του αμιάντου περιβάλλονται από στρώμα βρουσίτη, το οποίο ευρισκόμενο σε όξινο περιβάλλον, διαλυτοποιείται και η χαρακτηριστική κυλινδρική δομή της ίνας “ανοίγει” και “ξεδιπλώνεται” με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της εκχύλισης να αποτελείται κυρίως από άμορφο πυρίτιο με μεγάλο πορώδες (Vaillancourt, 1997). Αυτό προκαλείται λόγω της εκχύλισης του μαγνησίου. Ποσοστό εκχύλισης μαγνησίου >60% δηλώνει αποσύνθεση της μορφολογίας με συνέπεια την μείωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του.

Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε χημική επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με χρήση όξινων διαλυμάτων οξαλικού οξέος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε εναλλαγή θερμοκρασίας για εξέταση της συμπεριφοράς της αντίδρασης κάτω από συνθήκες θέρμανσης. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε δοκιμή ισχυρού διαλύματος HCl το οποίο έχει αποδεικτεί βιβλιογραφικά ότι έχει πολύ καλή συμπεριφορά στην καταστροφή της κρυσταλλικής δομής των ινών του αμιάντου και ένα διάλυμα αμιάντου με νερό ως διάλυμα αναφοράς. Επίσης, μελετήθηκε η ανάκτηση MgO από τα προϊόντα της αντίδρασης. Τέλος, εφαρμόστηκε διάλυμα οξαλικού οξέος σε δείγμα αμιαντοτσιμέντου και παρατηρήθηκαν οι αλλαγές στην επιφάνεια. Οι μετρήσεις των παραπάνω διαδικασιών για εξαγωγή των συμπερασμάτων έγιναν με τη χρήση ορυκτολογικής ανάλυσης XRD, θερμοσταθμική ανάλυση (TG DTA), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, στερεοσκόπιο και φασματοφωτομετρίας FTIR.

### 3.2 Εργαστηριακή μεθοδολογία

Στην εικόνα 8 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής στο οποίο καταγράφεται η συνολική διαδικασία χημικής επεξεργασίας καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου



Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης επεξεργασίας χρυσοπυλκού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου

### 3.2.1 Δειγματοληψία

Τα υλικά που επεξεργάστηκαν στην παρούσα εργασία είναι καθαρός χρυσοτιλικός αμιάντος και αμιαντοτσιμέντο (eternit). Όσον αφορά τον χρυσοτιλικό αμιάντο, προέρχεται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) και αποτελεί το τελικό προϊόν επεξεργασίας. Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου συλλέχθηκαν από το παλιό εργοστάσιο της ABEA στην Νέα Χώρα Χανίων. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου βρίσκονταν διάσπαρτα στο έδαφος σε μεγάλα ή ακόμα και πολύ μικρά κομμάτια αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα απελευθέρωσης των ινών του αμιάντου στην ατμόσφαιρα σε μια περιοχή πυκνοκατοικημένη. Κατά την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας λήφθηκαν όλα τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας.

### 3.2.2 Χημική επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου

#### Ξήρανση των δειγμάτων

Πριν την έναρξη των πειραμάτων τα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105 °C για 24h για απομάκρυνση της υγρασίας τους. Έστερα τα κομμάτια αμιαντοτσιμέντου κόπηκαν χειροκίνητα σε δείγματα των 5cm x 5cm περίπου ενώ ο χρυσοτιλικός αμιάντος δεν υπέστη κάποια επεξεργασία πριν την ανάμειξη του με τα διαλύματα οξέων.

#### Τύποι διαλυμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου σε 6 διαφορετικούς τύπους διαλυμάτων τα οποία παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας διαλυμάτων

Κωδικός Πειράματος	Είδος υδατικού διαλύματος	Συγκέντρωση (M)	Θερμοκρασία (°C)
AsbestosOx.acid1x	Οξαλικό οξύ ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	0.05	26
AsbestosOx.acid2x	Οξαλικό οξύ ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	0.1	26
AsbestosOx.acid4x	Οξαλικό οξύ ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	0.2	26
AsbestosOx.acid1Xh	Οξαλικό οξύ ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	0.05	80
AsbestosHCl	Υδροχλώριο (HCl)	3	26
AsbestosWater	Νερό ( $H_2O$ )	0	26

### Πείραμα 1 (AsbestosOx.acid1X)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.3 gr καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Προστέθηκαν σταδιακά 30 ml d.H<sub>2</sub>O. Παράλληλα σε μία κωνική φιάλη ζυγίστηκαν 0.6 gr διένυδρου οξαλικού οξέος Sigma Aldrich (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε 60 ml d.H<sub>2</sub>O. Αφού διαλύθηκε το οξαλικό οξύ, μεταφέρθηκε σε αυτό το περιεχόμενο του falcon και αναδεύτηκε πολύ καλά. Το διάλυμα παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για τις πρώτες 15 μέρες. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 0.05 M.



Εικόνα 9: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμιάντο συγκέντρωσης 0.05 M

### Πείραμα 2 (AsbestosOx.acid2X)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.3 gr καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Προστέθηκαν σταδιακά 30 ml d.H<sub>2</sub>O. Παράλληλα σε μία κωνική φιάλη ζυγίστηκαν 1.2 gr διένυδρου οξαλικού οξέος της εταιρείας Sigma Aldrich (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε 60 ml d.H<sub>2</sub>O. Αφού διαλύθηκε το οξαλικό οξύ, μεταφέρθηκε σε αυτό το περιεχόμενο του falcon και αναδεύτηκε πολύ καλά. Το διάλυμα παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για τις πρώτες 15 μέρες. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 0.1 M.

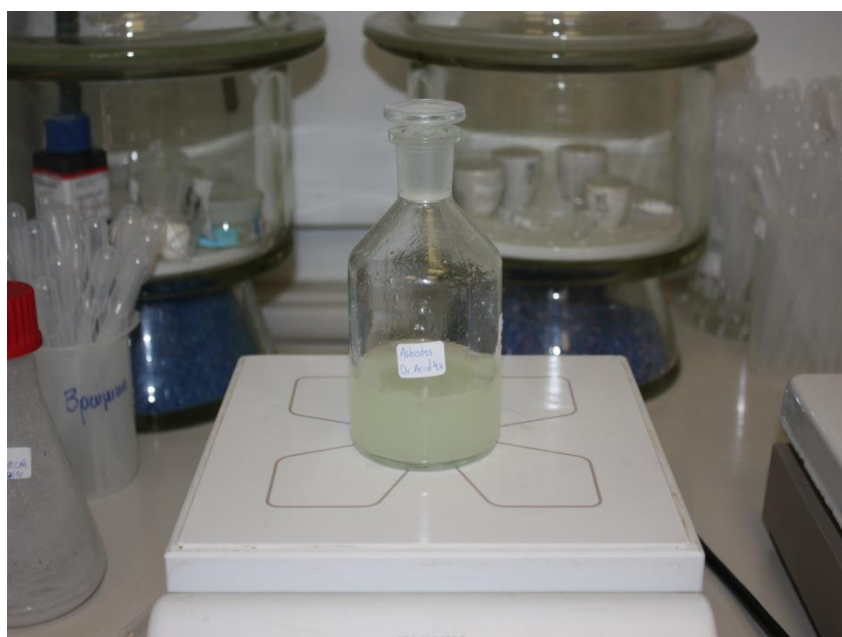




Εικόνα 10: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμιάντο συγκέντρωσης 0.1 M

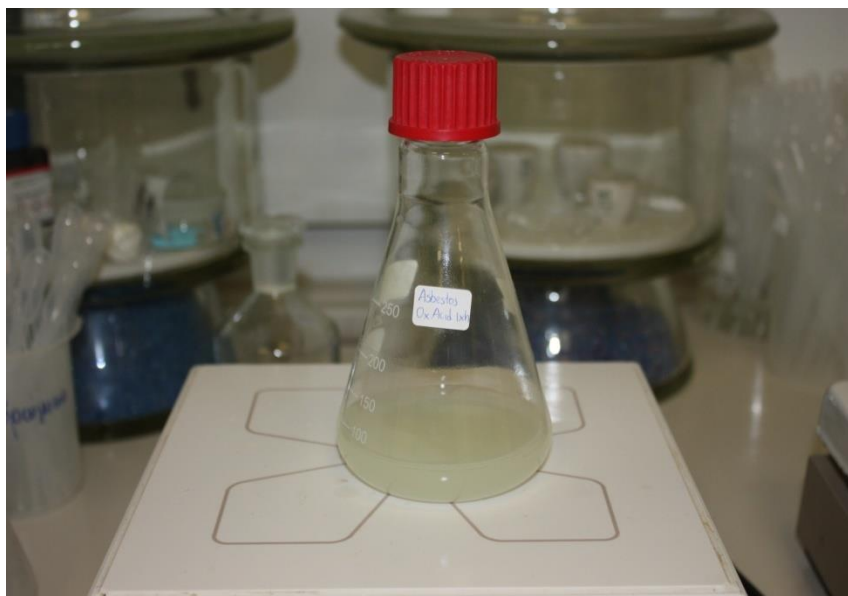
### Πείραμα 3 (AsbestosOx.acid4X)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.3 gr καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Προστέθηκαν σταδιακά 30 ml d.H<sub>2</sub>O. Παράλληλα σε μία κωνική φιάλη ζυγίστηκαν 2.4 gr διένυδρου οξαλικού οξέος της εταιρείας Sigma Aldrich (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε 60 ml d.H<sub>2</sub>O. Αφού διαλύθηκε το οξαλικό οξύ, μεταφέρθηκε σε αυτό το περιεχόμενο του falcon και αναδεύτηκε πολύ καλά. Το διάλυμα παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για τις πρώτες 15 μέρες. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 0.2 M.



Εικόνα 11: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμιάντο συγκέντρωσης 0.2 M

### Πείραμα 4 (AsbestosOx.acid1Xh)



Εικόνα 12: Διάλυμα οξαλικού οξέος με αμιάντο συγκέντρωσης 0.05 M με θέρμανση στους 80 °C

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.3 gr καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Προστέθηκαν σταδιακά 30 ml d.H<sub>2</sub>O. Παράλληλα σε μία κωνική φιάλη ζυγίστηκαν 0.6 gr διένυδρου οξαλικού οξέος της εταιρείας Sigma Aldrich (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε 60 ml d.H<sub>2</sub>O. Αφού διαλύθηκε το οξαλικό οξύ, μεταφέρθηκε σε αυτό το περιεχόμενο του falcon και αναδεύτηκε πολύ καλά. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα και θερμάνθηκε για 3h στους 80°C (παράλληλα αναδεύεται). Μετά το πέρας των 3 h, συνεχίστηκε η ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 0.05 M.

### Πείραμα 5 (AsbestosOx.AcidiHCl)

Σε κωνική φιάλη παρασκευάστηκε διάλυμα HCl 3 M αναμιγνύοντας 10ml HCl καθαρότητας 37% v/v με 30 ml H<sub>2</sub>O. Τοποθετήθηκαν σε αυτό 0.15 gr χρυσοτιλικού αμιάντου. Το μίγμα παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για τις πρώτες 15 μέρες. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 3 M.



Εικόνα 13: Διάλυμα HCl με αμιάντο συγκέντρωσης 3 M

### Πείραμα 6 (AsbestosWater)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.15 gr αμιάντου. Προστίθενται 40 ml d.H<sub>2</sub>O. Το μίγμα παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση για τις πρώτες 15 μέρες. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε ως reference.



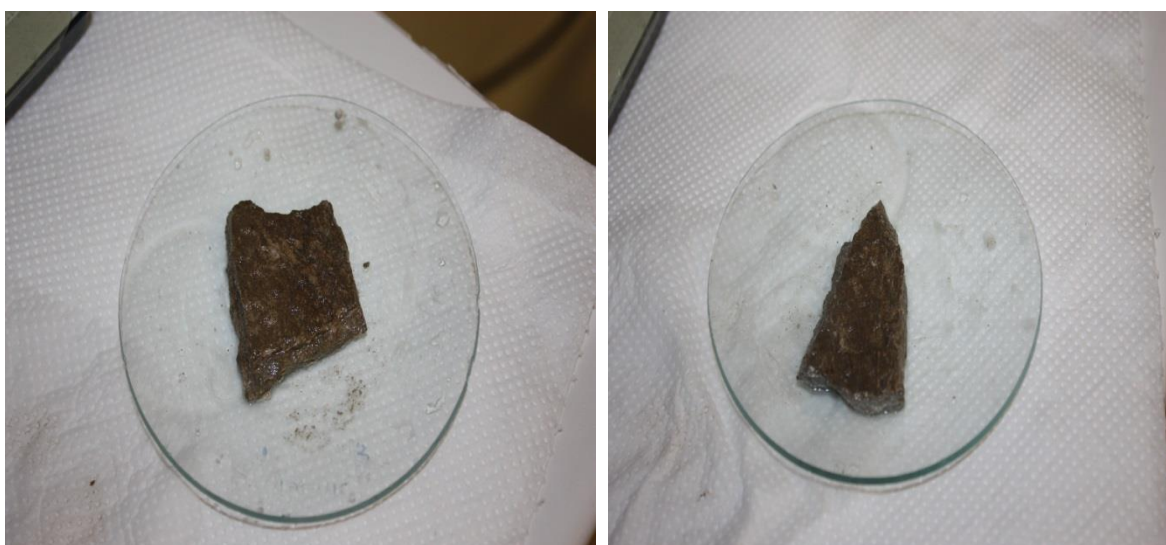
Εικόνα 14: Διάλυμα αμιάντου με d.H<sub>2</sub>O

### Φυγοκέντριση δειγμάτων

Σε falcon συλλέχθηκαν 6 ml από κάθε διάλυμα, ενώ βρισκόταν σε ανάδευση ώστε το δείγμα να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενοποιημένο. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο MSE Mistral 2000 για 15 min στις 4500 rpm, ούτως ώστε να διαχωριστεί το ίζημα από το υπερκείμενο τα οποία τοποθετήθηκαν προσεκτικά, ώστε να μην υπάρξει εκ νέου ανάμιξη τους, σε τρυβλία. Το ίζημα ξεπλύθηκε 2 φορές με d.H<sub>2</sub>O. Υπερκείμενο και ίζημα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 105 °C για 24h για απομάκρυνση της υγρασίας τους.

### 3.2.3 Εφαρμογή διαλυμάτων οξαλικού οξέος σε κομμάτι αμιαντοτσιμέντου

Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου που επεξεργάστηκαν προέρχονται από το παλιό εργοστάσιο της ABEA στην περιοχή της Νέας Χώρας Χανίων. Για το παρόν πείραμα παρασκευάστηκαν 2 διαλύματα διένυδρου οξαλικού οξέος Sigma Aldrich (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O). Για τη παρασκευή του πρώτου διαλύματος συγκέντρωσης 0.05 M προστέθηκαν σε 45 ml d.H<sub>2</sub>O 0.3 gr οξαλικού οξέος, ενώ για το δεύτερο διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M προστέθηκαν σε 45 ml d.H<sub>2</sub>O 0.6 gr οξαλικού οξέος. Το μείγμα εφαρμόστηκε με πινέλο στα δείγματα αμιαντοτσιμέντου την 1<sup>η</sup> και την 5<sup>η</sup> μέρα, τα οποία παρέμειναν κλεισμένα αεροστεγώς σε υγρασία ώστε να μην υπάρξει ξήρανση τους και αναστολή της αντίδρασης. Μετά το πέρας των 10 ημερών τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε φούρνο στους 105 °C για απομάκρυνση της υγρασίας. Τέλος, εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και συγκρίθηκαν με ανεπεξέργαστο κομμάτι αμιαντοτσιμέντου.



Εικόνα 15: Αριστερά, το δείγμα αμιαντοτσιμέντου στο οποίο εφαρμόστηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 0.05 M, δεξιά το δείγμα με το διάλυμα 0.1 M

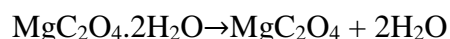
### 3.2.4 Ανάκτηση MgO από τα παραπροϊόντα

Όπως περιγράφεται και στο επόμενο κεφάλαιο, στις αναλύσεις FTIR εντοπίστηκε η δημιουργία ενός νέου ορυκτού, του οξαλικού μαγνησίου. Το οξαλικό μαγνήσιο ή αλλιώς Glushinskite, όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, έχει χημικό τύπο  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . Μπορεί να σχηματιστεί από λειχήνες, μύκητες και άλλα φυτά με την πρόσληψη και την επακόλουθη απομάκρυνση του κατιόντος μαγνησίου. Στο οξαλικό μαγνήσιο μπορεί να αποδοθεί ο όρος “βιο-ορυκτό” αφού εντοπίζεται και ως προϊόν στην αποσύνθεση των απορριμμάτων. Αποτελεί δείκτη βιοαποικοδόμησης σε ΧΥΤΑ και σε ιζήματα. Μελέτες έχουν δείξει πως τα πρώτα άλατα που εμφανίζονται κατά την υποβάθμιση/αποδόμηση των μνημείων είναι τα οξαλικά άλατα. (Seaward, 2003). Τα οξαλικά άλατα όπως το οξαλικό μαγνήσιο είναι πιθανόν να εμφανιστούν στα νεφρά και το ουροποιητικό σύστημα των έμβιων οργανισμών (Wilson et al., 1980)

#### Μέθοδος θερμικής ανάκτησης

Στην παρούσα εργασία, το οξαλικό μαγνήσιο  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  αποτελεί προϊόν της αντίδρασης του οξαλικού οξέος με τον χρυσοτιλικό αμιάντο και πιο συγκεκριμένα με το  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  και  $\text{MgO}$  που περιέχονται στην εξωτερική επιφάνεια των ινών του αμιάντου. Το οξαλικό μαγνήσιο σαν ορυκτό δεν έχει καμία χρησιμότητα. Θερμική επεξεργασία οξαλικού μαγνησίου δοκιμάστηκε στο παρελθόν, δείχνοντας ότι το οξαλικό μαγνήσιο σε θέρμανση μεγαλύτερη των  $397^\circ\text{C}$  μετατρέπεται σε οξείδιο του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ). Πρόκειται για υλικό με μεγάλη αξία το οποίο εντοπίζεται σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών όπως στην βιομηχανία πλαστικών ως πληρωτικό, στην τσιμεντοβιομηχανία ως πρόσθετο σκυροδέματος, σαν φυτοφάρμακο κ.α. Η αντίδραση που επέρχεται κατά τη θερμική επεξεργασία είναι η ακόλουθη (Frost et al., 2004):

#### Βήμα 1



#### Βήμα 2



Αναλόγως δοκιμάστηκε στο εργαστήριο η συμπεριφορά του οξαλικού μαγνησίου σε θερμική επεξεργασία μέσω θερμοβαρικής ανάλυσης σε θερμοκρασία  $\leq 650^\circ\text{C}$ . Το οξαλικό μαγνήσιο που παράγεται από την αντίδραση του αμιάντου με το οξαλικό οξύ είναι μετρίως ευδιάλυτο με διαλυτότητα  $0.038 \text{ gr}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  και εντοπίζεται κυρίως στα υπερκείμενα των διαλυμάτων. Γι' αυτό τοποθετήθηκε σε καψάκι του θερμοβαρικού αναλυτή ποσότητα ξηραμένου υπολείμματος υπερκείμενου το οποίο ελήφθη μέσω της φυγοκέντρισης μικρής ποσότητας από τα διαλύματα οξαλικού οξέος  $0.05 \text{ M}$  θεωρώντας ότι σε αυτή την ποσότητα υπήρχε η μικρότερη ποσότητα περίσσειας οξαλικού οξέος,

επομένως και μεγαλύτερο ποσοστό οξαλικού μαγνησίου. Τα υπερκείμενα που υπέστησαν επεξεργασία ήταν χρονικής διάρκειας 2 και 8 ημερών.

### 3.2.5 Τεχνικές εργαστηριακών μετρήσεων και προετοιμασία δειγμάτων

#### **Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)**

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σημαντικότητα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος (Καλαμαράς, 2007).

Πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στον διαιρέτη δέσμης και χωρίζεται σε δύο ίσες δέσμες. Η μία από τις δύο δέσμες διαπερνά τον διαιρέτη δέσμης και κτυπά στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη ανακλάται στον διαιρέτη δέσμης και προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες, οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν, έπειτα κατευθύνονται στο δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρούν και καταλήγουν τέλος στον ανιχνευτή. Αυτή είναι πολύ συνοπτικά η πορεία που ακολουθεί μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο PerkinElmer – spectrum 1000

#### **Προετοιμασία για φασματοσκοπία FTIR**

Για την προετοιμασία πελλετών για μέτρηση στο FTIR έγινε κονιοποίηση δείγματος αποξηραμένου υπερκείμενου ή ιζήματος σε αχάτη, σε σωματίδια μικρότερα από το μήκος κύματος ακτινοβολίας IR για ελαχιστοποίηση σκέδασης ακτινοβολίας. 1 mg κονιοποιηθέντος δείγματος αναμείχθηκε με περίπου 100 mg KBr, αποξηραμένου και υψηλής καθαρότητας  $\geq 99\%$ . Συμπιέζεται το μείγμα σε ειδική μήτρα πιεστηρίου υπό πίεση μέχρι 12 tn. Έτσι παράχθηκε δισκίο υψηλής διαπερατότητας το οποίο μπορεί να τοποθετηθεί σε ειδική υποδοχή του φασματοφωτόμετρου. Η έλλειψη υγρασίας θεωρείται σημαντική όσον αφορά την αποφυγή σφαλμάτων στη μέτρηση.



## Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων).

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της διάθλασης και της ανάκλασης.

Ένα κρυσταλλικό σώμα χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του, επανεκπέμπει μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X. Αντίθετα, ένα άμορφο σώμα απλώς διαχέει τις ακτίνες X, δηλαδή τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις (περίθλασης ή απλής διάχυσης) υπάρχουν όλες οι δυνατές διαβαθμίσεις. Ανάλογα με την τελειότητα της δομής τους, τα στερεά σώματα μπορούν να ανακατανείμουν τις ακτίνες X, δίνοντας από το τέλειο φάσμα της περίθλασης ως το απλό ασαφές προφίλ της διάχυσης. Το όργανο που χρησιμοποιούμε είναι φασματομέτρο ακτίνων X ή αλλιώς περιθλασίμετρο, το οποίο μετράει και καταγράφει την ένταση των ακτίνων X που περιθλώνται.

Οι ακτίνες X παράγονται από λυχνία χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του Cu διεγείρονται, μεταπηδούν σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν φωτόνια μήκους κύματος ακτίνων X. Η άνοδος του Cu παράγει ακτίνες μήκους κύματος  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Η κάθοδος W διαρρέεται από ρεύμα έντασης  $I=40 \text{ mA}$  και τάσης  $V=40 \text{ kV}$ .

Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία  $\theta$  (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία  $2\theta$  για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ γωνίας  $\theta$ , του μήκους κύματος  $\lambda$  και των ακτινών X και της διαπλεγματικής απόστασης  $d$ , δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασίμετρου ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο D 500 diffractometer (Cu – Ka) της εταιρείας Siemens.



Εικόνα 16: Περιθλασιόμετρο XRD, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

### **Προετοιμασία για ορυκτολογική ανάλυση XRD**

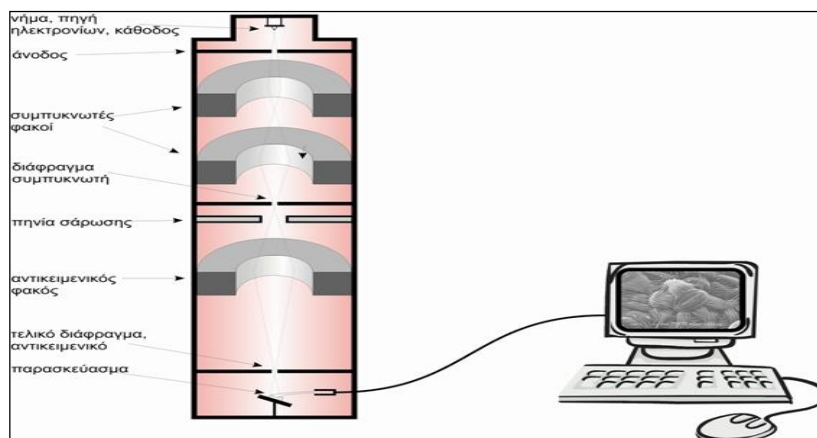
Όσον αφορά τη προετοιμασία των δειγμάτων για XRD, μικρή ποσότητα των εξεταζόμενων ιζημάτων, που διαχωρίστηκε από το υπερκείμενο μέσω φυγοκέντρησης και αφού έγινε έκπλυση του 2 φορές με  $d.H_2O$  θερμάνθηκε στους  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 24h, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και τοποθετήθηκε σε μικρούς γυάλινους δειγματοφορείς με αιθανόλη οι οποίοι αφέθηκαν για 24h να στεγνώσουν ώστε το δείγμα να “κολλήσει” πάνω στο δειγματοφόρέα.

### **Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με ανάλυση 10-20 nm και μεγάλο βάθος πεδίου. Χρησιμοποιεί ηλεκτρονοδέσμη και ανιχνεύεται η παραγόμενη δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων από το υπό εξέταση δείγμα. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται ευρύτατα σε τομείς που η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής είναι σημαντική. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα έχουν κάνει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Οι Leroueil και Vaughan (1990) εξέτασαν τη δομή που προκύπτει από τη διάταξη των σωματιδίων σε αναζυμωμένες αργίλους. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των υπό εξέταση εδαφικών δειγμάτων είναι τύπου JEOL JSM 5400.

Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου οργάνου στηρίζεται στην επεξεργασία της εκπομπής δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10-40 kV). Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι το νήμα εκπομπής ηλεκτρονίων το οποίο παράγει μια δέσμη ηλεκτρονίων, οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι τελικοί φακοί, η τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων. Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ένα νήμα βολφραμίου το οποίο βρίσκεται σε υψηλό κενό της τάξης των 10<sup>-5</sup> Torr. Για την αποδοτική διέγερση του δείγματος και την παραγωγή ακτίνων-X, η κινητική ενέργεια

των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το δείγμα πρέπει να είναι της τάξεως των 15-30 kV. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή θετικής διαφοράς δυναμικού, μεταξύ του νήματος βολφραμίου και του δείγματος, χρησιμοποιώντας μια σταθερή γεννήτρια υψηλής τάσης, και την επιφάνεια του δείγματος να είναι αγωγήμη. Τα περισσότερα ορυκτά ως μη μεταλλικά δείγματα, καθίστανται αγωγήμη με εξάχνωση στρώματος γραφίτη ( $\approx 200 \text{ \AA}$ ) ή χρυσού. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με την δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργεί ηλεκτρονική εικόνα υψηλής ανάλυσης με διακριτική ικανότητα  $< 0.01 \mu\text{m}$  (Αποστολάκη, 2006).



Διάγραμμα 1: Σχηματική απεικόνιση SEM και της διάταξης των εξαρτημάτων του

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δειγμάτων είναι το μοντέλο Quanta Inspect D8334, της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματομέτρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (energy dispersive X-ray analyser – EDAX). Τα δείγματα εξετάστηκαν σε συνθήκες υψηλού κενού (με εφαρμογή πίεσης  $1,7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  στον θάλαμο του οργάνου SEM όπου είχαν τοποθετηθεί) και σε τάση 25 kV.

### Προετοιμασία για ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Από τις πλάκες αμιαντοτσιμέντου, επεξεργασμένου ή καθαρού, μέσω θρυμματισμού επιλέχθηκαν κομμάτια επιφάνειας  $\leq 1 \text{ cm}^2$ . Αρχικά έγινε επικόλληση τους σε ειδικούς υποδοχείς από Al. Τα κομμάτια αυτά αποτελούν μη αγωγήμη δείγματα τα οποία έπρεπε να καλυφθούν με πολύ λεπτό στρώμα σκόνης ενός αγωγίμου υλικού, όπως άνθρακα (επιγραφίτωση) έτσι ώστε να είναι δυνατή η διάδοση του φορτίου που σχηματίζεται με την συνεχόμενη ακτινοβολία από την δέσμη των ηλεκτρονίων. Ακολούθησε εξέταση και καταγραφή της μικροδομής τους σε εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων (μικροφωτογραφίες SEM), καθώς επίσης και στοιχειακή ανάλυση σε επιλεγμένα σημεία των δειγμάτων που εξετάζονταν για την ταυτοποίηση των διαφορών τους λόγω της χημικής επεξεργασίας.

## **Στερεοσκόπιο**

Το Leica M125 είναι ένα στερεοσκόπιο με έγχρωμη ψηφιακή μηχανή για φωτογράφιση σε πραγματικό χρόνο. Ο φακός προσφέρει ανάλυση τριών megarixel (2048x1536 pixel) και παρέχει εικόνες εξαιρετικά ακριβείς σε λεπτομέρειες. Το στερεοσκόπιο είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή και οι εικόνες εμφανίζονται στην οθόνη του με πρακτικά καμία καθυστέρηση αφού έχει την δυνατότητα μετάδοσης μέχρι και 25 καρέ το δευτερόλεπτο. Έτσι ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίσει και να εστιάσει πάρα πολύ εύκολα. Μέσω του λογισμικού μπορεί να γίνει ευθυγράμμιση της εικόνας, ο χρήστης να επικεντρωθεί σε ένα συγκεκριμένο σημείο αφού μπορεί να γίνει μεγέθυνση της εικόνας μέχρι και 10 φορές, να φανεί η ακριβής γεωμετρία του τεμαχίου και να γίνει η διαστασιολόγησή του. Ο χρήστης, επίσης, μπορεί να διορθώσει την εικόνα για να πετύχει το βέλτιστο αποτέλεσμα που επιθυμεί αλλάζοντας την φωτεινότητά της, την ισορροπία λευκού, την αντίθεση κ.λπ. Τέλος, το λογισμικό παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας πανοράματος, δηλαδή, μπορεί να ενώσει μέχρι και 50 εικόνες σε μία, για καλύτερη αποτύπωση της επιφάνειας του τεμαχίου.



Εικόνα 17: Στερεοσκόπιο Leica M125

### **Προετοιμασία για στερεοσκόπιο**

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούν ιζήματα των διαλυμάτων με αμίαντο διαχωρισμένων από το υπερκείμενο με φυγοκέντριση. Το αποξηραμένο ίζημα δεν υπέστη κάποια επεξεργασία πριν την εξέταση του στο στερεοσκόπιο.

## Θερμοσταθμική ανάλυση (TG, DTA)

Μέσω αυτής της τεχνικής μελετάται η μεταβολή του βάρους του προς εξέταση δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μελέτη γίνεται με σταθερή ταχύτητα θερμάνσεως ή ψύξεως του δείγματος και η μεταβολή του βάρους του καταγράφεται συνεχώς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου. Η θερμοσταθμική ανάλυση γίνεται μέσω του θερμοζυγού που δεν είναι τίποτε άλλο από ένας ευαίσθητο τροποποιημένο αναλυτικό ζυγό μέσα σε ένα φούρνο. Ο ζυγός αυτός περιλαμβάνει δύο θερμοζεύγη καθένα από τα οποία εφάπτεται είτε απευθείας με το δείγμα είτε με το δοχείο του. Εκτός από το ζυγό υπάρχει και ένα σύστημα καθαρισμού του δείγματος με διαβίβαση αερίου. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής αναλύσεως συλλέγονται και καταγράφονται μέσω ενός μικροεπεξεργαστή με τη μορφή καμπυλών που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες (TG, DTG, DTA) και εκφράζουν την μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 18: Θερμοσταθμικός Αναλυτής Setaram – LabSys Evo 1600 °C, Πολυτεχνείο Κρήτης

Οι καμπύλες TG και DTG παρέχουν πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής του βάρους, ενώ μπορεί να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών. Είναι δυνατόν να μελετηθούν η πορεία και η κινητική της αφυδάτωσης, ή διάσπαση των υλικών, η μελέτη της θερμικής σταθερότητας αυτών, η αξιολόγηση των καταλυτικών και αντιοξειδωτικών σωμάτων, η πορεία παρασκευής κεραμικών και άλλων συνθετικών υλικών κ.λπ.

Η καμπύλη DTA προκύπτει μέσω της τεχνικής DTA, η οποία καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η καμπύλη DTA δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της

μεταβολής της ενθαλπίας, ενώ παράλληλα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών (Βεργανελάκη, 2011).

Στην παρούσα εργασία η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν LabSys Evo 1600 °C της εταιρείας Setaram.

### **Προετοιμασία για θερμοσταθμική ανάλυση**

Ζυγίστηκαν 22,74 mg αποξηραμένου υπερκείμενου προερχόμενου από φυγοκέντριση δείγματος οξαλικού οξέος συγκέντρωσης 0.05 M για την 2<sup>η</sup> και την 8<sup>η</sup> μέρα και τοποθετήθηκαν σε καψάκι, που προηγουμένως είχε πυρακτωθεί για απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων.



## 4 Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων, αναλύονται τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι στην εκάστοτε επεξεργασία και ερμηνεύονται. Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φασματοφωτόμετρου FTIR για τις διαφορετικούς τύπους και συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD και οι φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM και το στερεοσκόπιο. Τέλος, όσον αφορά την εκμετάλλευση των παραπροϊόντων παρατίθενται τα διαγράμματα FTIR και θερμοσταθμικής ανάλυσης.

### 4.1 Αποτελέσματα χημικής επεξεργασίας καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου

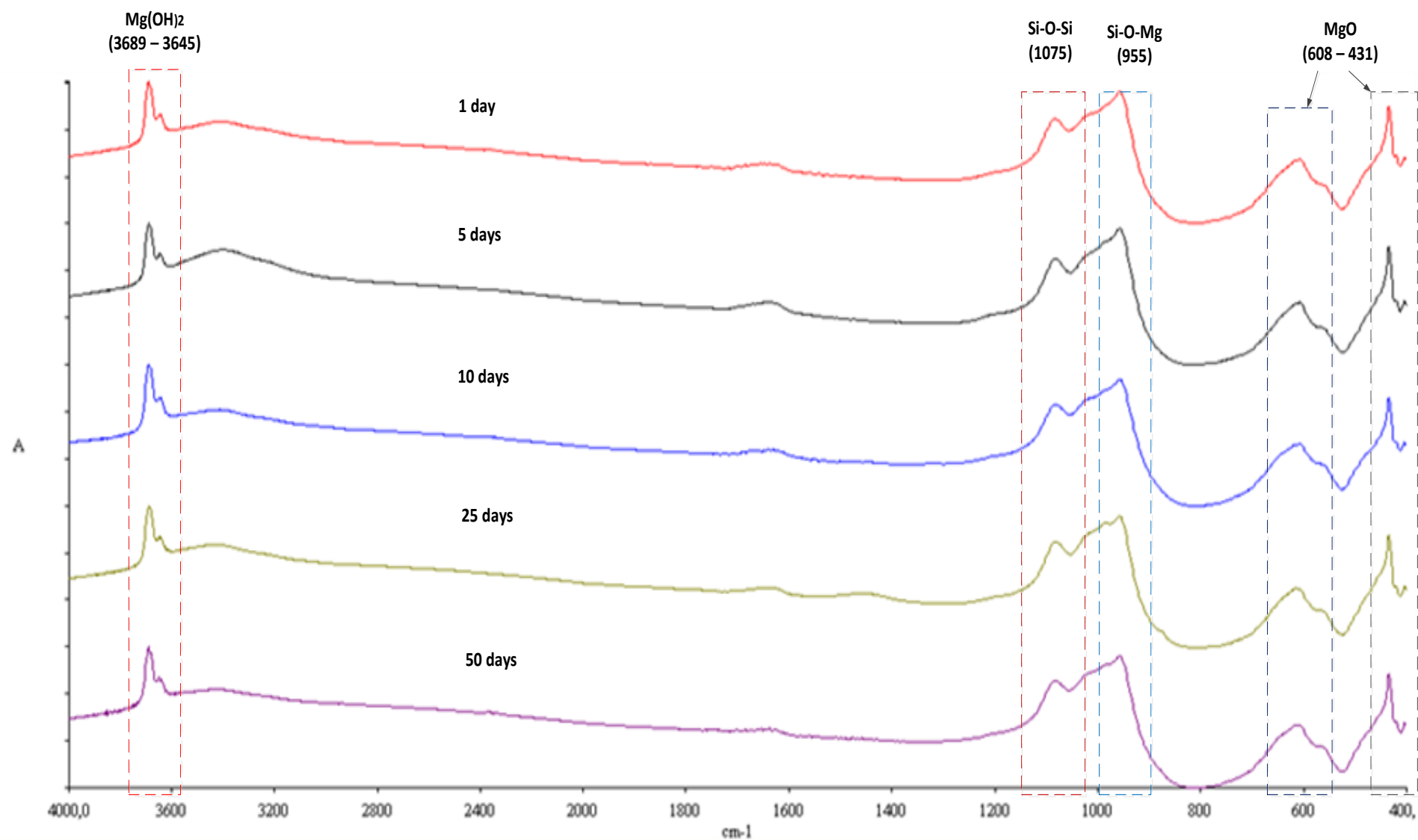
#### 4.1.1 Διαγράμματα FTIR για τα ιζήματα

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μετρήσεων του φασματοφωτόμετρου FTIR για τα διάφορα δείγματα. Αρχικά παρατίθεται το μείγμα νερού και αμιάντου που λειτούργησε ως διάλυμα αναφοράς (reference), στη συνέχεια τα αποτελέσματα του διαλύματος HCl και η καθημερινή μεταβολή στα διαλύματα οξαλικού οξέος 0.05 M σε θερμοκρασίες 26 και 80 °C, 0.1 και 0.2 M σε θερμοκρασία 26 °C. Τέλος συγκεντρωτικά παρουσιάζεται μακροχρόνια η πορεία των αντιδράσεων στις 25 και τις 30 μέρες για όλα τα διαλύματα.

**Διάγραμμα 2: Ανάλυση FTIR ιζημάτων μίγματος H<sub>2</sub>O με καθαρό χρυσοτιλικό αμιάντο από 1 έως 50 ημέρες.**

- Mg(OH)<sub>2</sub>, απορρόφηση στα 3698 – 3645 cm<sup>-1</sup>: Από την 1<sup>η</sup> έως και την 50<sup>η</sup> μέρα φαίνεται πως η συγκέντρωση του Mg(OH)<sub>2</sub> παραμένει αμετάβλητη κάτι που είναι λογικό, αφού το νερό δεν έχει καμία επίδραση στο στρώμα των ινών του αμιάντου.
- Si-O-Si, απορρόφηση στα 1075 cm<sup>-1</sup>: Οι δεσμοί Si-O-Si δείχνουν να μην επηρεάζονται καθόλου.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα 955 cm<sup>-1</sup>: Φαίνεται επίσης η ουδέτερη επίδραση του νερού στους δεσμούς Si-O-Mg.
- MgO, απορρόφηση στα 608 – 434 cm<sup>-1</sup>: Όπως και σε όλες τις υπόλοιπες κορυφές δεν παρατηρείται καμία απολύτως μεταβολή (Rozalen et al., 2013).

Το μίγμα αυτό χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς για σύγκριση με τα υπόλοιπα χημικώς επεξεργασμένα δείγματα. Δεν παρατηρείται καμία απολύτως διαφοροποίηση με την πάροδο του χρόνου.

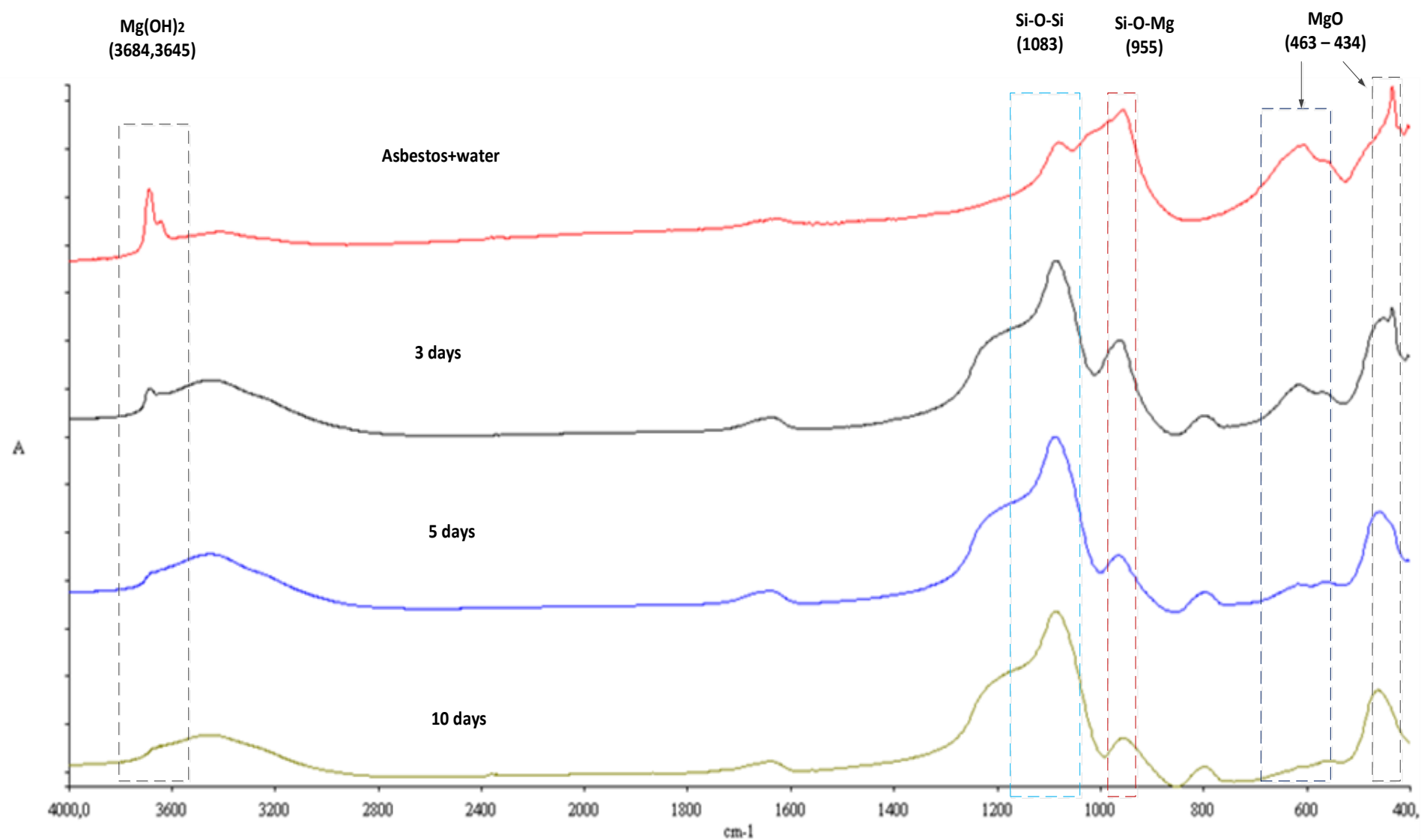


Διάγραμμα 2: Ανάλυση FTIR για δείγματα μίγματος H<sub>2</sub>O με αμίαντο από 1 έως 50 μέρες

**Διάγραμμα 3: Ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος HCl 3 M με καθαρό χρυσοτιλικό αμιάντο από για την 3<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 10<sup>η</sup> μέρα.**

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , απορρόφηση στα  $3684 - 3645 \text{ cm}^{-1}$ : Είναι εμφανής η μείωση της έντασης της κορυφής από την 3<sup>η</sup> κιόλας μέρα. Από την 5<sup>η</sup> ημέρα και τελικά στη 10<sup>η</sup> το ύψος της κορυφής παραμένει ελάχιστο.
- $\text{Si-O-Si}$ , απορρόφηση στα  $1075 \text{ cm}^{-1}$ : Ενισχύεται αισθητά η κορυφή των δεσμών  $\text{Si-O-Si}$  και δείχνει να φτάνει από τις πρώτες μέρες στο υψηλότερο σημείο της αφού τη 10<sup>η</sup> μέρα φαίνεται να παραμένει σταθερή.
- $\text{Si-O-Mg}$ , απορρόφηση στα  $955 \text{ cm}^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών  $\text{Si-O-Mg}$  μειώνεται από τη 3<sup>η</sup> μέρα ενώ έχει φτάσει στο χαμηλότερο σημείο της τη 5<sup>η</sup> μέρα.
- $\text{MgO}$ , απορρόφηση στα  $608 - 434 \text{ cm}^{-1}$ : Όπως και η κορυφή του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  έτσι και αυτό το ζευγάρι κορυφών δείχνει να μειώνεται αισθητά μέχρι την 5<sup>η</sup> μέρα και ύστερα να παραμένει αμετάβλητο (Rozalen et al., 2013).

Είναι προφανής η επίδραση του HCl στο εξωτερικό στρώμα βρουσίτη των ινών του αμιάντου. Η συγκέντρωση του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  και  $\text{MgO}$  έχει μειωθεί αισθητά κάτι που σημαίνει πως έχει επέλθει μερική έως και πλήρη αμορφοποίηση του υλικού. Αποτέλεσμα της μείωσης της συγκέντρωσης των δύο αυτών ενώσεων είναι η μείωση των δεσμών  $\text{Si-O-Mg}$  αφού ιόντα μαγνησίου  $\text{Mg}^{2+}$  απελευθερώνονται στο διάλυμα ενώ παράλληλα ενισχύονται πλέον οι δεσμοί  $\text{Si-O-Si}$ .

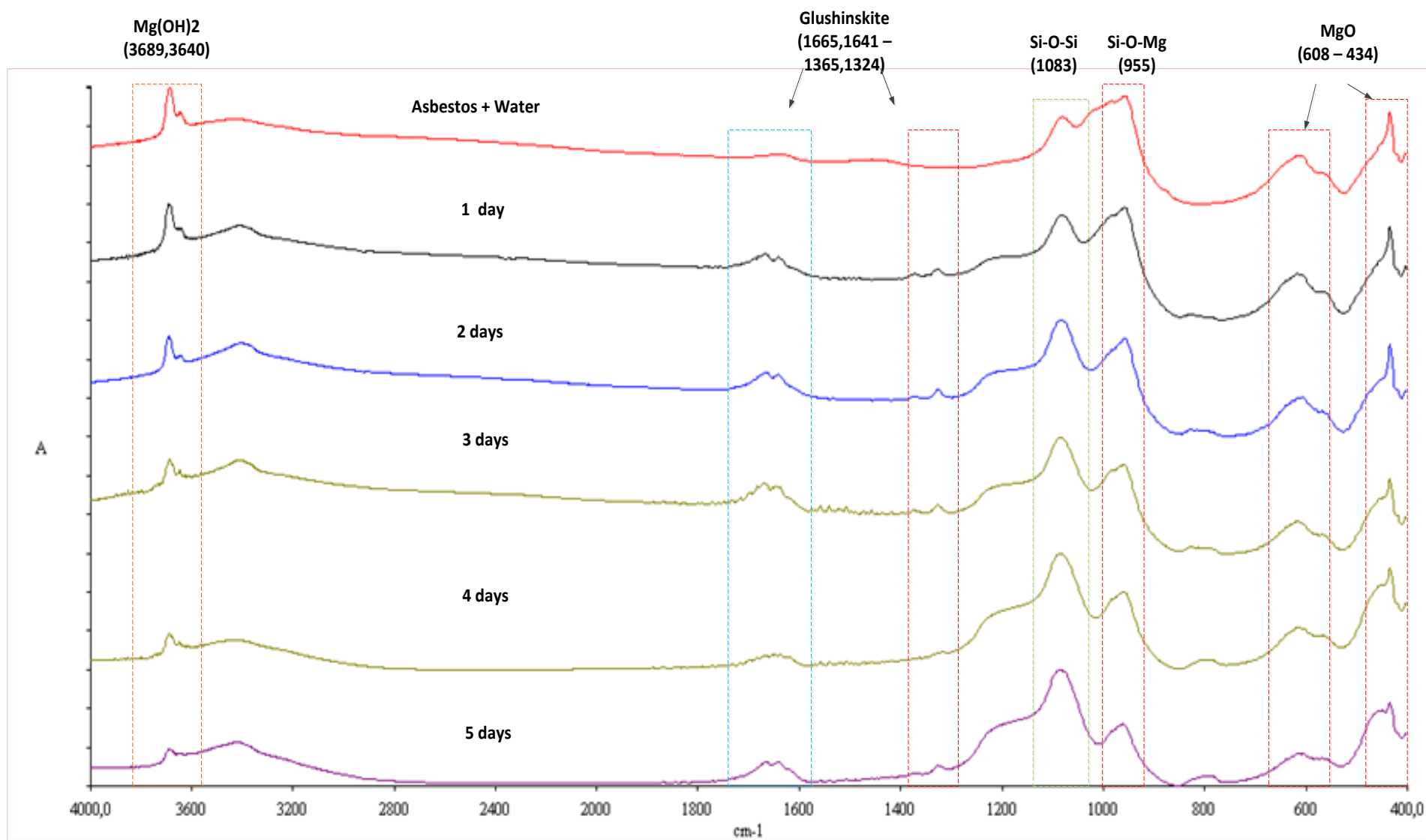


Διάγραμμα 3: Ανάλυση FTIR διαλύματος HCl 3 M με αμίαντο για 3<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup>, 10<sup>η</sup> μέρα

**Διάγραμμα 4: Ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M με καθαρό χρυσोटιλικό αμίαντο από για την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα  $3689 - 3640 cm^{-1}$ : Την 1<sup>η</sup> μέρα φαίνεται να υπάρχει ελάχιστη μεταβολή των κορυφών. Από την 2<sup>η</sup> μέρα γίνεται πιο εμφανής η μείωση του ζεύγους των κορυφών η οποία είναι προοδευτική μέχρι την 5<sup>η</sup> μέρα που η συγκέντρωση του υδροξειδίου του μαγνησίου έχει μειωθεί αρκετά.
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), απορρόφηση στα  $1665 \& 1641 cm^{-1} - 1365 \& 1324 cm^{-1}$ : Δημιουργούνται δύο ζεύγη κορυφών που αποδίδονται στο οξαλικό μαγνήσιο λόγω της αντίδρασης του οξαλικού οξέος με τις ενώσεις του μαγνησίου. Δημιουργείται από την 1<sup>η</sup> κιόλας μέρα και φαίνεται να παραμένει σταθερό μέχρι την 5<sup>η</sup> (Rozalen et al., 2013).
- Si-O-Si, απορρόφηση στα  $1083 cm^{-1}$ : Ενισχύεται από την 1<sup>η</sup> κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και με καθημερινή μεταβολή της φτάνει στο υψηλότερο σημείο την 5<sup>η</sup> μέρα.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα  $955 cm^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg ακολουθεί αντίστροφη πορεία από αυτή των δεσμών Si-O-Si και έχει φτάσει στο χαμηλότερο σημείο της τη 5<sup>η</sup> μέρα.
- MgO, απορρόφηση στα  $608 cm^{-1} - 434 cm^{-1}$ : Όπως και η κορυφή του  $Mg(OH)_2$  έτσι και αυτό το ζευγάρι κορυφών δείχνει να μειώνεται αισθητά μέχρι την 5<sup>η</sup> μέρα. Μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται μεταξύ 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> μέρας.

Σε αντίθεση με το HCl το οξαλικό οξύ όντας ασθενέστερο έχει πιο αργή επίδραση στην αποδόμηση του χρυσοτίλη. Οι κορυφές των  $Mg(OH)_2$  και MgO μειώνονται με αργό αλλά ικανοποιητικό ρυθμό στις πρώτες 5 μέρες. Το ίδιο ισχύει και για τους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Mg. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η δημιουργία του οξαλικού μαγνησίου  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), που αποτελεί προϊόν της αντίδρασης του οξαλικού οξέος με τις ενώσεις του μαγνησίου. Δημιουργείται από την πρώτη κιόλας μέρα και δείχνει να παραμένει σταθερό.



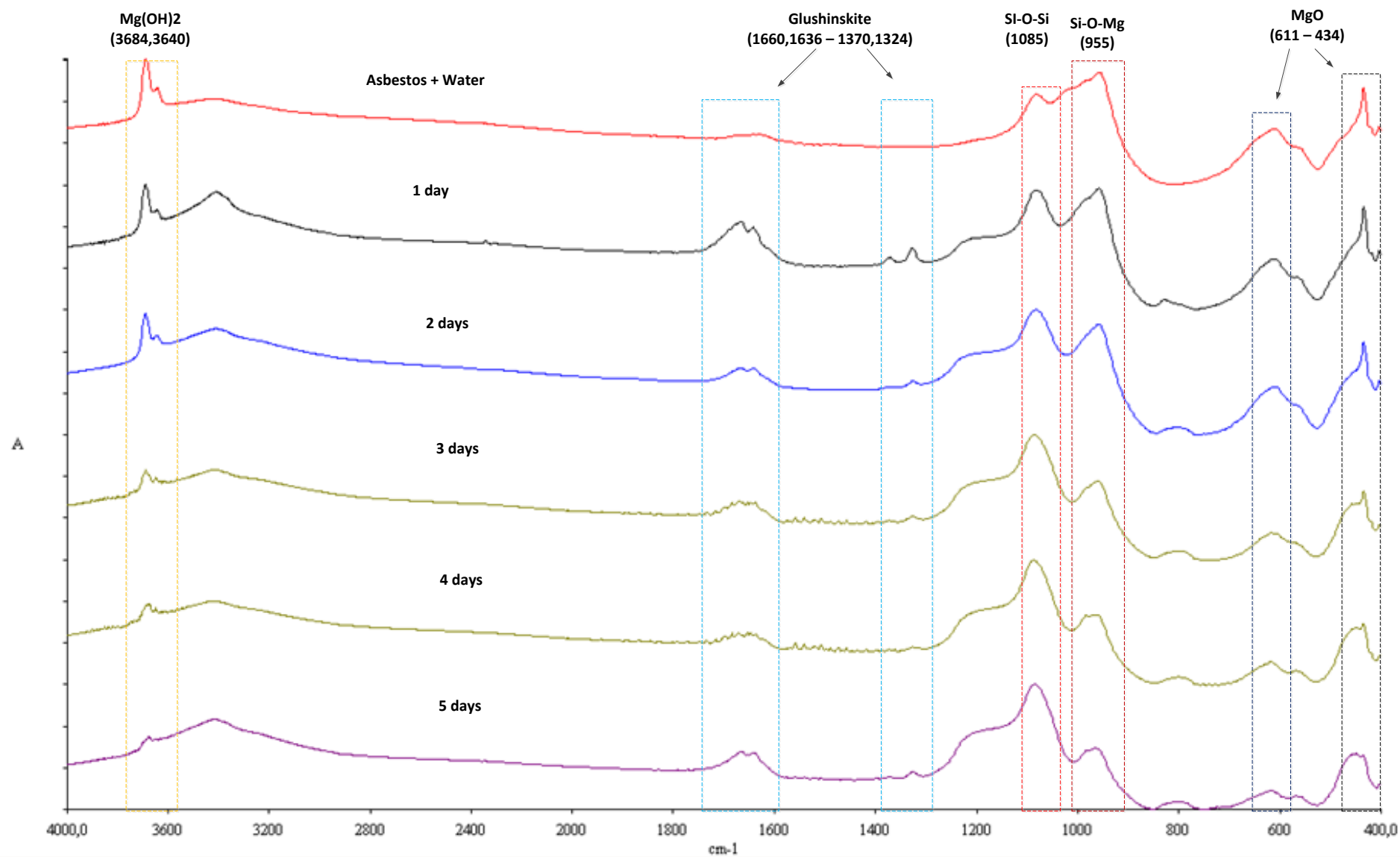
Διάγραμμα 4: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα



**Διάγραμμα 5: Ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.1 M με καθαρό χρυσोटίλικό αμιάντο από για την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα  $3684 - 3640\text{ cm}^{-1}$ : Παρατηρείται μεγάλη μείωση της κορυφής από την 2<sup>η</sup> στην 3<sup>η</sup> μέρα. Την 5<sup>η</sup> μέρα η ένταση τη κορυφής είναι ελάχιστη
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), φάσμα  $1660 \text{ \& } 1636\text{ cm}^{-1} - 1365 \text{ \& } 1324\text{ cm}^{-1}$ : Το οξαλικό μαγνήσιο παράγεται από την 1<sup>η</sup> μέρα και η ένταση των δυο ζευγών κορυφών του είναι μέγιστη. Από την δεύτερη μέρα οι κορυφές μειώνονται και παραμένουν σχετικά σταθερές μέχρι και την 5<sup>η</sup> μέρα.
- Si-O-Si, απορρόφηση στα  $1085\text{ cm}^{-1}$ : Ενισχύεται από την 1<sup>η</sup> κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και με καθημερινή μεταβολή της φτάνει στο υψηλότερο σημείο την 5<sup>η</sup> μέρα.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα  $955\text{ cm}^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg ακολουθεί αντίστροφη πορεία από αυτή των δεσμών Si-O-Si και έχει φτάσει στο χαμηλότερο σημείο της τη 5<sup>η</sup>μέρα.
- $MgO$ , απορρόφηση στα  $611 - 434\text{ cm}^{-1}$ : Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης  $MgO$  με απότομη μεταβολή της από την 2<sup>η</sup> στη 3<sup>η</sup> μέρα και πλήρη εξαφάνισή της την 5<sup>η</sup>.

Το διάλυμα οξαλικού συγκέντρωσης 0.01 M σύμφωνα με το Διάγραμμα 5 φαίνεται να καταστρέφει με πιο γρήγορο ρυθμό τις ίνες του αμιάντου, ενώ αξιοσημείωτο είναι πως η επίδραση είναι ισχυρότερη από την 2<sup>η</sup> στην 3<sup>η</sup> μέρα όπου το μεγαλύτερο μέρος του  $Mg(OH)_2$  και  $MgO$ , που αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την τοξικότητα του χρυσοτίλη, έχει αντιδράσει. Το οξαλικό μαγνήσιο στο ίζημα δείχνει να μειώνεται κάτι που ίσως οφείλεται σε σφάλμα κατά τη μέτρηση.

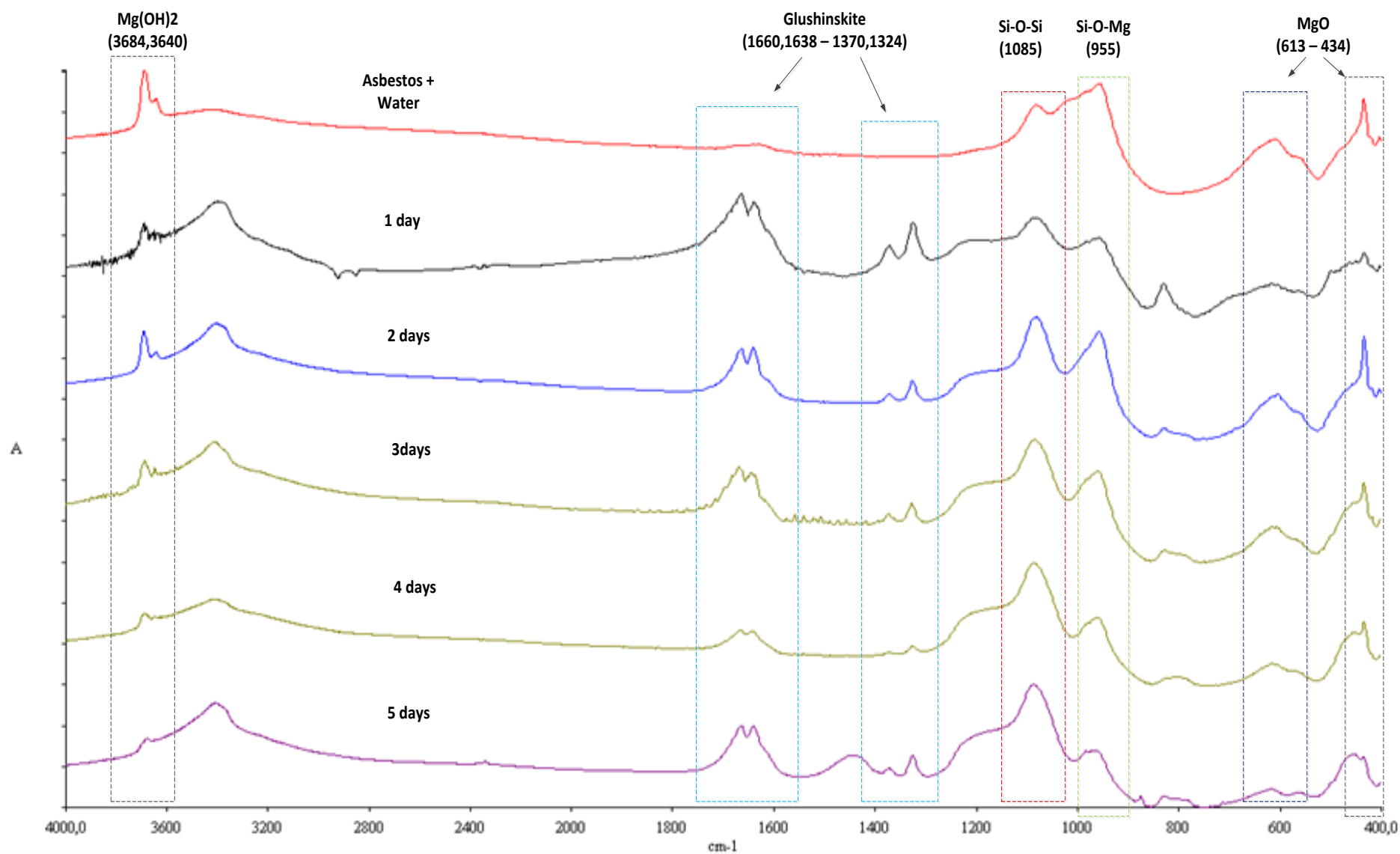


Διάγραμμα 5: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.1 M με αμίαντο για την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα

**Διάγραμμα 6: Ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.2 M με καθαρό χρυσोटιλικό αμύαντο από για την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα  $3684 - 3640 \text{ cm}^{-1}$ : Όπως και στις υπόλοιπες συνθέσεις οξαλικού οξέος η μείωση του συγκεκριμένου ζεύγους κορυφών είναι σταθερή με απότομη μείωση της έντασης τους μεταξύ 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> μέρας.
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), φάσμα  $1660 \text{ \& } 1638 \text{ cm}^{-1} - 1370 \text{ \& } 1324 \text{ cm}^{-1}$ : Η ποσότητα του οξαλικού μαγνησίου φαίνεται να είναι μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες πιο αραιές συνθέσεις του οξαλικού οξέος.
- Si-O-Si, απορρόφηση στα  $1085 \text{ cm}^{-1}$ : Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά τις πρώτες δύο μέρες όπου ο δεσμός Si-O-Si φαίνεται να αποκτά τη μέγιστη τιμή του.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα  $955 \text{ cm}^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg αρχικά φαίνεται μειωμένη και ύστερα να αυξάνεται κάτι το οποίο είναι άτοπο λόγω της γενικής λογικής της εξέλιξης της αντίδρασης του χρυσοτίλη με τα οξέα. Το γεγονός αποδίδεται πιθανότατα σε σφάλμα κατά τη μέτρηση του ιζήματος της πρώτης μέρας.
- $MgO$ , απορρόφηση στα  $613 - 434 \text{ cm}^{-1}$ : Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης  $MgO$  με απότομη μεταβολή της από την 2<sup>η</sup> στη 3<sup>η</sup> μέρα και πλήρη εξαφάνιση της την 5<sup>η</sup>.

Όπως γίνεται κατανοητό από το Διάγραμμα 6, η μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού οξέος επιταχύνει τον ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση με το διάλυμα μονής ποσότητας οξαλικού οξέος (0.05 M) αλλά παρουσιάζει σχεδόν ίδια συμπεριφορά όσον αφορά τη διπλάσια σύνθεση (0.1 M). Η μόνη διαφορά που πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο είναι η παρουσία πιο έντονων ζευγών κορυφών στην περιοχή του οξαλικού μαγνησίου.

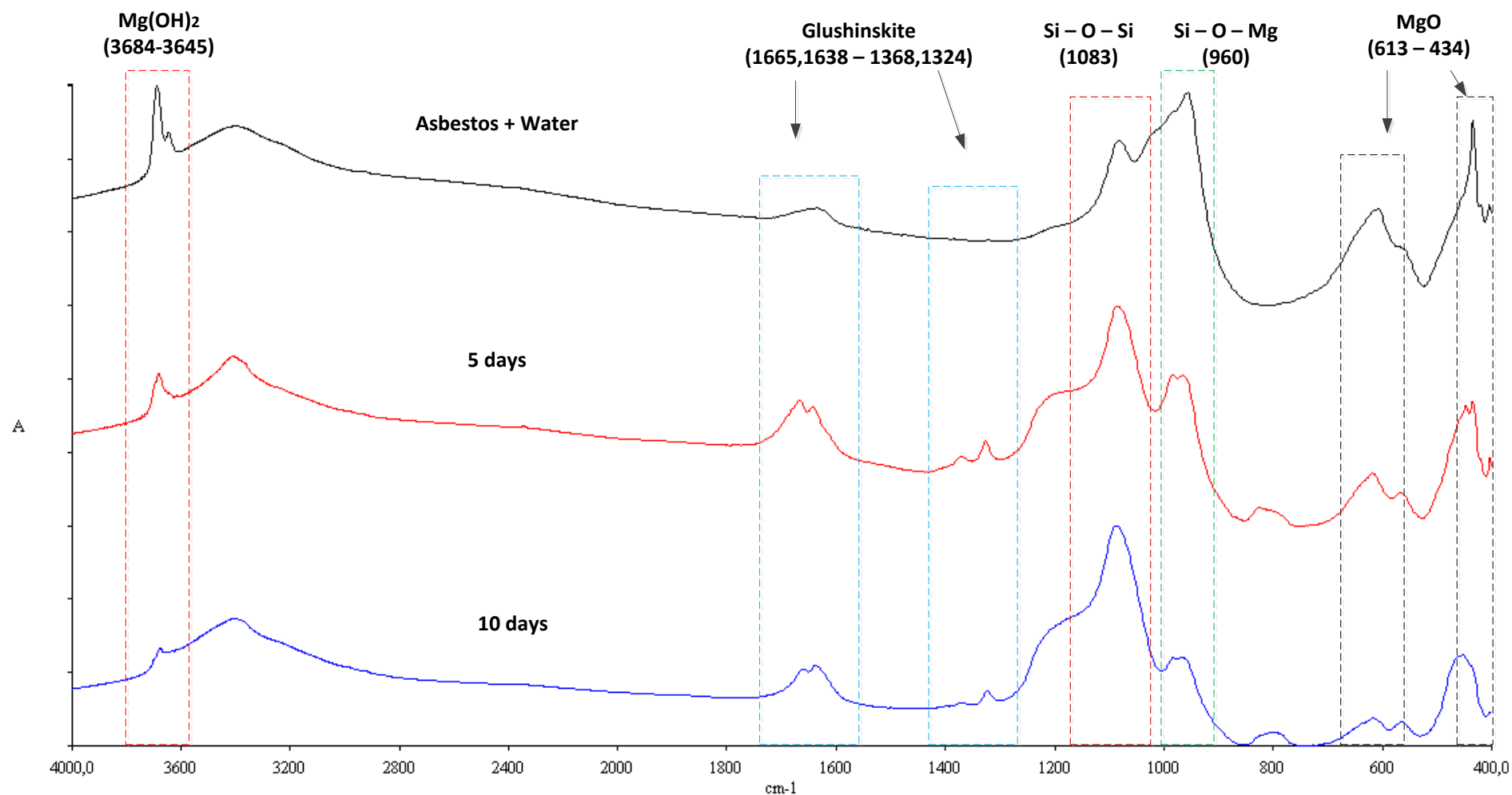


Διάγραμμα 6: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.2 M με αμίαντο την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> μέρα

**Διάγραμμα 7: Ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M με καθαρό χρυσοτιλικό αμίαντο υπό θέρμανση στους 80 °C για την 5<sup>η</sup> και τη 10<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα 3684 – 3645  $cm^{-1}$ : Η ένταση των κορυφών του υδροξειδίου του μαγνησίου έχει μειωθεί περίπου στο μισό από την αρχική. Σχεδόν πλήρης είναι η εξαφάνιση της την 12<sup>η</sup> ημέρα.
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), απορρόφηση στα 1660 & 1638  $cm^{-1}$  – 1370 & 1324  $cm^{-1}$ : Όπως και στις υπόλοιπες συνθέσεις του οξαλικού οξέος έχουμε δημιουργία των διπλών κορυφών του οξαλικού μαγνησίου.
- Si-O-Si, απορρόφηση στα 1085  $cm^{-1}$ : Η συγκεκριμένη κορυφή έχει απότομη αύξηση την 6<sup>η</sup> μέρα ενώ η ένταση της αυξάνεται με πιο αργούς ρυθμούς μέχρι την 12<sup>η</sup> μέρα.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα 955  $cm^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg ακολουθεί την αντίστροφη πορεία και την τελευταία μέρα έχουμε πλήρη εξαφάνισή της.
- $MgO$ , απορρόφηση στα 613 – 434  $cm^{-1}$ : Αντίστοιχα με τους δεσμούς Si-O-Mg, η κορυφή αυτή δεν είναι πλέον ορατή.

Η θέρμανση του διαλύματος για 3h στους 80 °C φαίνεται να καταλύει την αντίδραση του χρυσοτίλη με το οξαλικό οξύ τις πρώτες μέρες ενώ μετά την 5<sup>η</sup> μέρα η αντίδραση ακολουθά τον ρυθμό των υπόλοιπων αντιδράσεων.



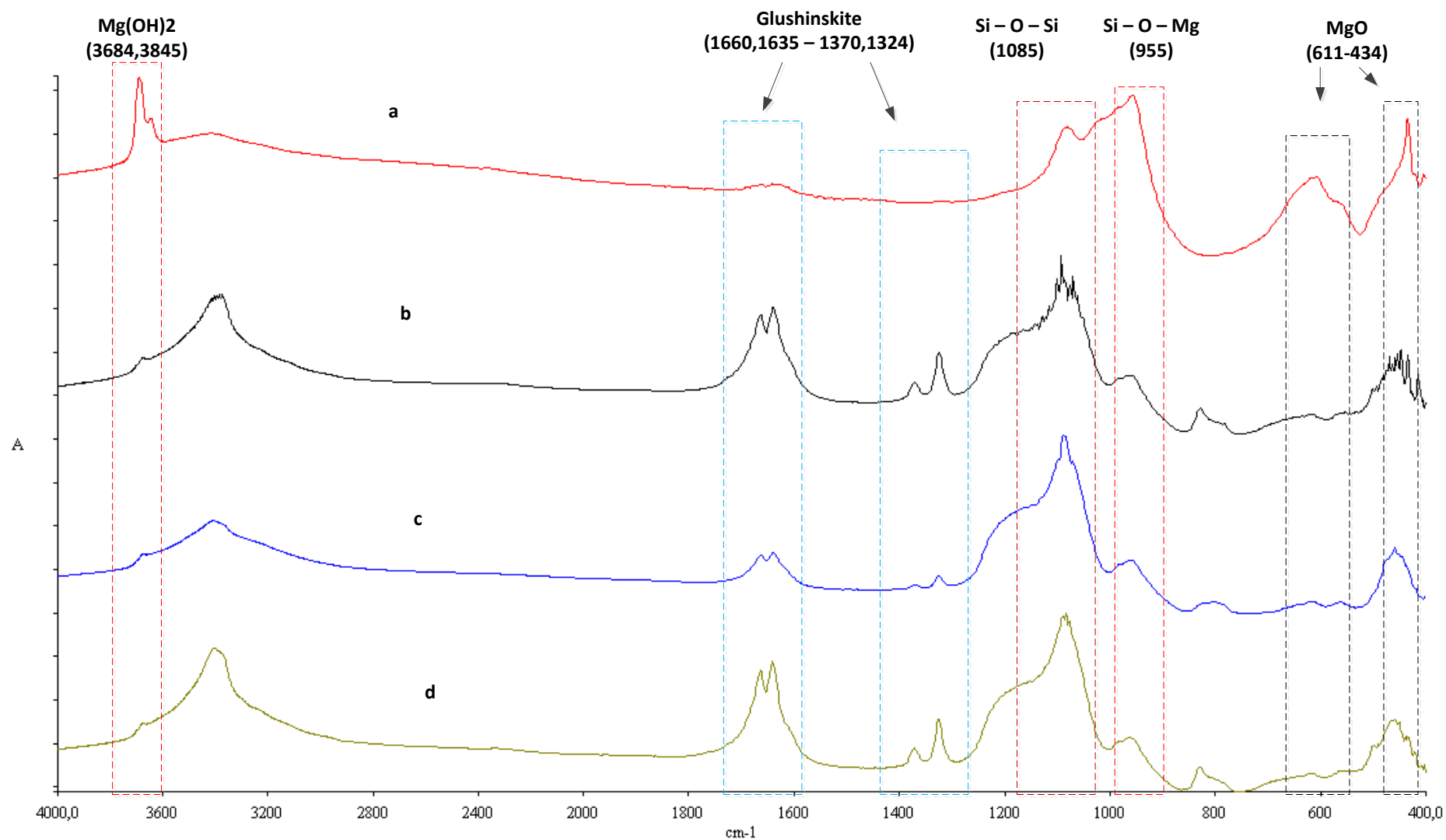
Διάγραμμα 7: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο στους 80 °C την 5<sup>η</sup> και τη 10<sup>η</sup> μέρα



**Διάγραμμα 8: Συγκριτική ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος a) χρυσοτιλικού αμιάντου με νερό b) χρυσοτιλικού αμιάντου με διάλυμα οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M c) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.1 M με χρυσοτιλικό αμιάντο d) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.2 M με χρυσοτιλικό αμιάντο για την 10<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα  $3684 - 3645 \text{ cm}^{-1}$ : Στην περιοχή των κορυφών  $-OH$  το οξείδιο του μαγνησίου έχει την ίδια ένταση κορυφής και στις τρεις συνθέσεις.
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), απορρόφηση στα  $1660 \text{ \& } 1624 \text{ cm}^{-1} - 1370 \text{ \& } 1324 \text{ cm}^{-1}$ : Μεγαλύτερη ένταση παρουσιάζουν η μονή και η τετραπλή σύνθεση οξαλικού οξέος.
- $Si-O-Si$ , απορρόφηση στα  $1085 \text{ cm}^{-1}$ : Σε όλα τα διαλύματα οξαλικού οξέος οι κορυφές της συγκεκριμένης περιοχής εμφανίζονται να έχουν την ίδια ένταση.
- $Si-O-Mg$ , απορρόφηση στα  $955 \text{ cm}^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών  $Si-O-Mg$  φαίνεται εξίσου μειωμένη σε όλα τα διαλύματα.
- $MgO$ , απορρόφηση στα  $611 - 434 \text{ cm}^{-1}$ : Πλήρης απουσία  $MgO$  εμφανίζεται σε όλα τα διαλύματα οξέων με εξαίρεση το διάλυμα συγκέντρωσης 0.05 M όπου η μέτρηση δεν είναι ξεκάθαρη πιθανόν λόγω αστοχίας κατά την παρασκευή της πελλέτας.

Ουσιαστικές αλλαγές από τις αντίστοιχες εντάσεις κορυφών δεν εντοπίζονται και μπορεί να θεωρηθεί πλέον πως το μεγαλύτερο μέρος του μαγνησίου  $Mg^{2+}$  από το εξωτερικό στρώμα βρουσίτη έχει διαλυτοποιηθεί και βρίσκεται πλέον υπό την μορφή οξαλικού μαγνησίου στο υπερκείμενο. Μπορεί λοιπόν να εξαχθεί ως συμπέρασμα πως η αποδόμηση του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει συντελεστεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της τις πρώτες 10 ημέρες.

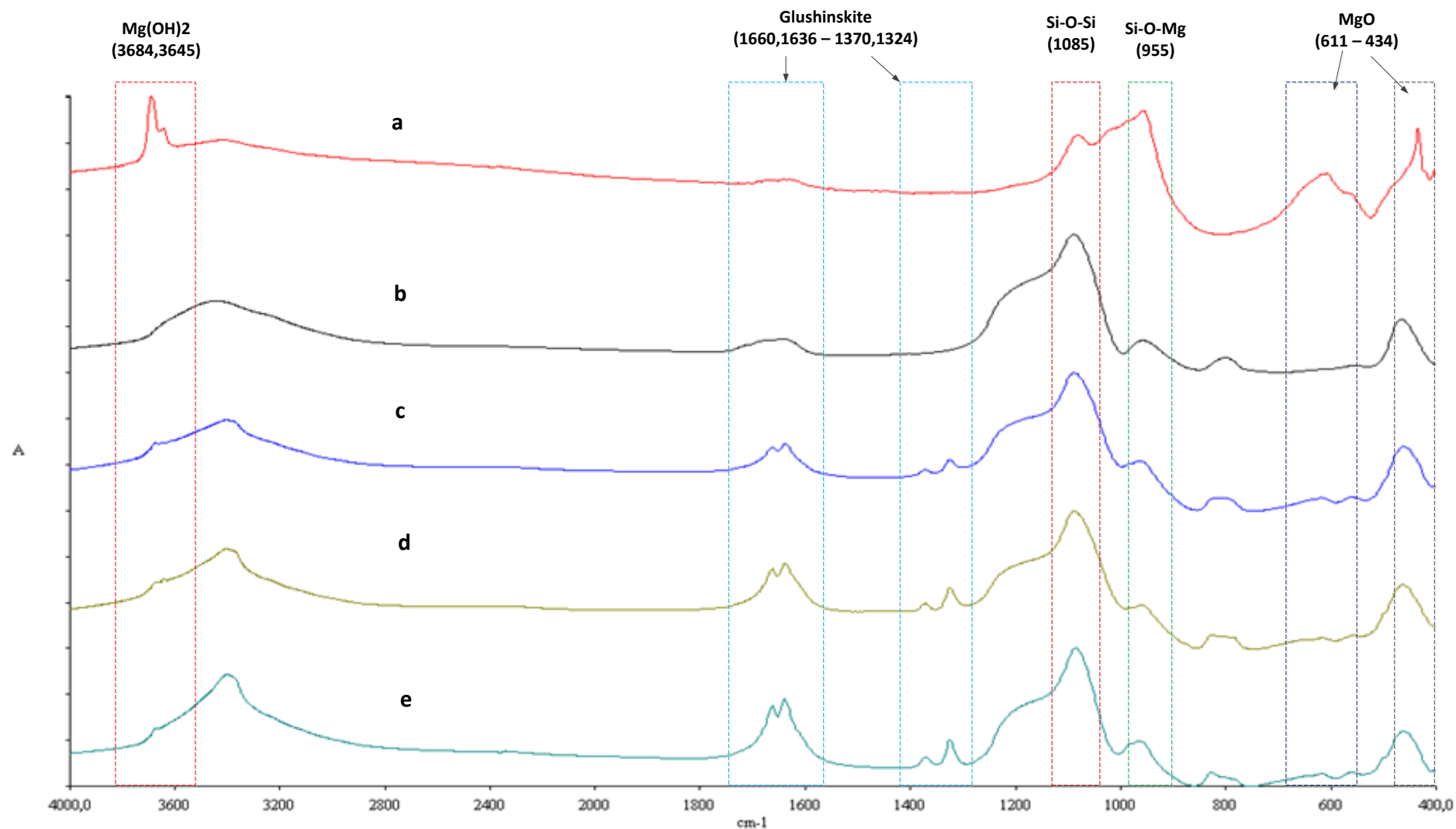


Διάγραμμα 8: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα στους διάφορους τύπους διαλυμάτων στις 10 μέρες α) αμιάντος με νερό β) αμιάντος με οξαλικό οξύ 0.05 M γ) αμιάντος με οξαλικό οξύ 0.1 M δ) αμιάντος με οξαλικό οξύ 0.2 M

**Διάγραμμα 9: Συγκριτική ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος α) χρυσοτιλικού αμιάντου με νερό b) χρυσοτιλικού αμιάντου με διάλυμα HCl 3 M c) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M με χρυσοτιλικό αμιάντο d) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.1 M με χρυσοτιλικό αμιάντο e) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.2 M με χρυσοτιλικό αμιάντο υπό θέρμανση στους 80 °C για την 25<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα 3684 – 3645  $cm^{-1}$ : Στα διαλύματα οξαλικού οξέος η κορυφή εξακολουθεί να υπάρχει με ελάχιστη ένταση, σε αντίθεση με το υδροχλώριο στο οποίο είναι εμφανής η εξάλειψη του  $Mg(OH)_2$
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), απορρόφηση στα 1660 & 1636  $cm^{-1}$  – 1370 & 1324  $cm^{-1}$ : Οι χαρακτηριστικές διπλές κορυφές του οξαλικού μαγνησίου εμφανίζονται μόνο στα διαλύματα οξαλικού οξέος με μεγαλύτερη εκείνη του διαλύματος που θερμάνθηκε στους 80 °C
- Si-O-Si, απορρόφηση στα 1085  $cm^{-1}$ : Σε όλα τα διαλύματα οξέων οι κορυφές του συγκεκριμένου φάσματος εμφανίζονται να έχουν την ίδια ένταση.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα 955  $cm^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg φαίνεται εξίσου μειωμένη σε όλα τα διαλύματα οξέων
- $MgO$ , απορρόφηση στα 613 – 434  $cm^{-1}$ : Πλήρης απουσία  $MgO$  εμφανίζεται σε όλα τα διαλύματα οξέων.

Αποδεικνύεται ότι μεγάλο μέρος της αποδόμησης του χρυσοτιλικού αμιάντου συντελέστηκε τις πρώτες μέρες. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων έχουν πλέον μειωθεί και τα διαγράμματα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από τις πρώτες μέρες. Χαρακτηριστική είναι η πλήρης απουσία κορυφής στο φάσμα του  $MgO$ , ενώ το ζεύγος κορυφών του  $Mg(OH)_2$  είναι απών στη περίπτωση του HCl και εξαιρετικά ασθενές στην περίπτωση των διαλυμάτων οξαλικού οξέος.

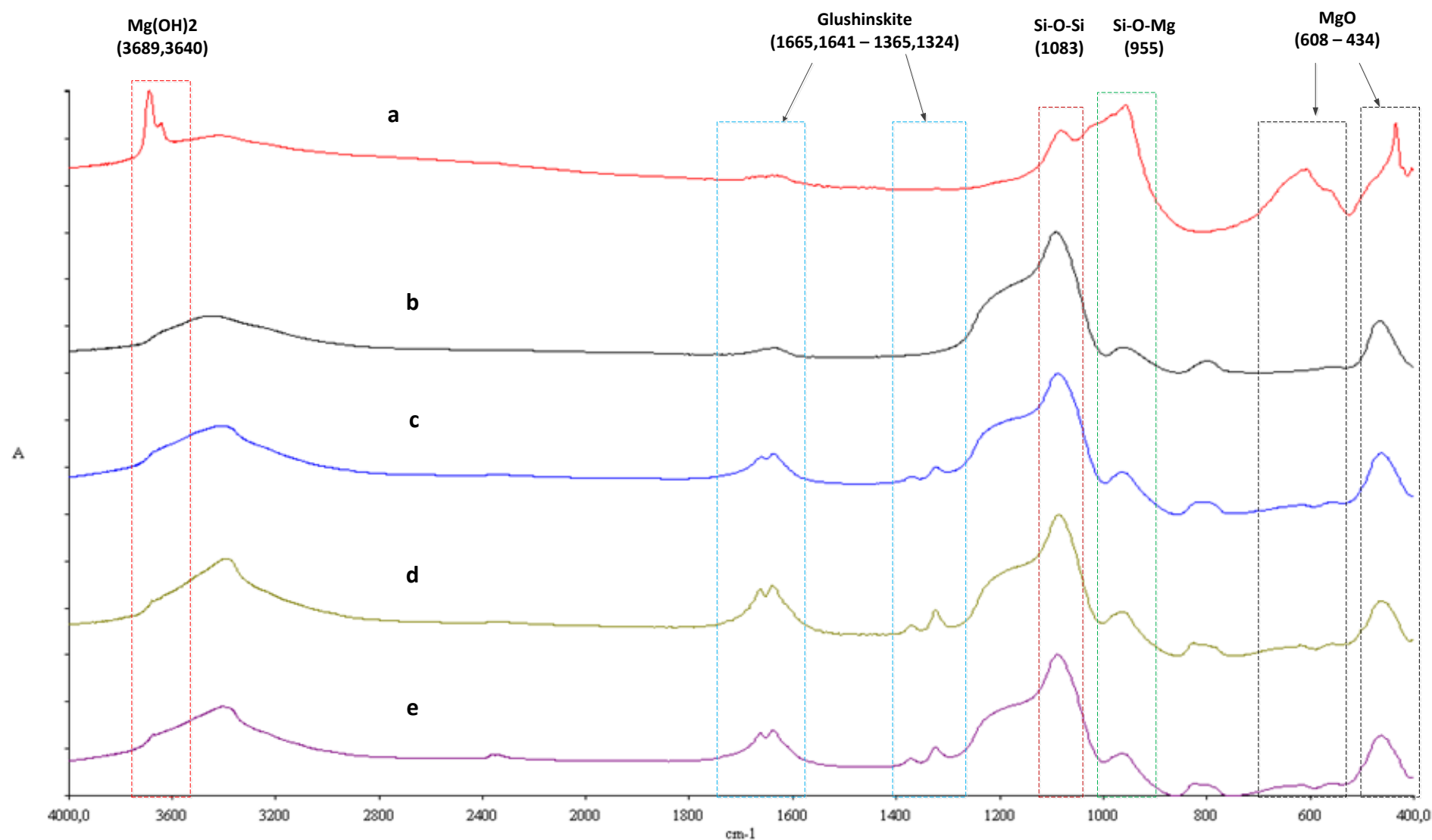


Διάγραμμα 9: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα στους διάφορους τύπους διαλυμάτων στις 25 μέρες α) αμίαντος με νερό b) αμίαντος με HCl 3 M c) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.05 M d) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.1 M e) αμίαντος με οξαλικό οξύ 0.05 M στους 80 °C

**Διάγραμμα 10: Συγκριτική ανάλυση FTIR ιζημάτων διαλύματος: a) χρυσοτιλικού αμιάντου με νερό b) χρυσοτιλικού αμιάντου με διάλυμα HCl 3 M c) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M με χρυσοτιλικό αμιάντο d) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.1 M με χρυσοτιλικό αμιάντο e) οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M με χρυσοτιλικό αμιάντο υπό θέρμανση στους 80 °C για την 50<sup>η</sup> μέρα.**

- $Mg(OH)_2$ , απορρόφηση στα 3684 – 3645  $cm^{-1}$ : Στα διαλύματα οξαλικού οξέος η κορυφή εξακολουθεί να υφίσταται με ελάχιστη ένταση, σε αντίθεση με το υδροχλωρίο στο οποίο είναι εμφανής η εξάλειψη του  $Mg(OH)_2$
- $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Glushinskite), απορρόφηση στα 1660 & 1636  $cm^{-1}$  – 1370 & 1324  $cm^{-1}$ : Οι χαρακτηριστικές διπλές κορυφές του οξαλικού μαγνησίου εμφανίζονται μόνο στα διαλύματα οξαλικού οξέος με μεγαλύτερη εκείνη του διαλύματος που θερμάνθηκε στους 80 °C
- Si-O-Si, απορρόφηση στα 1085  $cm^{-1}$ : Σε όλα τα διαλύματα οξέων οι κορυφές του συγκεκριμένου φάσματος εμφανίζονται να έχουν την ίδια ένταση.
- Si-O-Mg, απορρόφηση στα 955  $cm^{-1}$ : Η κορυφή των δεσμών Si-O-Mg φαίνεται εξίσου μειωμένη σε όλα τα διαλύματα οξέων
- MgO, απορρόφηση στα 613 – 434  $cm^{-1}$ : Πλήρης απουσία MgO εμφανίζεται σε όλα τα διαλύματα οξέων.

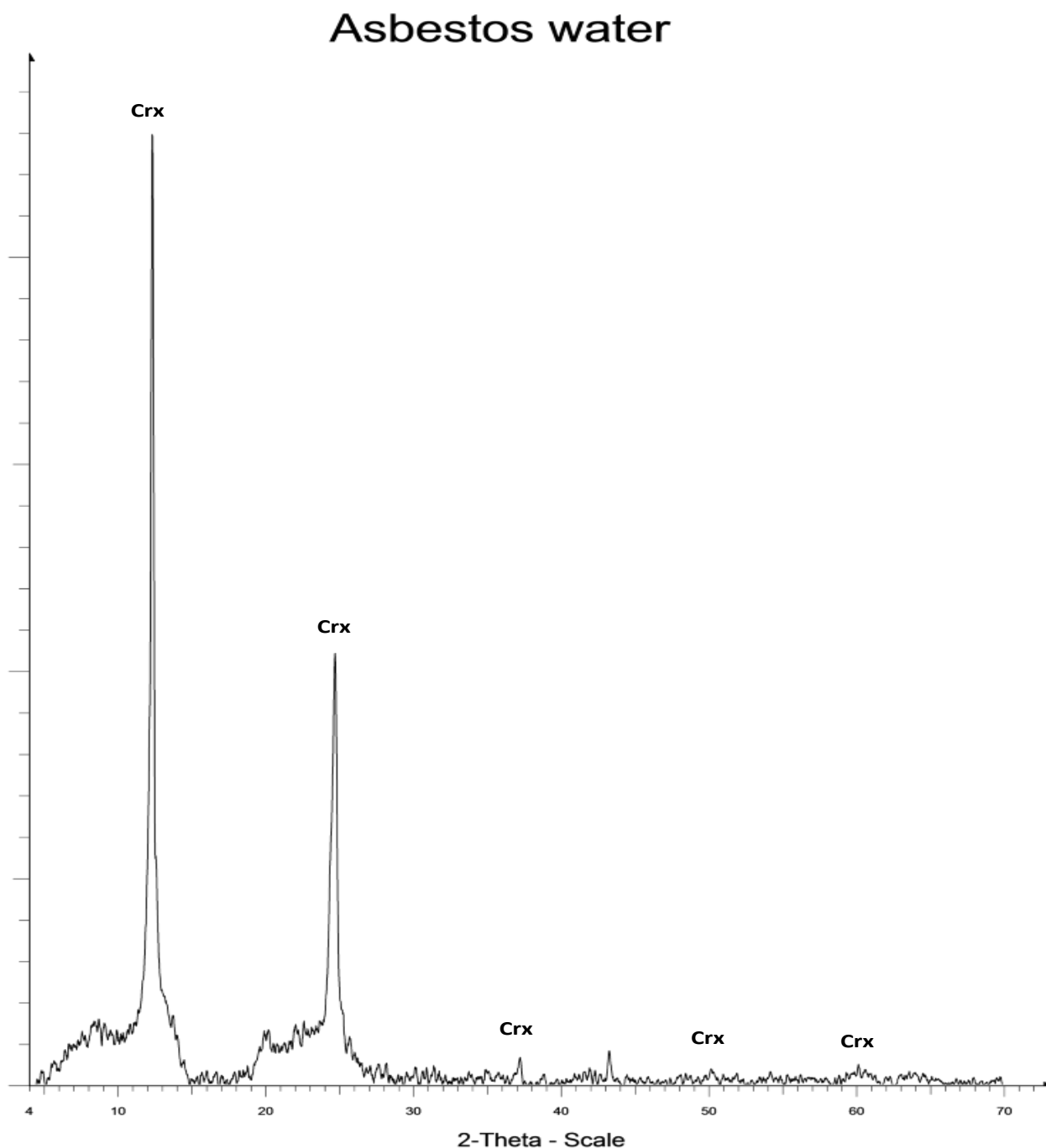
Δεν παρατηρείται καμία σχεδόν διαφορά σε σχέση με το Διάγραμμα 9 στο οποίο οι ενώσεις και οι δεσμοί που εμφανίζονται μέσω των κορυφών έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Επομένως προκύπτει ότι είτε δεν συντελείται πλέον κάποια αντίδραση μεταξύ οξέων και αμιάντου, είτε ότι συνεχίζεται αλλά με πολύ αργούς ρυθμούς, ιδιαίτερα στην περίπτωση των διαλυμάτων οξαλικού οξέος.



Διάγραμμα 10: Συγκριτική ανάλυση FTIR για τα ιζήματα των διαφόρων διαλυμάτων την 50η μέρα α) αμίαντος με νερό β) αμίαντος σε διάλυμα HCl 3 M γ) αμίαντος οξαλικό οξύ 0.05 M δ) αμίαντος σε οξαλικό οξύ 0.1 M ε) αμίαντος σε οξαλικό οξύ 0.05 M στους 80 °C

#### 4.1.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD

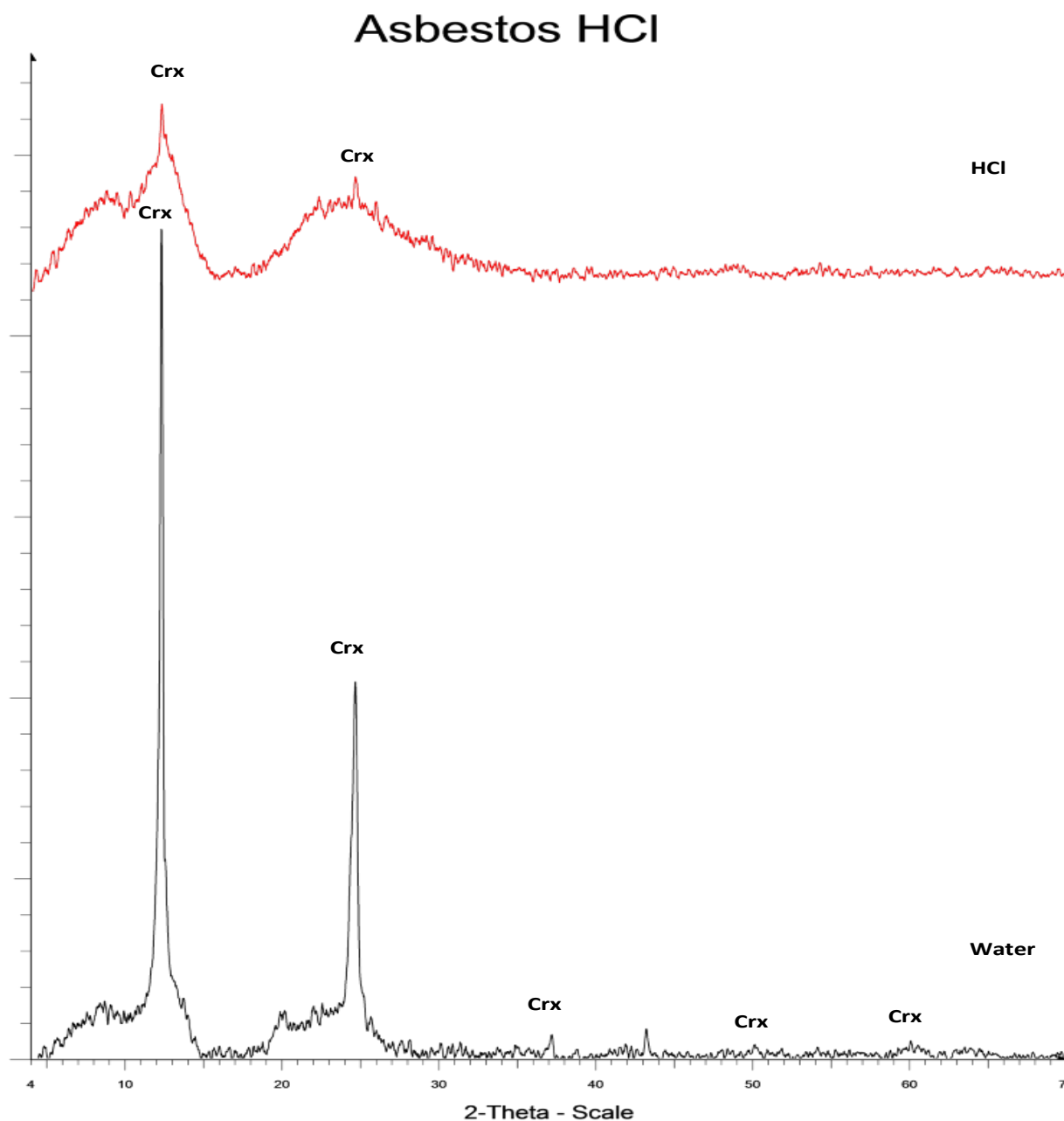
Ακολουθούν τα αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD για τα διαλύματα χρυσοτιλικού αμιάντου με  $\text{H}_2\text{O}$ , του διαλύματος  $\text{HCl}$  3 M και των διαλυμάτων οξαλικού οξέος  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  με συγκεντρώσεις 0.05, 0.1 και 0.2 M.



Διάγραμμα 11: Ανάλυση XRD διαλύματος αμιάντου με  $\text{H}_2\text{O}$ , όπου Crx: χρυσοτιλικός αμιάντος



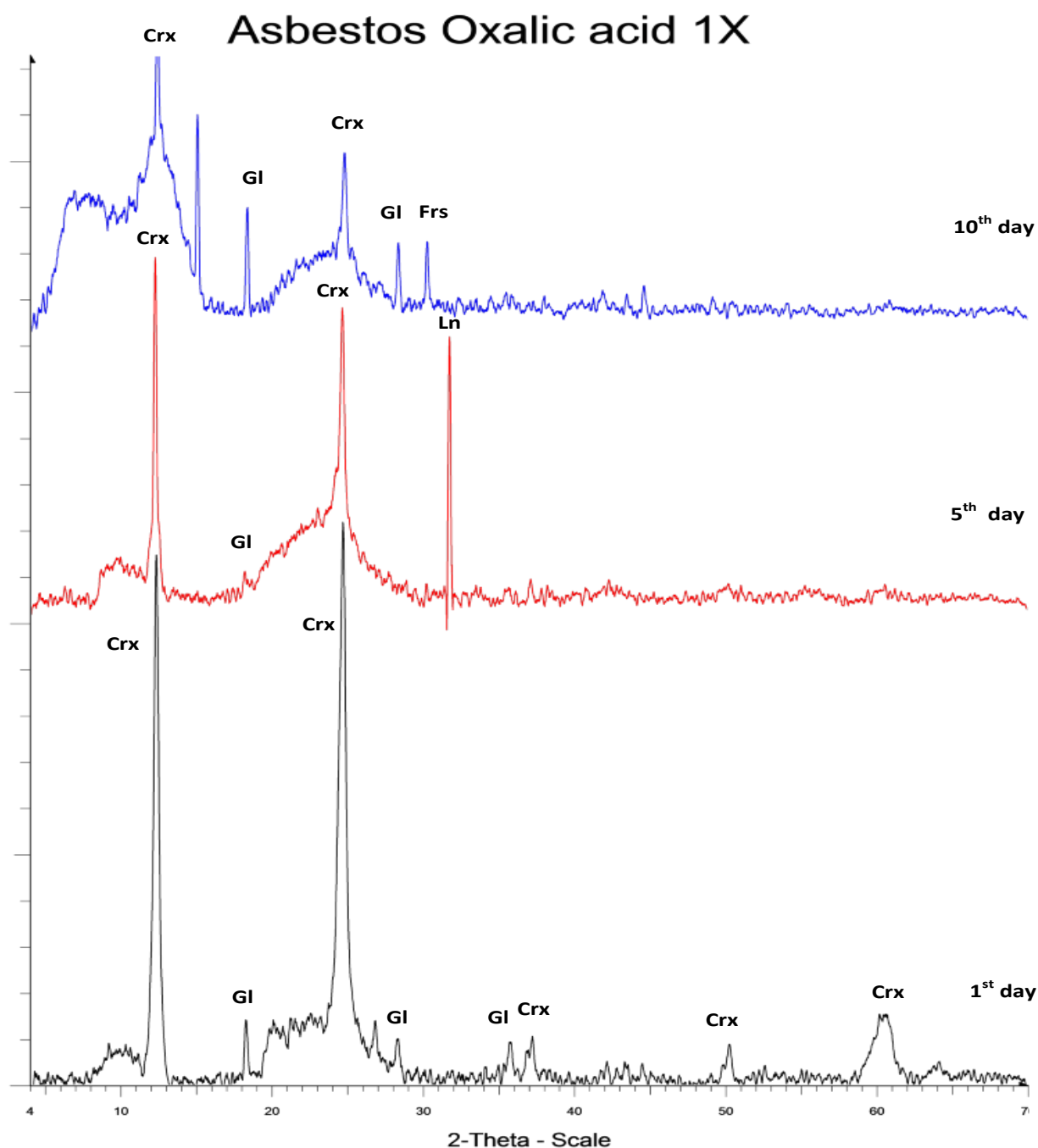
Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζεται το δείγμα αμιάντου σε  $H_2O$  στο οποίο φαίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον χρυσοσίλη. Ο χρυσοσίλης εμφανίζεται σε περισσότερες από μία γωνίες ενώ τα κύρια peak του βρίσκονται σε γωνία περίπου  $12.5^\circ$  και  $24.5^\circ$ .



Διάγραμμα 12: Ανάλυση XRD διαλύματος αμιάντου με διάλυμα HCl 3 M και σύγκριση με το διάλυμα  $H_2O$ , όπου Crx: χρυσοσιλικός αμιάντος

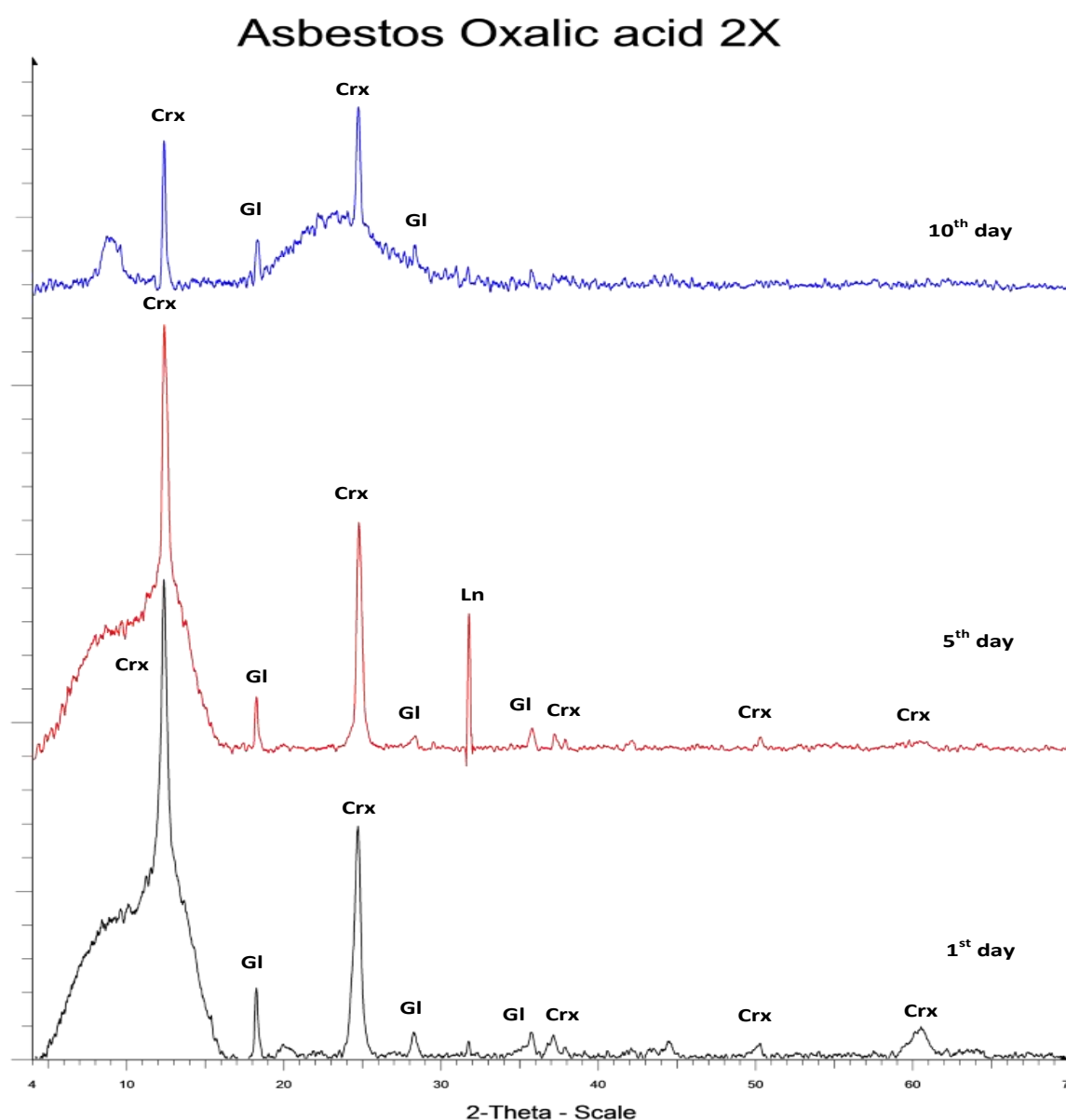
Στο Διάγραμμα 12 απεικονίζεται το ίζημα του διαλύματος HCl 3 M με αμιάντο την  $10^{\eta}$  μέρα. Παρατίθεται επίσης και το διάγραμμα XRD του μίγματος αμιάντου με νερό.

Μέσα από την ορυκτολογική ανάλυση παρατηρείται ότι το δείγμα διαλύματος HCl παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαφοροποίηση και υποδεικνύει πλέον υλικό άμορφο στο οποίο είτε υπάρχει ραγδαία μείωση των κύριων κορυφών που απευθύνονται στον χρυσοτίλη, είτε πλήρης εξάλειψή τους όσον αφορά τις δευτερεύουσες κορυφές στις γωνίες  $38.5^\circ$ ,  $50^\circ$  και  $60^\circ$ .



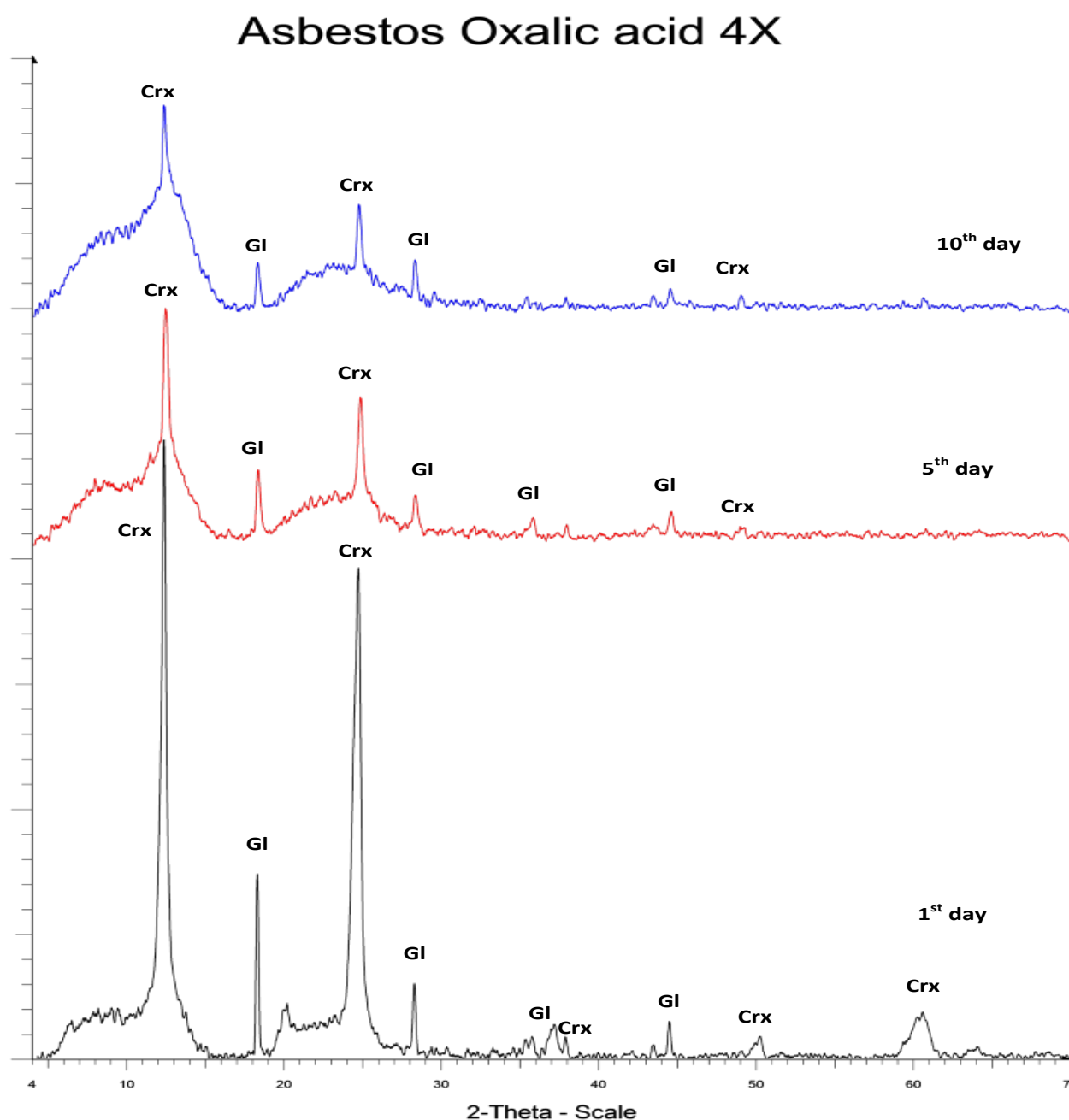
Διάγραμμα 13: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 10<sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος, Gl: Glushinskite, Frs: φορστερίτης, Ln: Lansfordite

Στο Διάγραμμα 13 παρατίθεται η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M για τη 1<sup>η</sup>, την 5<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> μέρα. Παρατηρείται σταθερή μείωση των peak του χρυσοτίλη, ενώ επιβεβαιώνεται, όπως αναλύθηκε και στα διαγράμματα FTIR, η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite) κυρίως στις γωνίες 18.5° και 28.5°. Η εμφάνιση του γίνεται από την πρώτη κιόλας μέρα. Την 10<sup>η</sup> μέρα διαπιστώνεται ένα peak το οποίο αντιστοιχεί στον φορστερίτη ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) προϊόν που δημιουργείται κυρίως κατά την θερμική επεξεργασία του χρυσοτίλη και προέρχεται από την ανακρυστάλλωσή του. Το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται ως μη τοξικό (Αναστασιάδου, 2011). Τέλος, ένα πολύ μεγάλο peak παρατηρήθηκε την 5<sup>η</sup> ημέρα σε γωνία 31.5° και αποδίδεται στο ορυκτό Lansfordite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) το οποίο εμφανίστηκε μόνο σε αυτή την μέρα όπως και στην ίδια μέρα στο διάλυμα οξαλικού 0.1 M ενώ απουσιάζει από όλες τις υπόλοιπες αφού αποτελεί ένα εξαιρετικά ασταθές ορυκτό σε θερμοκρασίες > 10 °C όπου σχηματίζεται κατά τη διάρκεια έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα με απορρόφηση ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$  (Ming & Franklin, 1985).



Διάγραμμα 14: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.1 M με αμίαντο για την 1<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 10<sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτιλικός αμίαντος, Gl: Glushinskite, Ln: Lansfordite

Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζεται η πορεία της αντίδρασης του αμιάντου σε διάλυμα οξαλικού οξέος 0.1 M για την 1<sup>η</sup>, την 5<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> μέρα. Τα peak του χρυσοτίλη μειώνονται ενώ εμφανίζεται από την πρώτη κιόλας μέρα το οξαλικό μαγνήσιο όπως και στην πιο αραιά σύνθεση οξαλικού. Αξίζει να αναφερθεί η εμφάνιση στην 5<sup>η</sup> μέρα, όπως και προηγουμένως, το peak του ασταθούς ορυκτού Lansfordite.

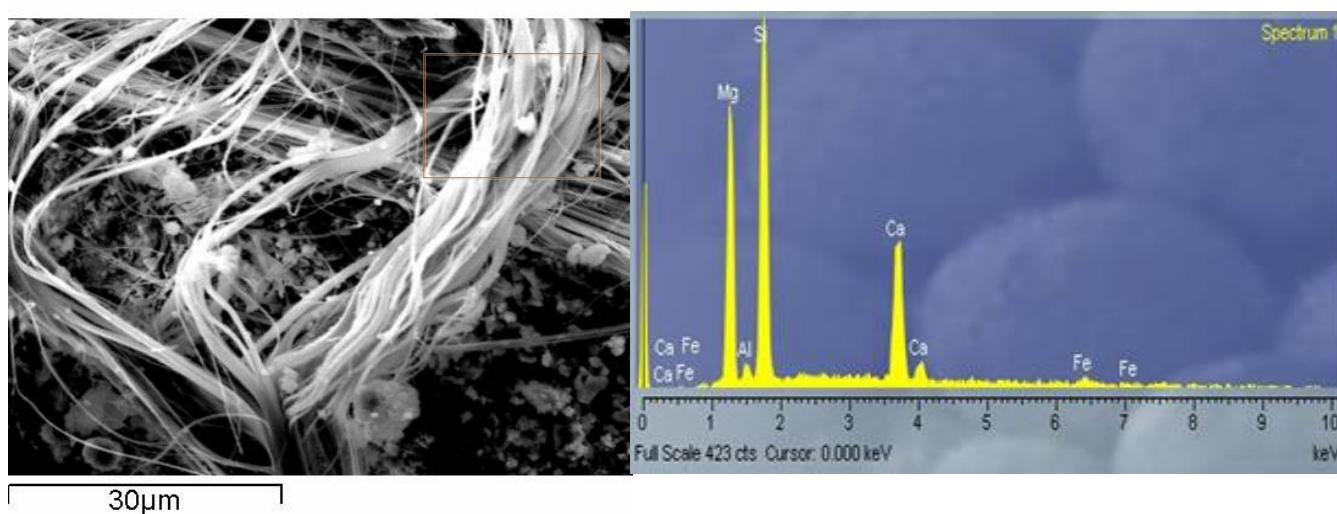


Διάγραμμα 15: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.2 M με αμιάντο για την 1<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 10<sup>η</sup> μέρα, όπου Crx: χρυσοτίλης αμιάντος, Gl: Glushinskite

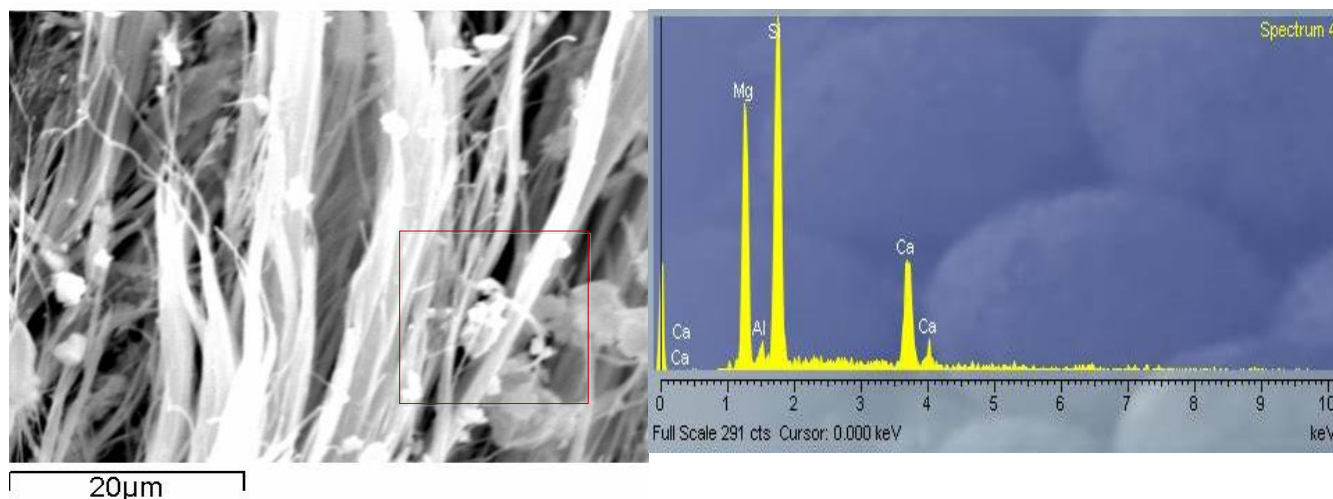
Στο Διάγραμμα 15 απεικονίζεται η πορεία της αντίδρασης του αμιάντου σε διάλυμα οξαλικού οξέος 0.2 M για την 1<sup>η</sup>, την 5<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> μέρα. Είναι ξεκάθαρη η επίδραση που έχει στην αποδόμηση του χρυσοτίλη η αύξηση της δόσης οξαλικού οξέος, αφού ραγδαία μείωση των peak του χρυσοτίλη λαμβάνει χώρα μέχρι την 5<sup>η</sup> μέρα. Την 10<sup>η</sup> μέρα πλέον το διάγραμμα δείχνει παρουσία άμορφου υλικού με ασθενείς κορυφές στις περιοχές του χρυσοτίλη.

## 4.2 Φωτογραφίες επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM

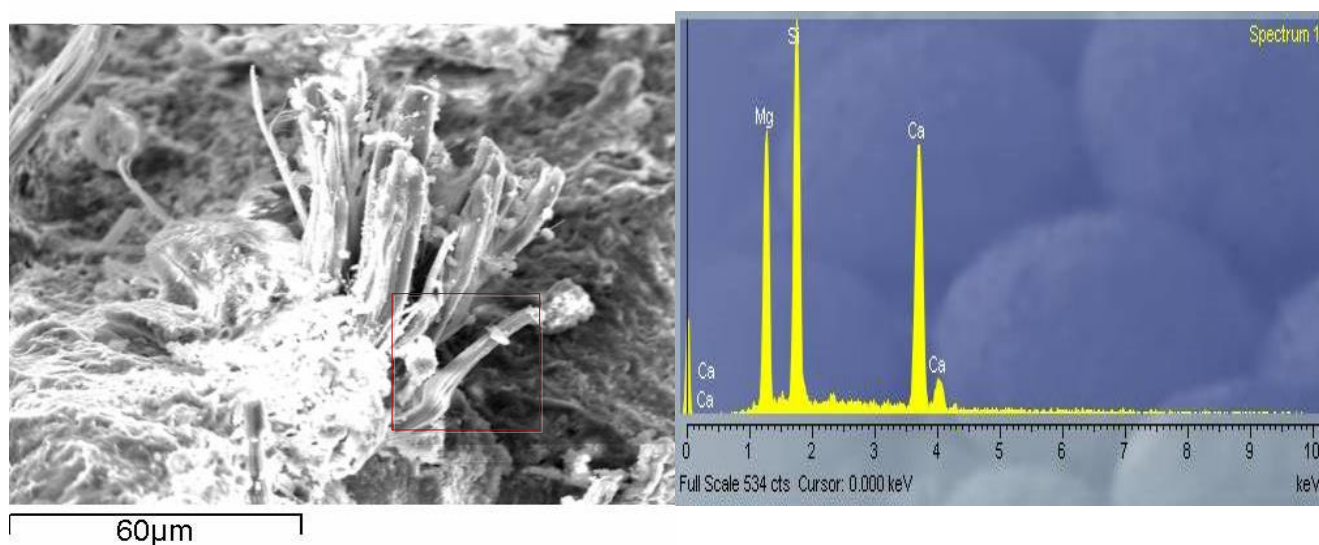
Παρατίθενται φωτογραφίες που ελήφθησαν κατά τη μελέτη μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ανεπεξέργαστου τμήματος πλακιδίου αμιαντοτσιμέντου και για επεξεργασμένα πλακίδια με διάλυμα οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  0.05 M και 0.1 M μαζί με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDS.



Εικόνα 19: Δείγμα ανεπεξέργαστου αμιαντοτσιμέντου



Εικόνα 20: Δείγμα επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με διάλυμα οξαλικού οξέος 0.05 M



Εικόνα 21: Δείγμα επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με διάλυμα οξαλικού οξέος 0.1 M

Στις παραπάνω φωτογραφίες (Εικόνες 20, 21 και 22) οι μαρκαρισμένες περιοχές αποτελούν το πεδίο της στοιχειακής ανάλυσης EDS. Σύμφωνα με τις φωτογραφίες και τη στοιχειακή ανάλυση δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στο υλικό, παρά μόνο στην τελευταία σύνθεση στην οποία φαίνεται να υπάρχει κάποια αποδόμηση της ίνας. Εντοπίζονται μεγάλες ποσότητες μαγνησίου και στις τρεις περιπτώσεις ενώ υπάρχει και ασβέστιο λόγω της παρουσίας του τσιμέντου στο δείγμα. Τα συγκεκριμένα

αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα πως δεν κατέστη δυνατή η εισχώρηση του διαλύματος οξαλικού οξέος στο εσωτερικό του αμιαντοτσιμέντου μόνο με την εφαρμογή του με πινέλο ώστε να επεξεργαστούν οι ίνες, αφού οι εικόνες δεν απεικονίζουν την εξωτερική επιφάνεια του υλικού αλλά την εσωτερική. Βέβαια η παρουσία μαγνησίου στην στοιχειακή ανάλυση δεν αποδεικνύει πως το στοιχειακό μαγνήσιο ανήκει στις ενώσεις  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  και  $\text{MgO}$ , αφού μέσω των διαγραμμάτων FTIR, για τις περιπτώσεις των επεξεργασμένων ιζημάτων των διαλυμάτων, αποδείχτηκε η δημιουργία ενός νέου ορυκτού, του οξαλικού μαγνησίου  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Glushinskite). Το θέμα αυτό τυγχάνει περαιτέρω διερεύνησης όσον αφορά στις συνθήκες επεξεργασίας των πλακιδίων αμιαντοτσιμέντου με οξαλικό οξύ.

### 4.3 Ανάκτηση $\text{MgO}$

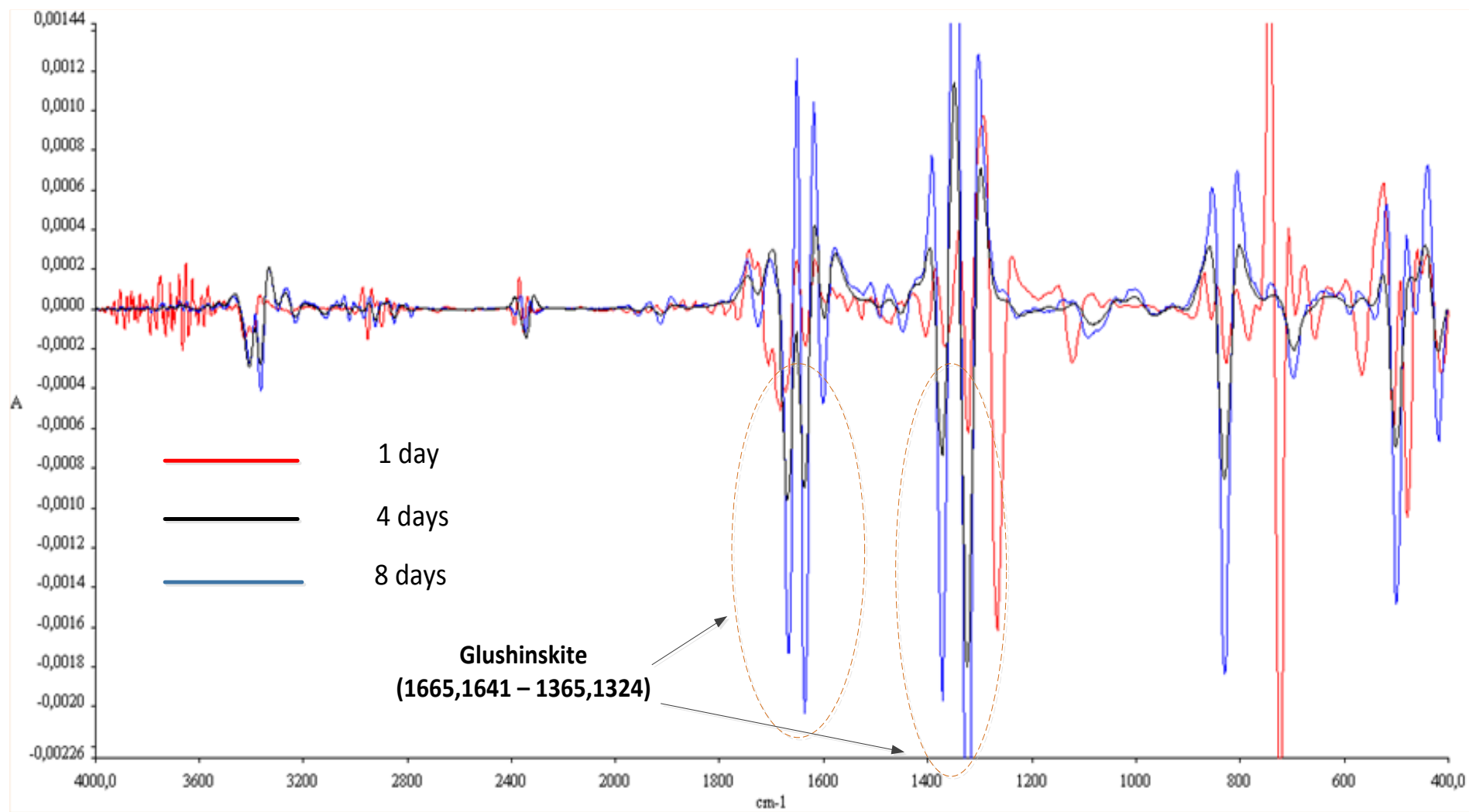
Ακολουθεί η ποιοτική διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκμετάλλευσης των παραπροϊόντων οξαλικού μαγνησίου. Παρουσιάζονται προοδευτικά, σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε, τα διαγράμματα FTIR των υπερκείμενων προς εξέταση για ανάκτηση  $\text{MgO}$ , της θερμοσταθμικής ανάλυσής τους και τέλος το διάγραμμα FTIR των προϊόντων αυτής.

**Διάγραμμα 16: Ανάλυση FTIR δειγμάτων υπερκείμενων διαλύματος οξαλικού οξέος  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.05 M με καθαρό χρυσοτιλικό αμίαντο από για την 1<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 8<sup>η</sup> μέρα.**

➤  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Glushinskite), απορρόφηση στα  $1665 \text{ \& } 1641 \text{ cm}^{-1}$  –  $1365 \text{ \& } 1324 \text{ cm}^{-1}$ : Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι στην περιοχή του οξαλικού μαγνησίου η ένταση της κορυφής είναι πολύ μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες, σε αντίθεση με την κορυφή που αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα που είναι ασθενής

Από το Διάγραμμα 16 προκύπτει πως η δημιουργία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite) συντελείται αρχικά με αργό ρυθμό και μετά τις πρώτες ημέρες επιταχύνεται φτάνοντας την 8<sup>η</sup> μέρα όπου έχει την μέγιστη τιμή του. Θεωρήθηκε η τελευταία ημέρα ως βέλτιστο σημείο για χρησιμοποίηση δείγματος για θερμική ανάλυση αφενός διότι η ποσότητα οξαλικού μαγνησίου είναι μεγαλύτερη και αφετέρου γιατί βρέθηκε ότι η σύνθεση οξαλικού οξέος 0.05 M περιέχει την μικρότερη περίσσεια  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Επίσης, αποδείχτηκε πως ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται εντυπωσιακά μετά την 8<sup>η</sup> μέρα. Δοκιμάστηκε επίσης δείγμα της πρώτης μέρας για σύγκριση των αποτελεσμάτων.



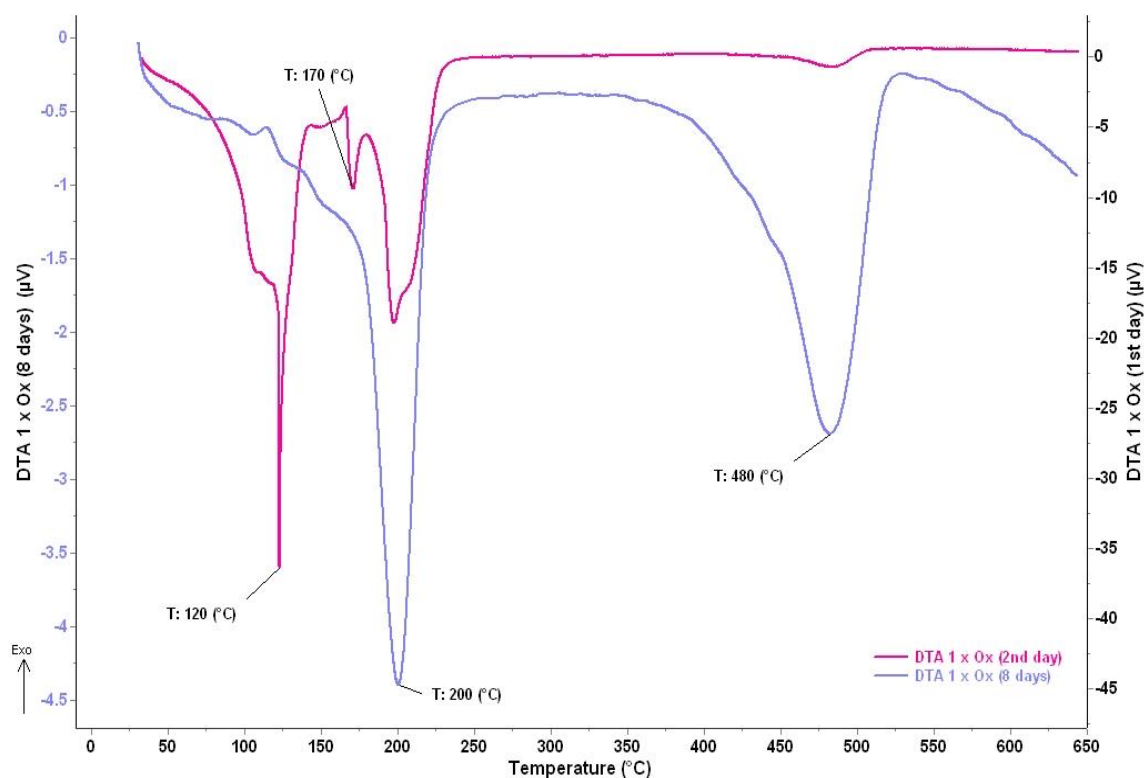


Διάγραμμα 16: Ανάλυση FTIR δειγμάτων υπερκείμενων από το διάλυμα οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 8<sup>η</sup> ημέρ

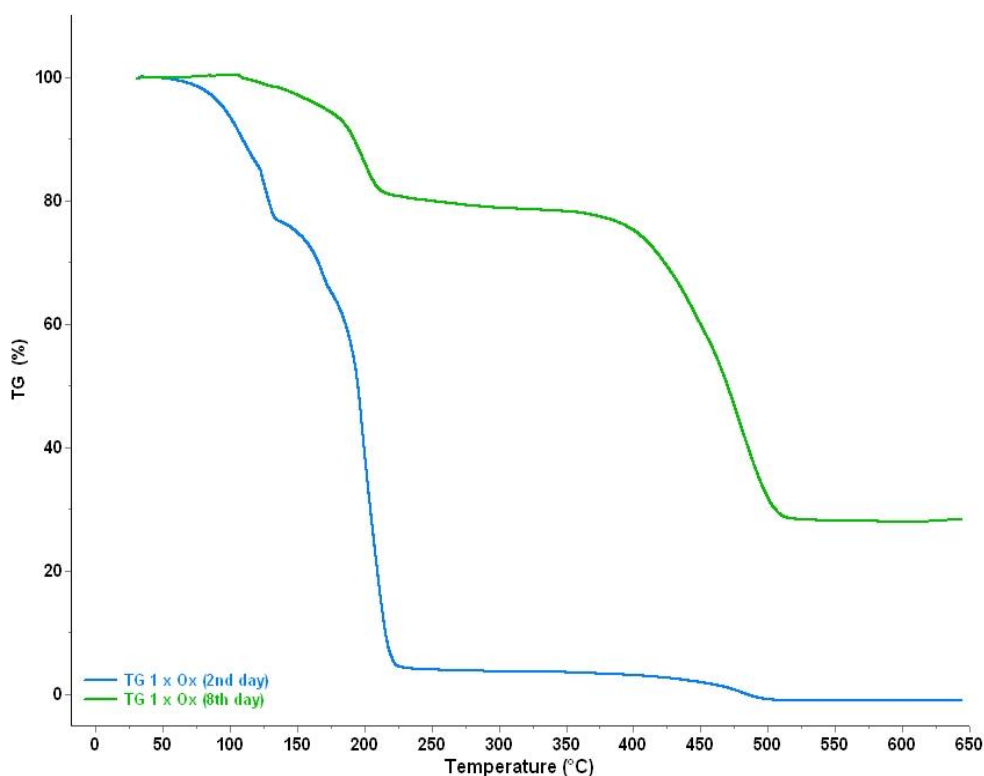
### Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης

Στο Διάγραμμα 17 απεικονίζονται οι αντιδράσεις που συντελέστηκαν κατά την θερμική επεξεργασία. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το δείγμα περιέχει οξαλικό οξύ  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  και οξαλικό μαγνήσιο  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Στους 120, 170 και 200 °C το οξαλικό οξύ αρχικά και μετά το οξαλικό μαγνήσιο χάνουν τα κρυσταλλικά  $H_2O$  του μορίου τους φτάνοντας έτσι στους 480 °C όπου διαπιστώνεται η πλήρης διάσπασή τους και δημιουργία οξειδίου του μαγνησίου  $MgO$ . Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ένταση της κορυφής κατά τη δημιουργία οξειδίου του μαγνησίου στα δύο δείγματα γιατί όπως αποδείχτηκε στο διάγραμμα 13 της ανάλυσης FTIR είναι μεγάλη η διαφορά συγκέντρωσης  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  μεταξύ των δυο δειγμάτων (Mohandes et al., 2010).

Στο Διάγραμμα 18 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το υπερκείμενο της 1<sup>ης</sup> ημέρας έχασε σχεδόν όλη του τη μάζα αφού περιείχε κατά κύριο λόγο οξαλικό οξύ, το οποίο διασπάστηκε σε θερμοκρασία 200 °C. Αντιθέτως το υπερκείμενο της 8<sup>ης</sup> ημέρας παρουσιάζει απώλεια μάζας περίπου 70% .



Διάγραμμα 17: Θερμική ανάλυση υπερκείμενου διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 2 και 8 μέρες για 0- 650 °C



Διάγραμμα 18: Απώλεια μάζας λόγω θερμικής ανάλυσης υπερκείμενου διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για 2 και 8 μέρες για 0 – 650 °C

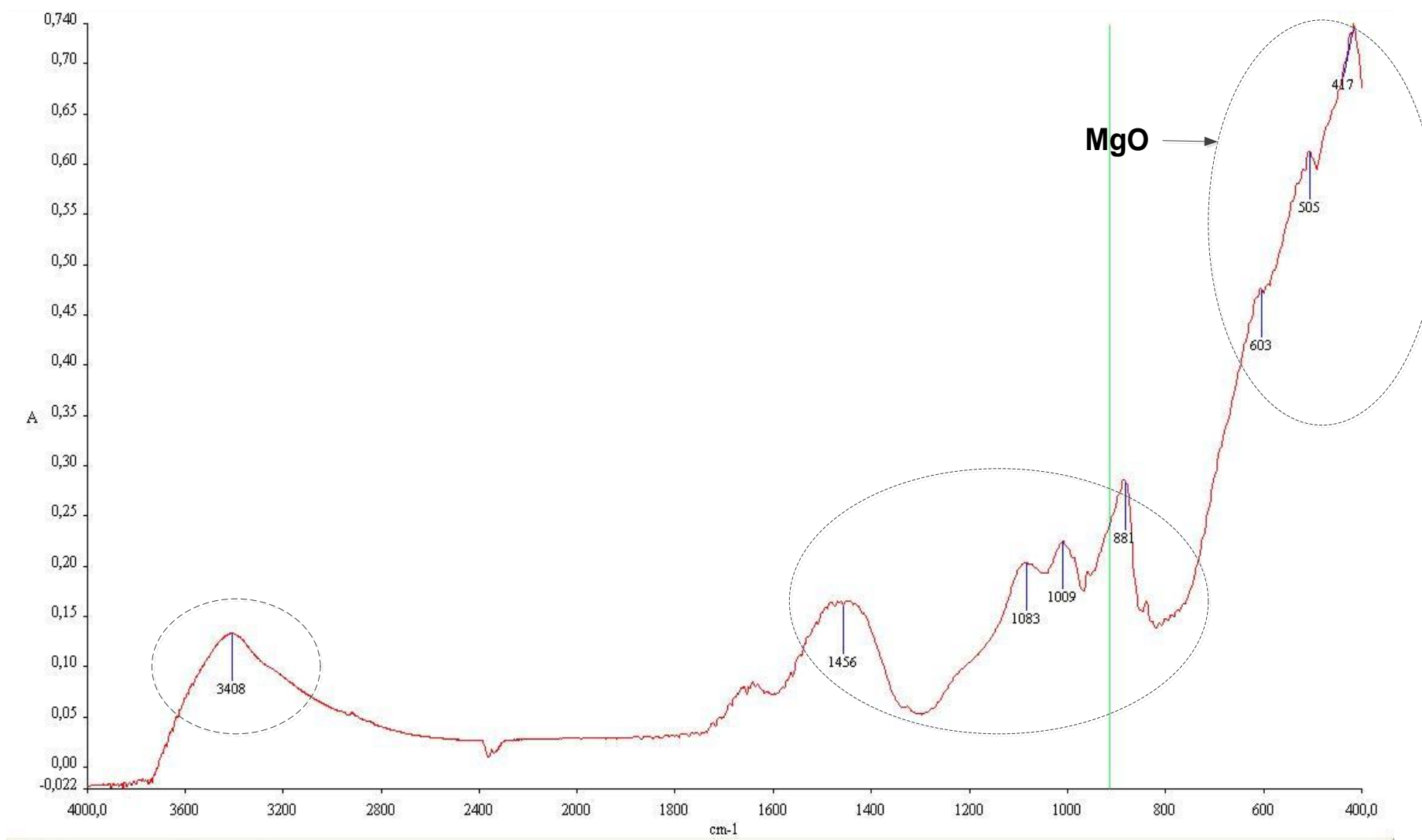
Στο Διάγραμμα 17 απεικονίζονται η πορεία αποσύνθεσης των ενώσεων που περιέχονται στο υπερκείμενο κατά την θερμική επεξεργασία. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το δείγμα περιέχει οξαλικό οξύ  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$  και οξαλικό μαγνήσιο  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Στους 120, 170 και 200 °C το οξαλικό οξύ αρχικά και μετά το οξαλικό μαγνήσιο χάνουν τα κρυσταλλικά  $H_2O$  του μορίου τους φτάνοντας έτσι στους 480 °C όπου επικρατεί πλήρη διάσπασή τους και δημιουργία οξειδίου του μαγνησίου  $MgO$ . Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ένταση της κορυφής κατά τη δημιουργία οξειδίου του μαγνησίου στα δύο δείγματα γιατί όπως αποδείχτηκε στο Διάγραμμα 16 της ανάλυσης FTIR είναι μεγάλη η διαφορά συγκέντρωσης  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  μεταξύ των δυο δειγμάτων (Mohandes et al., 2010).

Στο Διάγραμμα 18 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το υπερκείμενο της 1<sup>ης</sup> ημέρας έχασε σχεδόν όλη του τη μάζα αφού περιείχε κατά κύριο λόγο οξαλικό οξύ, το οποίο διασπάστηκε σε θερμοκρασία 200 °C. Αντιθέτως, το υπερκείμενο της 8<sup>ης</sup> ημέρας παρουσιάζει απώλεια μάζας περίπου 70% .

**Διάγραμμα 19: Ανάλυση FTIR προϊόντος θερμοβαρικής ανάλυσης**

Στο φάσμα του Διαγράμματος 19, στους κυματαριθμούς των 603, 505 και 417  $\text{cm}^{-1}$  κυμαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του  $\text{MgO}$ . Η ομάδα κορυφών από 881 έως 1456  $\text{cm}^{-1}$  βρίσκεται στη ζώνη απορρόφησης των  $\text{CO}_3^{2-}$ . Τέλος, η κορυφή στα 3408  $\text{cm}^{-1}$  κυμαίνεται στην περιοχή των ομάδων  $\text{O}-\text{H}$  και αποδίδεται σε  $\text{H}_2\text{O}$ .

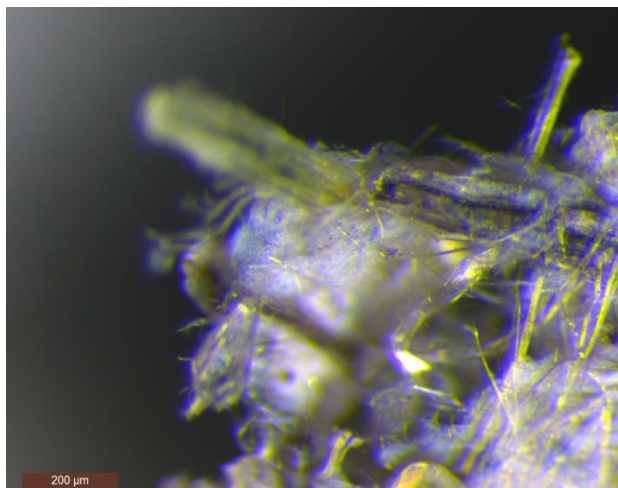
Οι κορυφές του μαγνησίου είναι πολύ υψηλότερες σε σχέση με τα υπόλοιπα φάσματα. Αυτό υποδεικνύει την υψηλότερη συγκέντρωση  $\text{MgO}$  στο δείγμα. Όσον αφορά στις υπόλοιπες κορυφές, στην περιοχή των  $\text{CO}_3^{2-}$ , τα ανθρακικά άλατα απορροφώνται από την επιφάνεια του  $\text{MgO}$  όταν αυτό εκτίθεται στην ατμόσφαιρα. Αναλόγως και για την κορυφή 3408  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται πιθανόν στο ότι υπήρξε επίσης κάποια προσρόφηση υγρασίας όταν αυτό εκτέθηκε στην ατμόσφαιρα (Sivasankari et al., 2014; Sadeghi & Hosseini, 2012).



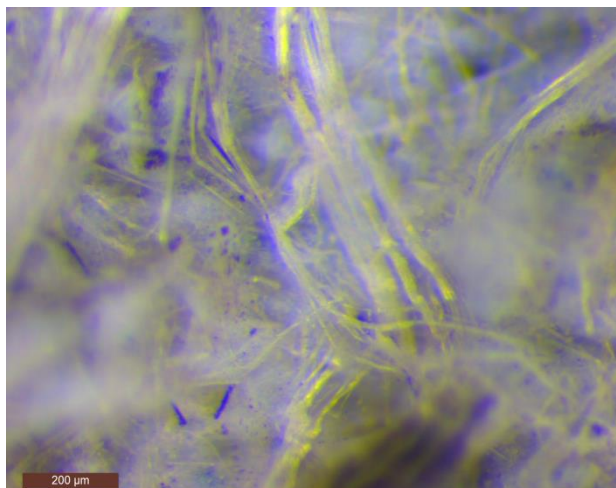
Διάγραμμα 19: Ανάλυση FTIR προϊόντος θερμοβαρικής ανάλυσης

## 4.4 Φωτογραφίες Στερεοσκοπίου

Στις Εικόνες 22 και 23 παρουσιάζεται ως δείγμα αναφοράς ο καθαρός χρυσοσιλικός αμίαντος που αναμίχθηκε μόνο με  $H_2O$ . Χαρακτηριστική είναι η ινώδης δομή του που χωρίζεται σε μεγάλες ίνες και σε ινίδια.

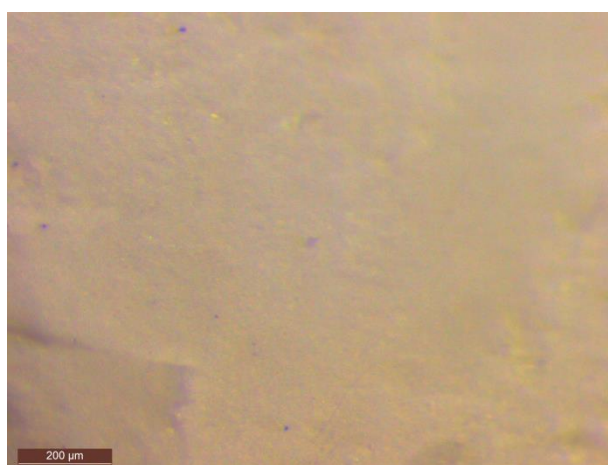


Εικόνα 22: Καθαρός χρυσοσιλικός αμίαντος



Εικόνα 23: Καθαρός χρυσοσιλικός αμίαντος (2)

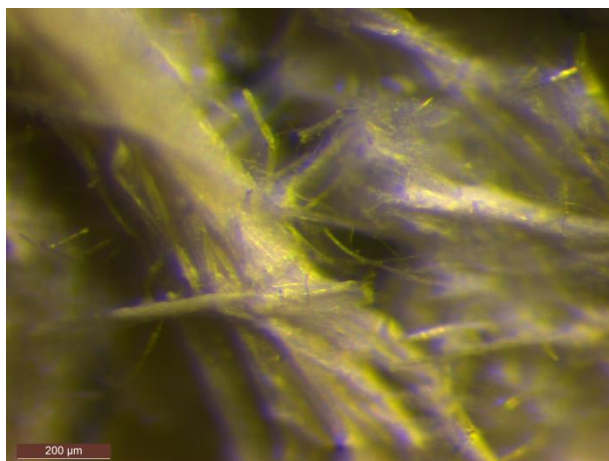
Το δείγμα που παρουσιάζεται στην εικόνα 24 αποτελεί προϊόν επεξεργασίας με HCl μετά το πέρας 10 ημερών. Δεν είναι εφικτός ο εντοπισμός ινών στο δείγμα το οποίο δεν έχει καμία απολύτως ομοιότητα με τις προηγούμενες φωτογραφίες επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την εξαιρετική επίδραση του υδροχλωρίου στον αμίαντο.



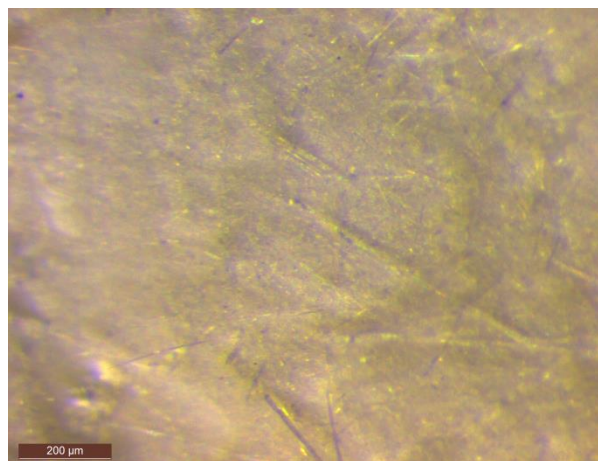
Εικόνα 24: Ίζημα διαλύματος χρυσοσίλη με HCl 10<sup>η</sup> μέρα



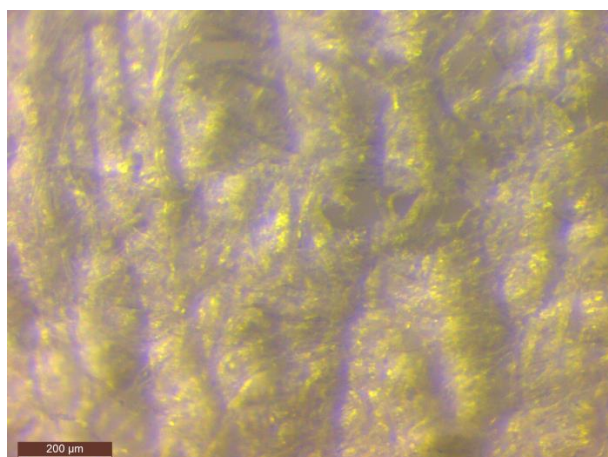
Στις Εικόνες 25, 26 και 27 παρουσιάζεται η πορεία της εξέλιξης της αποδόμησης των ινών του χρυσοτίλη. Παρατηρείται πως την πρώτη μέρα η ινώδης δομή δεν έχει υποστεί μεγάλη αλλαγή, ενώ μετά από 5 μέρες είναι λίγες οι ίνες που μπορούσαν να γίνουν ορατές με το στερεοσκόπιο. Τέλος, την 10η μέρα καμία ίνα δεν ήταν πλέον ορατή.



Εικόνα 25: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 1<sup>η</sup> μέρα



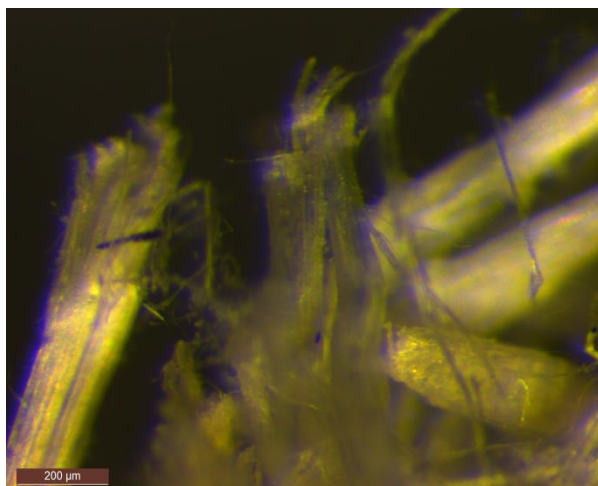
Εικόνα 26: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 5<sup>η</sup> μέρα



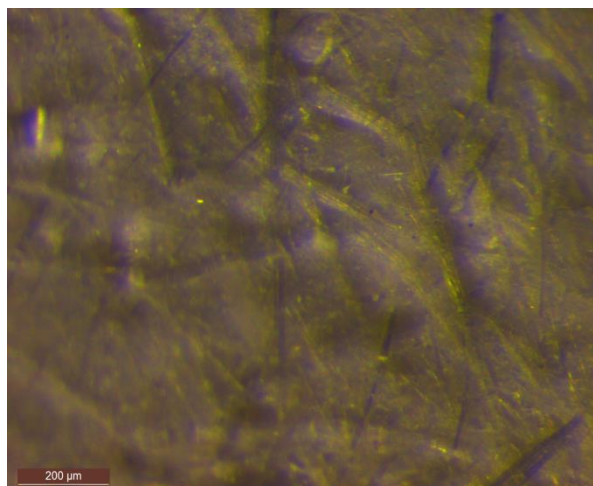
Εικόνα 27: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M 10<sup>η</sup> μέρα



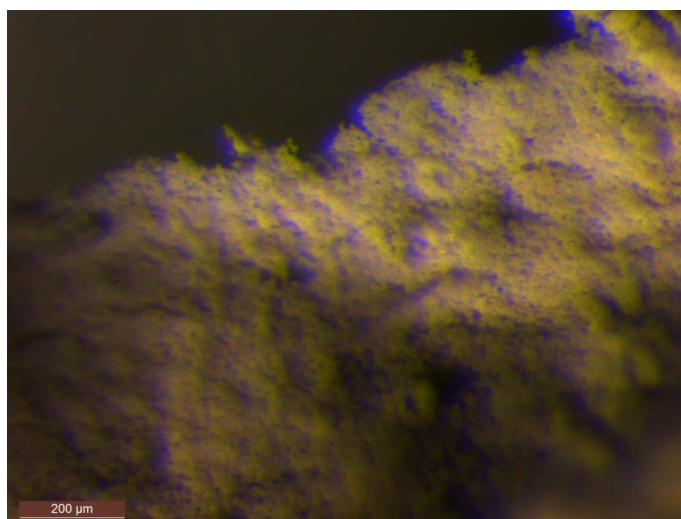
Όπως και στην προηγούμενη σύνθεση έτσι και εδώ η πορεία της χημικής επίδρασης είναι παρόμοια. Στην Εικόνα 30 διακρίνεται η παρουσία ενός υλικού άμορφου πλέον και όχι ινώδους.



Εικόνα 28: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 1<sup>η</sup> μέρα

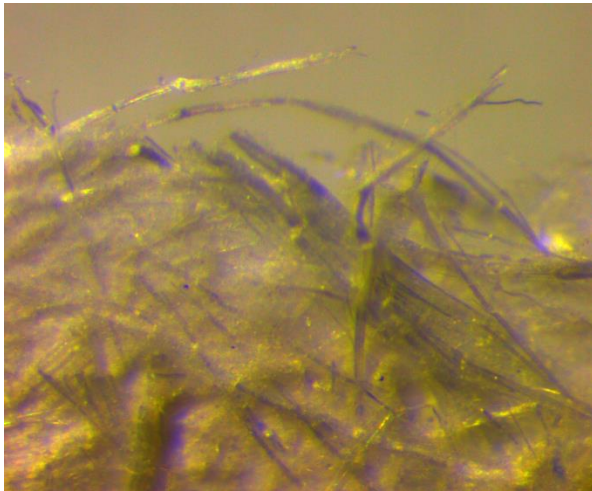


Εικόνα 29: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 5<sup>η</sup> μέρα

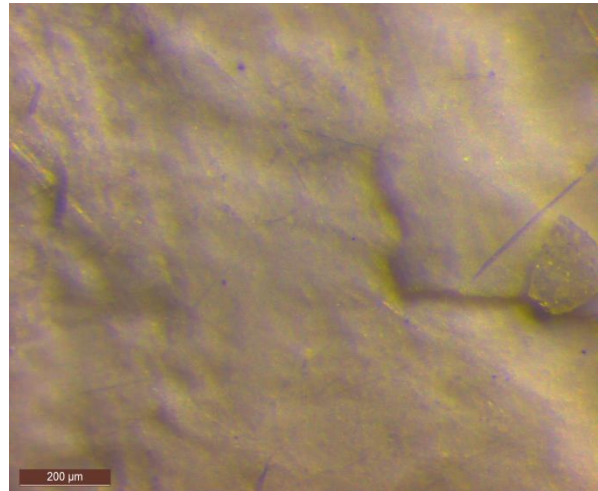


Εικόνα 30: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.1 M 10<sup>η</sup> μέρα

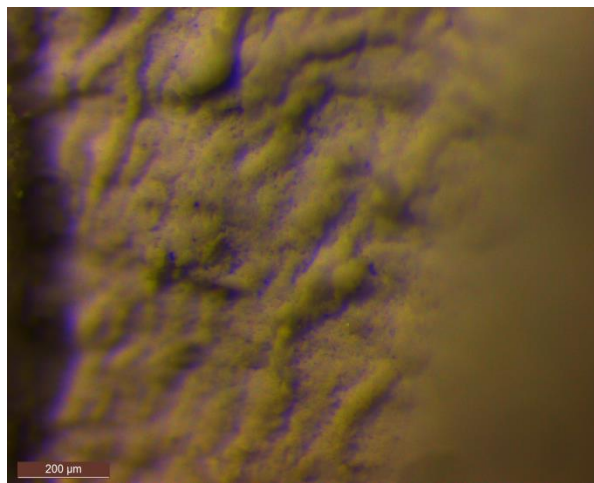
Στην Εικόνα 31 ο χρυσοτιλικός αμιάντος διακρίνεται ελάχιστα επεξεργασμένος σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις που δεν υπήρχε καμία ουσιαστική διαφορά, ενώ στην Εικόνα 32 η διαφορά από τις αντίστοιχες φωτογραφίες την ίδια μέρα είναι σημαντική. Το ίζημα πλέον έχει αλλάξει μορφολογία και μπορεί να συγκριθεί με τις εικόνες της 10<sup>ης</sup> μέρας. Τέλος, η Εικόνα 33 επιβεβαιώνει τις πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζοντας ένα υλικό χωρίς ίνες.



Εικόνα 31: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 1<sup>η</sup> μέρα



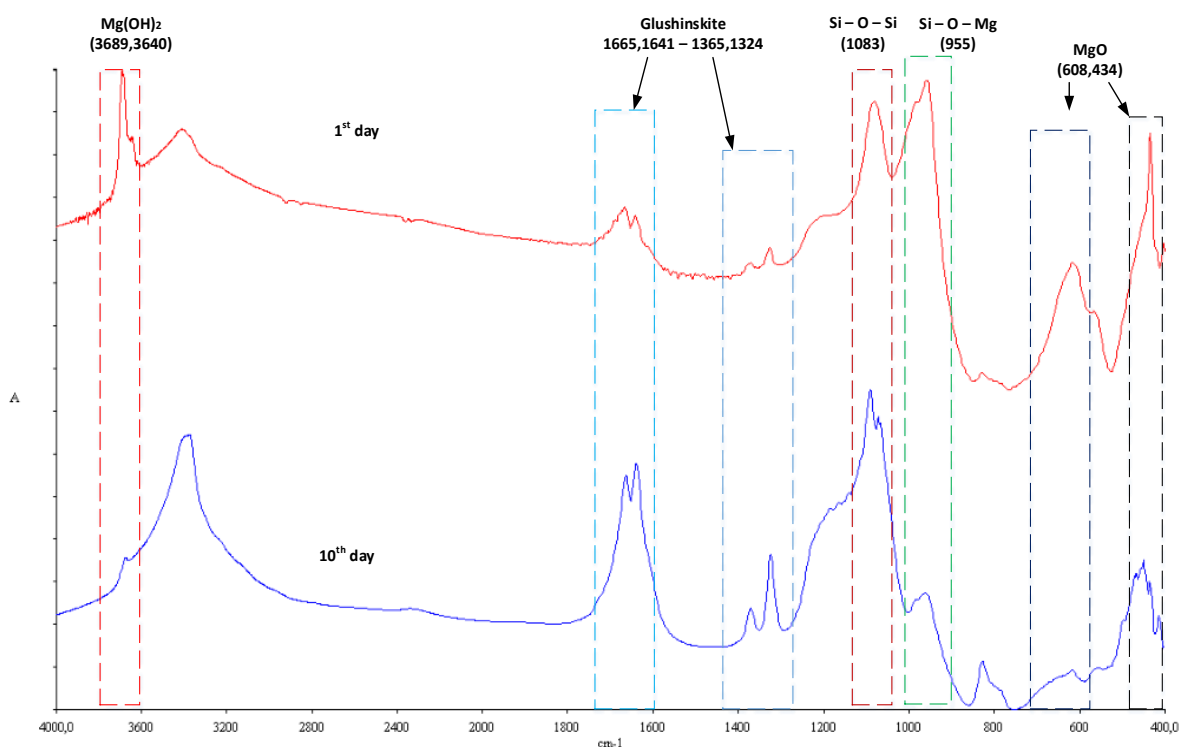
Εικόνα 32: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 5<sup>η</sup> μέρα



Εικόνα 33: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.2 M 10<sup>η</sup> μέρα

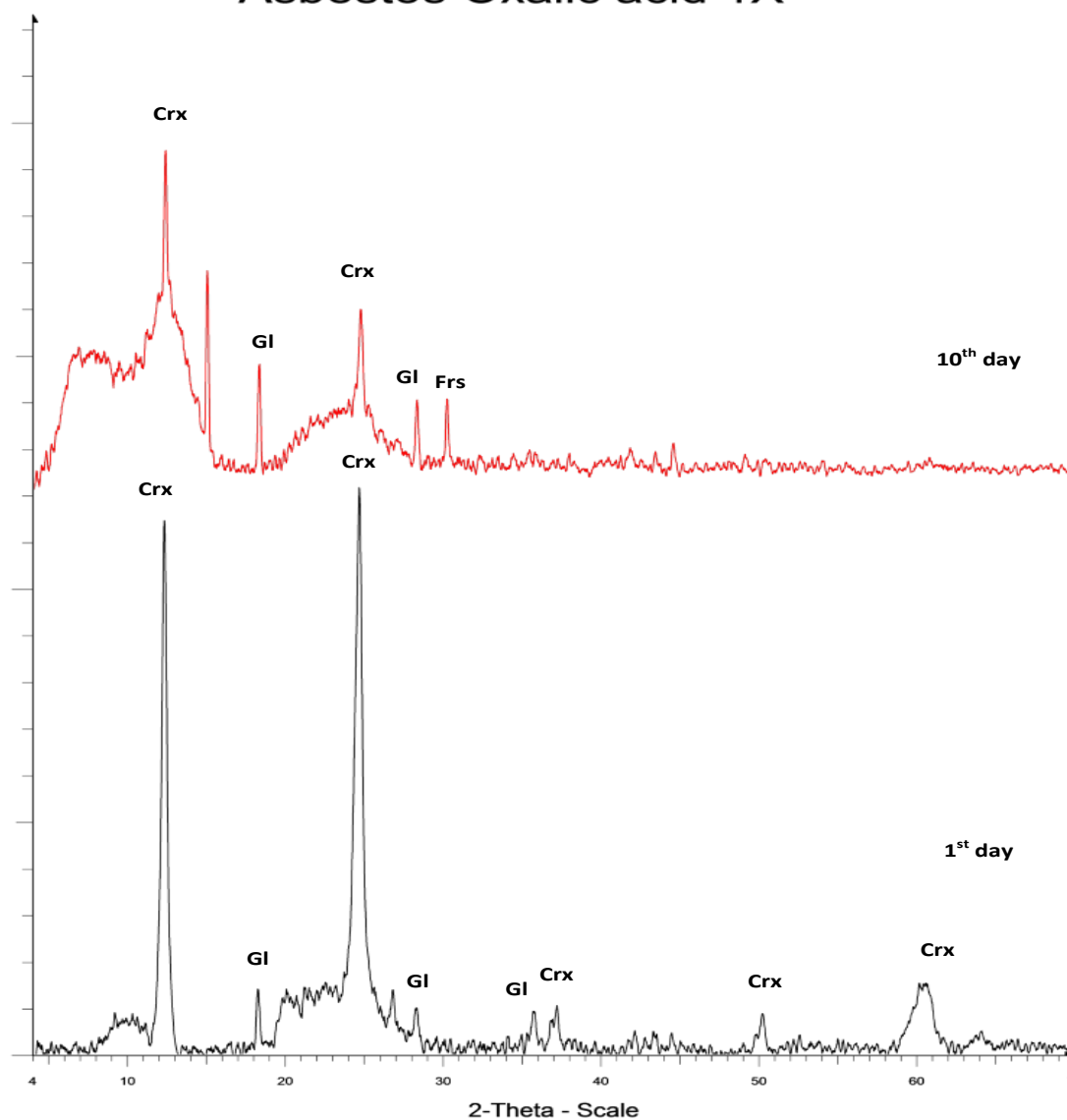
## 4.5 Βέλτιστη σύνθεση

Σε αυτό το σημείο, ύστερα από τις αναλύσεις των διαφόρων διαλυμάτων οξέων με αμιάντο θεωρήθηκε αναγκαία η αναφορά του διαλύματος που αποτελεί τη βέλτιστη σύνθεση. Επιλέχθηκε το διάλυμα οξαλικού οξέος συγκέντρωσης 0.05 M το οποίο παρουσιάζει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα τις πρώτες 10 μέρες της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ανάλυσης FTIR (Διαγραμμα 20) οι κορυφές του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , που αποτελεί και δείκτη τοξικότητας του χρυσοτίλη, και του  $\text{MgO}$  έχουν μειωθεί στο ελάχιστο. Ενισχύονται οι δεσμοί  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  έναντι των δεσμών  $\text{Si} - \text{O} - \text{Mg}$  γεγονός που αποδεικνύει την καταστροφή της εξωτερικής δομής της ίνας του αμιάντου και την μετατροπή σε άμορφο πυριτικό ορυκτό. Μέσω της ανάλυσης XRD (Διάγραμμα 21) τα peaks που αντιπροσωπεύουν το χρυσοτίλη έχουν μειωθεί αισθητά, ενώ κάνει την εμφάνισή του το peak του φορστερίτη. Τα αποτελέσματα διακρίνονται και στη φωτογραφία του στερεοσκοπίου (Εικόνα 34) όπου η ινώδης δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει χαθεί. Η σύνθεση αυτή αποτελεί την βέλτιστη όσον αφορά και το κομμάτι της εκμετάλλευσης των παραπροϊόντων αφού οι παραπάνω αναλύσεις δείχνουν έντονη παρουσία οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), το οποίο εμφανίζεται κυρίως στο υπερκείμενο του διαλύματος. Αποδείχτηκε πως η μεγαλύτερη ποσότητα οξαλικού μαγνησίου για την παραγωγή του  $\text{MgO}$  εντοπίζεται σε χρονικό διάστημα περίπου 10 ημερών αφού ύστερα ο ρυθμός της αντίδρασης επιβραδύνεται και ο ρυθμός παραγωγής οξαλικού μαγνησίου μειώνεται αισθητά επειδή το σύνολο των  $\text{Mg}^{2+}$  έχει αντιδράσει με τα οξαλικά ιόντα  $\text{COO}_2^{2-}$ . Τέλος, γίνεται εξοικονόμηση οξαλικού οξέος και δεν απαιτείται επιπλέον ενέργεια για θέρμανση και κατάλυση της αντίδρασης.

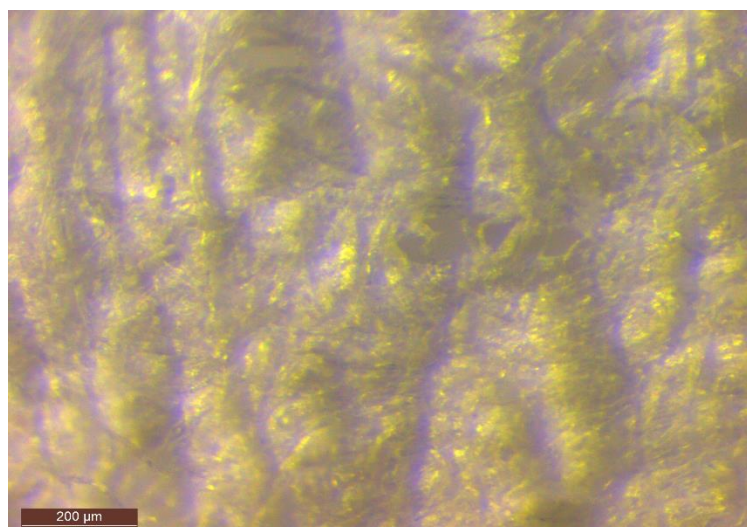


Διάγραμμα 20: Ανάλυση FTIR διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμιάντο για την 1<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> μέρα

## Asbestos Oxalic acid 1X



Διάγραμμα 21: Ανάλυση XRD διαλύματος οξαλικού οξέος 0.05 M με αμίαντο για την 1<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> μέρα



Εικόνα 34: Χρυσοτίλης σε οξαλικό οξύ 0.05 M την 10<sup>η</sup> μέρα

## 5 Συμπεράσματα

### 5.1 Συμπεράσματα – συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε το αποτέλεσμα που προκαλεί η χημική επεξεργασία με οργανικά οξέα, και πιο συγκεκριμένα διένυδρου οξαλικού οξέος  $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$ , σε αμιαντούχα απόβλητα. Τα απόβλητα που εξετάστηκαν ήταν χρυσοτιλικός αμιάντος και απόβλητα αμιαντοτσιμέντου. Σκοπός ήταν αφενός η μετατροπή τους σε ένα άμορφο και μη τοξικό προϊόν και αφετέρου η εκμετάλλευση των παραπροϊόντων της αντίδρασης σε μια προσπάθεια εύρεσης μίας λύσης περιβαλλοντικά φιλικής και οικονομικά βιώσιμης. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα τα αποτελέσματα της χημικής επεξεργασίας ήταν πολύ ενθαρρυντικά:

- ✚ Αποδείχτηκε αρχικά, όπως εξάλλου επιβεβαιώνεται και στη βιβλιογραφία, ότι το ισχυρό διάλυμα HCl έχει την ικανότητα σε διάστημα λίγων ημερών να καταστρέψει την εξωτερική επιφάνεια της ίνας του χρυσοτίλη με αποτέλεσμα να πετύχει την αμορφοποίησή του. Η χρήση του HCl αποτελεί μια αποτελεσματική λύση, δημιουργεί όμως ερωτηματικά για το περιβαλλοντικό φορτίο των παραπροϊόντων της αντίδρασης σε περίπτωση διάθεσής τους.
- ✚ Όσον αφορά τα διαλύματα οργανικού οξέος, η αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη με τη διαλυτοποίηση του στρώματος βρουσίτη  $Mg(OH)_2$  συντελείται σε μεγάλο βαθμό τις πρώτες 10 μέρες και για τις 4 συνθέσεις οξαλικού οξέος. Βεβαίως έγινε κατανοητό πως η θερμοκρασία ή η αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στο διάλυμα καταλύει την αντίδραση, εν τούτοις η μικρότερη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε είχε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα σε μικρό χρονικό διάστημα. Μέσω των διαγραμμάτων FTIR παρατηρήθηκε ότι το χρονικό σημείο μεταξύ 2ης και 3ης μέρας είναι εκείνο στο οποίο συντελείται η απελευθέρωση του μεγαλύτερου ποσοστού των ιόντων μαγνησίου  $Mg^{2+}$  λόγω της αποδόμησης του  $Mg(OH)_2$  και  $MgO$ . Μετά το πέρας των 10 ημερών μειώνεται αρκετά ο ρυθμός της αντίδρασης αφού το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων του μαγνησίου που περιέχονται στον χρυσοτιλικό αμιάντο έχει αντιδράσει με το οξαλικό οξύ.
- ✚ Οι αναλύσεις XRD και FTIR έδειξαν ότι παράχθηκε ένα νέο βιο-ορυκτό, το οξαλικό μαγνήσιο  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  ή όπως ονομάζεται ορυκτολογικά Glushinskite. Αποτελεί προϊόν της αντίδρασης των οξαλικών ιόντων με το μαγνήσιο του χρυσοτίλη. Όντας σχετικά ευδιάλυτο, εντοπίστηκε κυρίως στα υπερκείμενα των διαλυμάτων αλλά και σε μικρή ποσότητα στα ιζήματα. Στα πλαίσια της περιβαλλοντικής φιλοσοφίας, έγινε προσπάθεια όχι μόνο καταστροφής ενός αποβλήτου αλλά και επιδίωξη εκμετάλλευσης του παραπροϊόντος του για την παραγωγή ενός υλικού ωφέλιμου σε άλλους τομείς. Έτσι, κατά τη θερμική επεξεργασία αποξηραμένου δείγματος υπερκείμενου διαλύματος οξαλικού οξέος σε θερμοκρασία μέχρι 480 °C παράχθηκε οξειδίο



του μαγνησίου MgO. Πρόκειται για ένα προϊόν εξαιρετικά χρήσιμο για βιομηχανικές χρήσεις.

Επίσης, έλαβε χώρα χημική επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου με εφαρμογή σε αυτό διαλύματος οξαλικού οξέος παρόμοιας σύνθεσης με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον χρυσοτιλικό αμιάντο. Όπως προέκυψε μικροσκοπικά, η μέθοδος δεν επηρεάζει τις ίνες του αμιάντου, αφού το διάλυμα δεν κατάφερε να εισχωρήσει σε όλη τη μάζα του.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σχέση με τις υπόλοιπες της διεθνούς βιβλιογραφίας, για επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων, είναι αρχικά η χρήση ενός ασθενούς οργανικού οξέος, του οξαλικού, φιλικού προς το περιβάλλον, αφού είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο. Πολύ σημαντικός απεδείχθη και ο συνδυασμός αποτοξικοποίησης και ανακύκλωσης των παραπροϊόντων του αμιάντου με την παραγωγή MgO, υλικού με μεγάλη αξία και εξαιρετικά χρήσιμου σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως στην βιομηχανία πλαστικών, ως πληρωτικό, στην τσιμεντοβιομηχανία ως πρόσθετο σκυροδέματος, σαν φυτοφάρμακο κ.α. Τέλος, δεν ήταν αναγκαία η θέρμανση των δειγμάτων για κατάλυση της αντίδρασης, αφού η καταστροφή της δομής του αμιάντου συντελείται αρκετά γρήγορα με απλή ανάδευση.

## 5.2 Προτάσεις

Σε μελλοντική εργασία προτείνεται η διερεύνηση της διάσπασης του χρυσοτιλικού αμιάντου με χρήση ακόμη μικρότερων συγκεντρώσεων οξαλικού οξέος ή άλλων ασθενών οξέων. Επιτακτική είναι και η ανάγκη ποσοτικής διερεύνησης της παραγωγής MgO ώστε να βρεθεί με ακρίβεια το χρονικό σημείο και η ποσότητα οξαλικού οξέος για βέλτιστη εκμετάλλευση του οξαλικού μαγνησίου. Επίσης, η εφαρμογή διαλύματος οξαλικού οξέος σε αμιαντοτσιμέντο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, αλλά και μια πιο διεξοδική διερεύνηση της πορείας της αντίδρασης θα βοηθήσει στην επίτευξη του τελικού αποτελέσματος.

## 6 Βιβλιογραφία

### 6.1 Διεθνής βιβλιογραφία

- Barrett et al. (1989). Multiple mechanisms for the carcinogenic effect of asbestos and other mineral fibers. *Environmental Health Perspect.*
- Block, J. (1998a). Composition and method to remove asbestos. *US Patent 5,753,031*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5753031>
- Block, J. (1998b). Composition and method to remove asbestos. *US Patent 5,753,032*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5753032>
- Block, J. (1998c). Composition and method to remove asbestos. *US Patent 5,753,033*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5753033>
- Block, J. (1998d). Composition and method to remove asbestos. *US Patent 5,753,034*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5753034>
- Block, J. (1998e). Composition and method to remove asbestos. *US Patent 5,753,035*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5753035>
- Brown, R. C., Carthew, P., Hoskins, J. A., Sara, E., & Simpson, C. F. (1990). Surface modification can affect the carcinogenicity of asbestos. *Carcinogenesis*, 11(10), 1883–1885.
- Fan, J. G., Wang, Q. E., & Liu, S. J. (2001). Ameliorated chrysotile-induced DNA damage in human embryo lung cells by surface modification of chrysotile with rare earth compounds. *Biomedical and Environmental Sciences : BES*, 14(3), 220–228.
- Fenoglio, I., Tomatis, M., & Fubini, B. (2001). Spontaneous polymerisation on amphibole asbestos: relevance to asbestos removal. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, (21), 2182–2183.
- Forrister, W., & Mirick, W. (1993). Method for treating asbestos. *US Patent 5,258,562*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5258562>
- Forrister, W., & Mirick, W. (1996). Method for treating asbestos. *US Patent 5,516,973*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5516973>
- Frost, R. L., Adebajo, M., & Weier, M. L. (2004). A Raman spectroscopic study of thermally treated glushinskite--the natural magnesium oxalate dihydrate. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 643–651. doi:10.1016/S1386-1425(03)00274-9
- Frost, R. L., Mako, E., Kristof, J., Horvath, E., & Klopogge, J. T. (2001). Mechanochemical treatment of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(2), 458–466.



- Fubini, B., Giamello, E., Volante, M., & Bolis, V. (1990). Chemical functionalities at the silica surface determining its reactivity when inhaled. Formation and reactivity of surface radicals. *Toxicology and Industrial Health*, 6, 571–598.
- Gualtieri, A. F. (1999). A Solution for the Full Impregnation of Asbestos : The Use of an Epoxy Polymer Resin, 713–720.
- Gulumian, M. (2006). An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: successess and limitations. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews*, 8(6), 453–83. doi:10.1080/10937400590952547
- Heasman, L., & Baldwint, G. (1986). The Destruction of Chrysotile Asbestos Using Waste Acids. *Waste Management & Research*, 4(1), 215–223. doi:10.1177/0734242X8600400121
- Hyatt, M., Macrae, N. D., & Nesbitt, H. W. (1982). CHEMICAL TREATMENT OF CHRYSOTILE ASBESTOS IN LABORATORY SOLUTIONS, 7(1972), 215–220.
- Ming, D. W., & Franklin, W. T. (1985). Synthesis and Characterization of Lansfordite and Nesquehonite<sup>1</sup>. *Soil Science Society of America Journal*, 49(5), 1303. doi:10.2136/sssaj1985.03615995004900050046x
- Mirick, W. (1991). Method for treating asbestos. *US Patent 5,041,277*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5041277>
- Mohandes, F., Davar, F., & Salavati-Niasari, M. (2010). Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(12), 1623–1628. doi:10.1016/j.jpcs.2010.08.014
- Nam, S.-N., Jeong, S., & Lim, H. (2014). Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 151–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.004
- Nyberg, P. (1991). Polyvinylpyridine-N-oxide and carboxymethyl cellulose inhibit mineral dust-induced production of reactive oxygen species by human macrophages. *Environ Res*, 55(2), 157–164. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1651224>
- Plescia, P., Gizzi, D., Benedetti, S., Camilucci, L., Fanizza, C., De Simone, P., & Paglietti, F. (2003). Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 23(3), 209–18. doi:10.1016/S0956-053X(02)00156-3
- Sadeghi, M., & Hosseini, M. (2012). International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials Nucleophilic Chemistry of the Synthesized Magnesium Oxide ( Magnesia ) Nanoparticles via Microwave @ sol-gel Process for Removal of Sulfurous Pollutant, 1(3), 175–182.
- Selby, T. (1996). Method for converting asbestos to non-carcinogenic compounds. *US Patent 5,543,120*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5543120>
- Sivasankari, J., Selvakumar, S., Sivaji, K., & Sankar, S. (2014). Structural and optical characterization of MgO: X (X=Li, Na, and K) by solution combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 51–57. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.052

Sugama, T., Sabatini, R., & Petrakis, L. (1998). Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 79–88.  
doi:10.1021/ie9702744

Vaillancourt A., (1991), Master Thesis, «Leached Chrysotile Asbestos: Characterization, Leaching mechanism and Use in the Synthesis of Zeolites», Concordia University, Montreal, Canada.

Weitzman, S. A., & Weitberg, A. B. (1985). Asbestos-catalysed lipid peroxidation and its inhibition by desferroamine. *The Biochemical Journal*, 225(1), 259–262.

## 6.2 Ελληνική βιβλιογραφία

Αναστασιάδου, Κ. (2004). *Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης*. Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά.

Αναστασιάδου, Κ. (2011). *Υδροθερμική Επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπο/υπερκρίσιμες συνθήκες*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Αξιώτης, Δ. (2009). *Υδροθερμική Επεξεργασία Αμιάντου*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Αποστολάκη, Χ. (2006). *Μελέτη Ρωμαϊκών κονιαμάτων και χρωστικών τοιχογραφιών*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Βεργανελάκη, Α. (2011). *Τροποποιημένα νανο-σύνθετα υλικά για τη συντήρηση λίθων*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γιδαράκος, Ε. (2006). *Επικίνδυνα απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζυγός.

Καλαμαράς. (2007). *Φασματοσκοπικές Τεχνικές FTIR και EELS: Βασικές αρχές και εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση*. Κύπρος: Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τομέας Χημείας.

Κουσαίτη, Α. (2012). *Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων με σκοπό τη χρήση αυτών στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Περράκη, Θ. (2006). *Αμιάντος*, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Πρατσόλη, Σ. (2006). *Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν.Λαμψάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη αυτής περιοχή*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Τζιόρτζιου, Μ. (2013). *Μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

## 6.3 Διαδικτυακή βιβλιογραφία

minerals.net: [www.minerals.net](http://www.minerals.net)

U.S Geological Survey: <http://pubs.usgs.gov/circ/2006/1298/c1298.pdf>

[www.econews.gr](http://www.econews.gr): <http://www.econews.gr/2004/06/10/asbestos/>

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών:

[www.metal.ntua.gr/uploads/images/226/silicon\\_tetraedra.gif](http://www.metal.ntua.gr/uploads/images/226/silicon_tetraedra.gif)

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών: [www.metal.ntua.gr](http://www.metal.ntua.gr)

KRD Consulting: [www.iaq.gr/default.aspx?pageid=202](http://www.iaq.gr/default.aspx?pageid=202)

wikipedia: [el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BC%CE%AF%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%BF%CF%82](http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BC%CE%AF%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%BF%CF%82)

wikipedia: [el.wikipedia.org/wiki/Ορυκτό](http://el.wikipedia.org/wiki/Ορυκτό)