

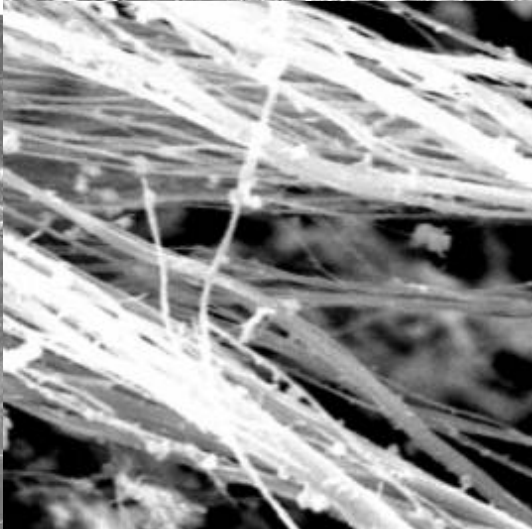
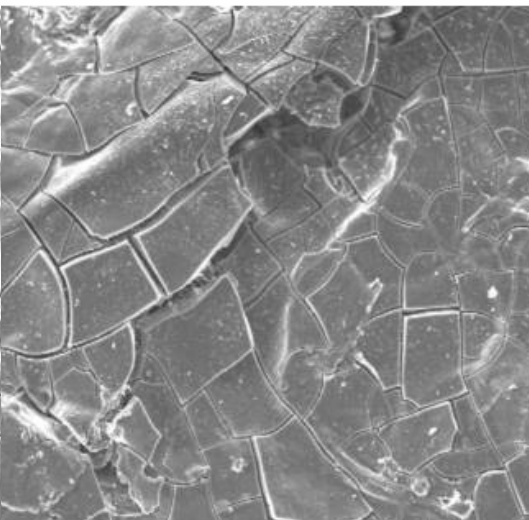
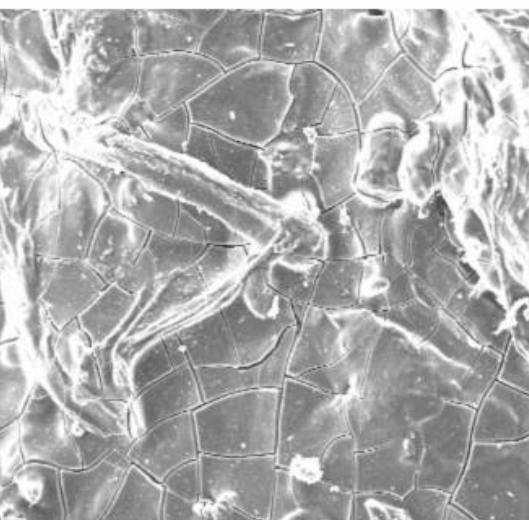


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

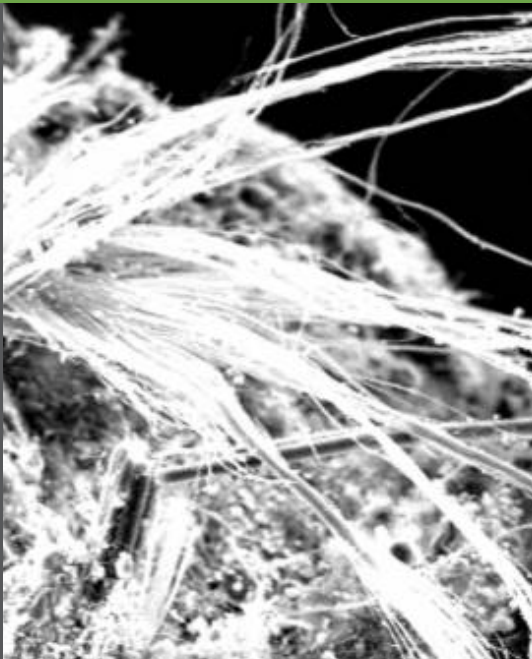


Μεταπτυχιακή Διατριβή:
Αποτοξικοποίηση χρυσοτιλικού αμιάντου και
αμιαντοσιμέντου,
μέσω διεργασιών πυριτοποίησης, σε όξινες και
βασικές συνθήκες

Αικατερίνη Βαλουμά
Διπλωματούχος Αγρονόμος και Τοπογράφος Μηχανικός

Εξεταστική Επιτροπή:
Ευάγγελος Γιδάρακος, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Νόννη-Παγώνα Μαραβελάκη, Αν. Καθηγήτρια
Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επικ. Καθηγητής

-Χανιά 2014-



Περίληψη

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής πραγματοποιήθηκε λόγω της ολοένα αυξανόμενης ανάγκης αποτοξικοποίησης αμιάντου και υλικών που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Material – ACMs), με δυνατότητα εφαρμογής στο πεδίο.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, ο αμίαντος ενοχοποιήθηκε για την πρόκληση βλαβών στην ανθρώπινη υγεία. Το 1988 εμφανίστηκε στην Ελλάδα το 1^ο νομοθετικό πλαίσιο για την απαγόρευση των αμιαντούχων υλικών. Πλέον, ο αμίαντος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης, κυρίως για το μεσοθηλίωμα και τον καρκίνο του πνεύμονα, που προκαλείται με την χρόνια έκθεση σε ίνες, που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος. 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.

Η Ελλάδα κατείχε την 7^η θέση παγκοσμίως σε παραγωγή αμιάντου και τοποθετείται ψηλά στην κατάταξη που αφορούσε στην εξαγωγή του χρυσοτίλη. Μόλις το 2000 σταμάτησε οριστικά η λειτουργία των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδας (ΜΑΒΕ), από τα οποία σε 18 χρόνια εξορύχθηκαν περισσότεροι από 70 εκατομμύρια τόνοι σερπεντίνη. Από αυτούς παρήχθησαν ένα εκατομμύριο τόνοι χρυσοτιλικού αμιάντου. Παράλληλα, λειτουργούσαν επί δεκαετίες, εργοστάσια παραγωγής αμιαντούχων υλικών. Οι χώροι αυτοί παραμένουν εγκαταλελειμμένοι έως και σήμερα, επιβαρύνοντας την υγεία των περιοίκων και χρίζουν άμεσα αποκατάστασης.

Παρόλο που έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίες, οι περισσότερες είτε περιορίζονται σε εργαστηριακή κλίμακα, είτε είναι ιδιαίτερα ακριβές για να εφαρμοστούν. Έτσι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος είναι η διάθεση των αμιαντούχων υλικών σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ), χωρίς πρότερη επεξεργασία για μείωση της τοξικότητας του υλικού. Η μέθοδος αυτή επιπλέον είναι ιδιαίτερα ακριβή για τα ελληνικά δεδομένα, καθώς δεν λειτουργεί ανάλογος χώρος εναπόθεσης στην Ελλάδα, με αποτέλεσμα το κόστος να αυξάνεται με τα έξοδα μεταφοράς των αμιαντούχων υλικών στο εξωτερικό.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ερευνά τις δυνατότητες αποτοξικοποίησης του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου μέσω διεργασιών πυριτοποίησης, και τη δυνατότητα εφαρμογής των διεργασιών αυτών σε αμιαντοτσιμέντο. Τα δείγματα χρυσοτίλη που

χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής, προέρχονται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας και τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου από το παλαιό εργοστάσιο της Α.Β.Ε.Α που βρίσκεται στα Χανιά. Μέσω μιας σειράς πειραμάτων σε χρυσοτίλη, τόσο σε όξινες όσο και σε βασικές συνθήκες, επιλέχθηκαν οι συνθέσεις που αποδίδουν βέλτιστα, για την πραγματοποίηση αντίστοιχων πειραμάτων σε αμιαντοτσιμέντο. Το οξύ που επιλέχθηκε ως ένα από τα αντιδραστήρια χαρακτηρίζεται ως μέτριας ισχύος και τοξικότητας οργανικό οξύ, και συγκεκριμένα είναι το διένυδρο οξαλικό οξύ. Επιπλέον, η καθαρή υδρύαλος (πυριτικό κάλιο), το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS) και το διένυδρο οξαλικό οξύ, που χρησιμοποιούνται στην πειραματική διαδικασία δεν προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και είναι χαμηλού κόστους.

Αναλύσεις FTIR, XRD, στερεοσκοπίου και SEM έδειξαν ότι σε λιγότερο από 20 μέρες, στον καθαρό χρυσοτίλη, οι διεργασίες πυριτοποίησης έχουν πετύχει με αποτέλεσμα το στρώμα βρουσίτη $[Mg(OH)_2]$ στην επιφάνεια των ινών του αμιάντου να έχει διαλυτοποιηθεί μετατρέποντας τον χρυσοτίλη σε άμορφο πυριτικό ορυκτό. Παρατηρήθηκε η δημιουργία ενός νέου ορυκτού, του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε το διένυδρο οξαλικό οξύ. Οι συνθέσεις που έφεραν τα βέλτιστα αποτελέσματα δοκιμάστηκαν σε αμιαντοτσιμέντο. Πραγματοποιήθηκε επάλειψη με διαλύματα οξαλικού οξέος με TEOS και διενύδρου οξαλικού οξέος με καθαρή υδρύαλο. Αρχικά οι ίνες εγκλωβίστηκαν και στη συνέχεια διασπάστηκε το στρώμα βρουσίτη που τις περιβάλλει. Η επιτυχημένη επεξεργασία του αμιαντοτσιμέντου, δημιουργεί πολύ καλές, προοπτικές εφαρμογής στο πεδίο και μάλιστα με χαμηλό κόστος.

Abstract

The development of this master thesis, was primarily imposed by the ever increasing need for detoxification of asbestos and materials containing asbestos (Asbestos Containing Material - ACMs), with potential application in site.

The silicates mineral occupying 90% of the Earth's surface, are the largest in volume category minerals. The term "asbestos" designates a family of silicate minerals with fibrous form. In the 20th century different types of asbestos have been widely used in industry and construction, due to the exceptional physical and chemical properties. The most prevalent class of asbestos is the chrysotile asbestos, known as "white asbestos". In all of the worldwide materials containing asbestos, those produced by chrysotile exceed 90%.

In the early 1960s, asbestos was implicated to cause damage to human health. Several years later, in 1988, appeared in Greece the first legislative framework for the prohibition of asbestos-containing materials. Nowadays, asbestos is considered one of the most important factors of carcinogenesis, particularly for mesothelioma and lung cancer caused by chronic exposure to fibers which enter the human body through the respiratory system. The perceived incrimination for carcinogenicity has led many countries to take strong measures to restrict the use and gradually complete closure.

Greece was ranked 7th in the world in production of asbestos and placed high in the rankings involving the export of chrysotile. It was only in 2000 that the operation of the Asbestos Mines of Northern Greece were closed down, from which more than 70 million tons of serpentine were excavated in 18 years. Out of those one million tons of chrysotile asbestos were produced. In addition, plants containing materials were operating for decades. These sites remain abandoned until today, costing the health of local residents and need immediate remediation.

Although various treatments have been developed for the asbestos detoxification, most of them are either limited to laboratory scale, or are very expensive to implement. Thereby the most widespread method is the deposition of asbestos-containing materials in HWL's (hazardous waste landfills), without prior treatment to reduce the toxicity of the material. Furthermore, this method is very expensive to the Greek standards, since a HWL does not operate in Greece, thus resulting in an increase in cost by transporting asbestos-containing materials abroad.

This thesis investigates potential detoxification of pure chrysotile asbestos through silylation processes, and its applicability to asbestos. The chrysotile samples used for the preparation of this master thesis, originate from Asbestos Mines of Northern Greece and from the old asbestos cement factory of A.B.E.A. located in Chania. Through a series of experiments in chrysotile, selected compositions perform optimally for performing the experiments in asbestos cement. The oxalic acid dihydrate (Ox) chosen as one of the reactants is characterized by a moderate acidity and toxicity. Furthermore, the pure water glass (potassium silicate), the tetraethoxysilane (TEOS) and Ox, used in the experimental procedure do not cause adverse effects on the environment and are cost effective.

FTIR, XRD, SEM and stereoscope analyses indicated that in less than 20 days, in pure chrysotile and on the surface of the fibers of asbestos, the silylation processes have transformed the layer of brushite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ into an amorphous silicate mineral. In the experiments that magnesium oxalate was used the formation of a new mineral, the magnesium oxalate (Glushinskite) was observed. The procedures achieving the best results were tested on asbestos fibers. Furthermore, coatings comprised of (a) oxalic acid with TEOS and (b) oxalic acid with pure water glass were applied to cement tiles containing asbestos. Originally, the fibers were trapped and then, the brushite layer surrounding them was cleaved. The results indicate that the treatment of the asbestos based cement tiles was successful. Therefore, this method can be further studied, for a potential in situ application, at low cost.

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της, ο καθένας με το δικό του τρόπο.

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτερες ευχαριστίες μου στον Επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, ο οποίος από την αρχή των μεταπτυχιακών μου σπουδών με εμπιστεύθηκε, προσφέροντάς μου τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο εξαιρετικού ενδιαφέροντος και μείζονος περιβαλλοντικής σημασίας. Οφείλω να τον ευχαριστήσω θερμά για την συνεχή υποστήριξη, πνευματική, υλική και οικονομική, παρέχοντάς μου τους πόρους για την περάτωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης, στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης, κα Νόνη Μαραβελάκη για τις επιστημονικές της συμβουλές, την υπομονή σε κάθε δυσκολία της πειραματικής διαδικασίας, την ειλικρινή αποδοχή μου στο εργαστήριό της και φυσικά την εξαιρετική συνεργασία καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το μέλος της εξεταστικής επιτροπής κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για το χρόνο που αφιέρωσε στη μελέτη και αξιολόγηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω με κάθε ειλικρίνεια, στην υποψήφια διδάκτορα της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών κα Αναστασία Βεργανελάκη, που στάθηκε δίπλα μου από την πρώτη ημέρα της γνωριμίας μας, δίνοντας μου πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές και καθοδηγήσεις, παρέχοντάς μου στήριξη και αφιερώνοντας πολύτιμο χρόνο και αφοσίωση σε κάθε δυσκολία.

Ιδιαίτερα ωφέλιμη ήταν η συνεργασία μου με τον Μηχανικό Περιβάλλοντος κ. Τεώρο Ιωάννη, με την συνεργασία του οποίου διεκπεραιώθηκε μεγάλο μέρος της πειραματικής διαδικασίας. Εκτός από την συνεργασία επί του επιστημονικού, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για όλες τις όμορφες, χαρούμενες και δύσκολες, στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο.

Οφείλω επιπλέον να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών

Περιβάλλοντος για την εξαιρετική συνεργασία και την ανταλλαγή γνώσεων. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Πολιτικό Μηχανικό κ. Χρυσικό Γεώργιο και την υποψήφια διδάκτορα κα Σημαντηράκη Φωτεινή που με στήριξαν μέχρι της τελευταία μέρα της εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Ευχαριστώ πραγματικά, τους φίλους μου για τη σημαντική συμπαράσταση και υπομονή που έδειξαν σε κάθε μου απογοήτευση. Ξεχωριστά ευχαριστώ όλους εκείνους, που όσο μακριά και να βρίσκονται τους νιώθω πάντα δίπλα μου.

Τέλος, πάνω από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, που με στηρίζουν απόλυτα όλα αυτά τα χρόνια σε κάθε μου απόφαση και επιθυμία, με όλους τους δυνατούς τρόπους, δείχνοντάς μου απεριόριστη υπομονή και προσφέροντάς μου απλόχερα αγάπη και αισιοδοξία.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	2
Κεφάλαιο 1 ^ο	4
1. Θεωρητικό μέρος	5
1.1 Τα πυριτικά ορυκτά	5
1.2 Ο Αμιάντος	7
1.2.1 Χρυσοτυλικός Αμιάντος	8
1.2.2 Ιδιότητες αμιάντου	10
1.2.3 Ιδιότητες χρυσοτυλικού αμιάντου	10
1.2.4 Χρήση αμιάντου	13
1.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.	18
1.3.1 Αμιάντωση	20
1.3.2 Ίνωση του υπεζωκότα	21
1.3.3 Υπεζωκοτικές πλάκες	21
1.3.4 Παχυπλευρίτιδα αμιάντου	21
1.3.5 Στρογγύλη ατελεκτασία (rounded atelectasis)	22
1.3.6 Καρκίνος του πνεύμονα	22
1.3.7 Μεσοθηλίωμα	23
1.4 Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμιάντο στον αέρα	24
1.5 Νομοθετικό Πλαίσιο	25
Κεφάλαιο 2 ^ο	28
2. Επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων	29
2.1 Διάθεση σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (XYTEA)	29
2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας	30
2.2.1 Χημική διεργασία.....	30
2.2.2 Φυσικές διεργασίες	32
2.2.3 Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση	33
2.2.4 Υδροθερμική επεξεργασία.....	34
2.2.5 Διαδικασία Πυριτοποίησης	34
Κεφάλαιο 3 ^ο	37
3. Πειραματική μεθοδολογία.....	41
3.1 Δειγματοληψία	41
3.2 Χημική επεξεργασία καθαρού χρυσοτυλικού αμιάντου.....	41
3.2.1 Τύποι διαλυμάτων	41
3.2.2 Επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου	47
Κεφάλαιο 4 ^ο	50
4. Αποτελέσματα	51
Α' Μέρος: Επεξεργασία χρυσοτυλικού αμιάντου.....	51
4.1 Πείραμα αναφοράς.....	51
4.1.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	52
4.1.2 Στερεοσκόπιο.....	53
4.1.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	54
4.1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	55

4.2 Πείραμα 1 (1_ChrysOx.acid.TEOS)	56
4.2.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	57
4.2.2 Στερεοσκόπιο	58
4.2.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	59
4.2.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	60
4.3 Πείραμα 2 (2_ChrysTEOS.Ox.AcId)	62
4.3.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	63
4.3.2 Στερεοσκόπιο	65
4.3.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	66
4.3.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	66
4.4 Πείραμα 3 (3_ChrysOx.AcIdFx)	68
4.4.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	69
4.4.2 Στερεοσκόπιο	70
4.4.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	71
4.4.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	72
4.5 Πείραμα 4 (4_ChrysWG).....	74
4.5.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	75
4.5.2 Στερεοσκόπιο	76
4.6 Πείραμα 5 (5_ChrysOx.AcIdWG).....	78
4.6.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR	79
4.6.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	82
4.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	84
B' Μέρος: Επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου.....	86
4.8 Πείραμα 6: Εφαρμογή οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύνου.	86
4.8.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	86
4.9 Πείραμα 7: Εφαρμογή καθαρής υδρύνου και οξαλικού οξέος.	89
4.9.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).	89
4.10 Πείραμα 8: Εφαρμογή καθαρής υδρύνου και οξαλικού οξέος εναλλάξ.	90
4.10.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	90
4.11 Πείραμα 9: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο, SurfaPore FX.	93
4.11.1 Στερεοσκόπιο	93
4.11.2 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	95
4.12 Πείραμα 10: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο, καθαρής υδρύνου.....	95
4.12.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	95
4.13 Πείραμα 11: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο διαλύματος οξαλικού οξέος και TEOS.....	97
4.13.1 Στερεοσκόπιο	97
4.13.2 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	98
4.14 Τεστ γήρανσης επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με άλατα	99
4.14.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	102
4.15 Σύγκριση των αποτελεσμάτων	106
Κεφάλαιο 5°	110
5. Συμπεράσματα	111
5.1 Συμπεράσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων	111

5.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας	113
6.Βιβλιογραφία	115
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1	122
1.Αναλυτικές Μέθοδοι	122
1.1 Φυσικές αναλυτικές μέθοδοι – Στερεοσκόπιο.....	122
1.2 Χημικές αναλυτικές μέθοδοι	122
1.2.1 Φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR)	122
1.3 Πετρογραφικές μέθοδοι ανάλυσης.....	125
1.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	125
1.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	127

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.1 Τετράεδρα πυριτίου (www.anelixi.org).....	5
Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση τετραέδρων πυριτίου (www.anelixi.org).....	7
Εικόνα 1.3: Αριστερά: ίνες χρυσοτίλη, Δεξιά: ίνες κροκιδόλιθου σε μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης SEM (http://www.knowcancer.com).....	8
Πίνακας 1.1: Σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου (http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml).	9
Εικόνα 1.4: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].	10
Πίνακας 1.2: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε εφελκυσμό (Αναστασιάδου, 2004).....	11
Πίνακας 1.3: Οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου (Αναστασιάδου, 2004, Πρατσόλη, 2006, Κουμαντάκης, 2007, Roskill Information Services, 1990)	12
Πίνακας 1.4: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε χημική προσβολή (Αναστασιάδου, 2004)	13
Εικόνα 1.5: Μορφές αμιαντοτισμένου σε σκεπές και σωληνώσεις δικτύων (http://www.greenfieldgroup.uk.com)	14
Εικόνα 1.6: Ψεκάσμενος αμιάντος (www.flickr.com)	15
Εικόνα 1.7: Μονώσεις από αμιάντο (dir.indiamart.com).....	15
Εικόνα 1.8: Προϊόντα υφασμένου αμιάντου (www.jksafety.com).....	16
Εικόνα 1.9 Πιθανά σημεία εύρεσης αμιάντου σε ένα σπίτι (http://www.localidea.co.uk)	17
Πίνακας 1.5: Κατάταξη επικινδυνότητας αμιαντούχων υλικών (Αξιώτης, 2009).....	19
Πίνακας 1.6: Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (Κουσαίτη, 2012)	23
Πίνακας 1.7: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμιάντο στον αέρα, για 8ωρη	25
σταθμισμένη έκθεση (Γιδαράκος, 2006).....	25
Εικόνα 2.1.: Απόθεση αμιαντούχων αποβλήτων σε XYTEA (Gidarakos et al., 2008)	30
Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας διαλυμάτων	42
Εικόνα 3.2: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου με	43
Οξαλικό οξύ και TEOS.....	43
Εικόνα 3.3: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου	44
με TEOS και οξαλικό οξύ.....	44
Εικόνα 3.4: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου	45
με οξαλικό οξύ και SurfaPore FX.....	45
Εικόνα 3.4: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου	46
με καθαρή υδρόαλο.....	46
Εικόνα 3.5: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου	47
με οξαλικό οξύ και καθαρή υδρόαλο	47
Εικόνα 3.7:Εφαρμογή διαλύματος με πινέλο σε αμιαντοτισμένο.....	48
Εικόνα 3.6: Ανεπεξέργαστο αμιαντοτισμένο	48
Διάγραμμα 4.1: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Δείγματος Αναφοράς μετά από : α)1 ^η ημέρα, β) 5 ^η ημέρα, γ) 10 ^η ημέρα, δ) 25 ^η ημέρα, ε) 50 ^η ημέρα	52
.....	53
Εικόνα 4.1: Εικόνες από στερεοσκόπιο, του δείγματος αναφοράς μετά από πάροδο 10 ημερών	53
Εικόνα 5.2: Εικόνες από στερεοσκόπιο, του δείγματος αναφοράς μετά από πάροδο 30 ημερών	53

Οι φωτογραφίες του στερεοσκοπίου δείχνουν αναλείωτη την ινώδη μορφή του χρυσοτιλικού αμιάντου και με την πάροδο των ημερών δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις	53
Εικόνα 4.3: Φωτογραφική απεικόνιση καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)	54
Εικόνα 4.5: Φωτογραφική απεικόνιση καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS	54
Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα XRD Δείγματος Αναφοράς	55
Διάγραμμα 4.3: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 1, μετά από : α) 1 ^η ημέρα, β) 10 ^η ημέρα, γ) 30 ^η ημέρα ..	57
Εικόνα 4.6: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 1 μετά από πάροδο 10 ημερών	58
Εικόνα 4.7: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 1 μετά από πάροδο 30 ημερών	59
Εικόνα 4.8: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 1 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	59
Εικόνα 4.9: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 1 σε μεγάλη μεγέθυνση μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας	60
Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα XRD Πειράματος 1	61
Διάγραμμα 4.5: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 2, μετά από : α) 10 ^η ημέρα, β) 20 ^η ημέρα	63
Εικόνα 4.10: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 2 μετά από πάροδο 10 ημερών.....	65
Εικόνα 4.11: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	66
Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα XRD Πειράματος 2	67
Διάγραμμα 4.7: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 3, μετά από : α) 1 ^η ημέρα, β) 10 ^η ημέρα, γ) 30 ^η ημέρα ..	69
Εικόνα 4.12: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 3 μετά από πάροδο 10 ημερών.....	70
Εικόνα 4.13: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 3 μετά από πάροδο 30 ημερών.....	71
Εικόνα 4.14: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	71
Εικόνα 4.15: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 3 και στοιχειακή ανάλυση μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	72
Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα XRD Πειράματος 3	73
Διάγραμμα 4.9 : Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 4, μετά από : α) 1 ^η ημέρα, β) 10 ^η ημέρα, γ) 30 ^η ημέρα ..	75
Στο διάγραμμα 4.9 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3689, 3644, 2960, 2935, 2862, 2346, 2340, 1400, 1346, 768, 612 και 434 cm^{-1} . Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:	76
Εικόνα 4.16: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 4 μετά από πάροδο 15 ημερών.....	77
Εικόνα 4.17: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	77
Εικόνα 4.18: Φωτογραφική απεικόνιση ίνας του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας	78
Εικόνα 4.19: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	78
Διάγραμμα 4.10: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 5, μετά από : α) 1 ^η ημέρα, β) 10 ^η ημέρα, γ) 30 ^η ημέρα ..	79
Εικόνα 4.20: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 5 μετά από 10 ημέρες επεξεργασίας.....	81
Εικόνα 4.21: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 5 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	81
Εικόνα 4.22: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση Πειράματος 5 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση.....	82
Εικόνα 4.23: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 5 μετά από 30 ημέρες επεξεργασίας.....	82
Διάγραμμα 4.11: Διάγραμμα XRD Πειράματος 5	83
Εικόνα 4.24: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας	86
Εικόνα 4.25: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	87
Εικόνα 4.26: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτισμένου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	88
Εικόνα 4.27: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτισμένου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας	88
Εικόνα 4.28: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοτισμένου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	89
Εικόνα 4.29: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοτισμένου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας	89
Εικόνα 4.30: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτισμένου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	90
Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, έτσι και σε αυτό που άλλαξε η σειρά εφαρμογής των αντιδραστηρίων, το εσωτερικό του αμιαντοτισμένου έχει αμορφοποιηθεί, σε υαλική δομή. Θεωρείται πως και σε αυτό το πείραμα, το	

υψηλό πορώδες του υλικού ευθύνεται για τα ληφθέντα αποτελέσματα. Οι ίνες δεν είναι ορατές, το υλικό φαίνεται να έχει καλυφθεί πλήρως, και παρόλες τις ρωγμές δεν έχει πραγματοποιηθεί διαφυγή των ινών.	90
Εικόνα 4.31: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	91
Εικόνα 4.32: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας	91
Εικόνα 4.33: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση	92
Εικόνα 4.34: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	92
Εικόνα 4.35: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση	92
Εικόνα 4.36: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση	93
Εικόνα 4.37: Επιφάνεια αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών.....	94
Εικόνα 4.38: Εσωτερικό αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών.....	94
Εικόνα 4.39: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 9 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	95
Εικόνα 4.40: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	96
Εικόνα 4.41: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	96
Εικόνα 4.42: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	97
Εικόνα 4.43: Επιφάνεια αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών.....	97
Εικόνα 4.44: Εσωτερικό αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών.....	98
Εικόνα 4.45: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 11 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας.....	98
Εικόνα 4.45: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 11 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας.....	99
Πίνακας 4.1: Απώλεια βάρους αμιαντοσιμέντων κατά το τεστ γήρανσης με άλατα	100
Διάγραμμα 4.10: Απώλεια βάρους Πειράματος 6.....	100
Διάγραμμα 4.11: Απώλεια βάρους Πειράματος 7.....	101
Διάγραμμα 4.12: Απώλεια βάρους Πειράματος 8.....	101
Διάγραμμα 4.13: Απώλεια βάρους Πειράματος 10.....	102
Εικόνα 4.46: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	103
Εικόνα 4.47: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	104
Εικόνα 4.48: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	104
Εικόνα 4.49: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	105
Εικόνα 4.50: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	105
Εικόνα 4.51: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	106
Συμπερασματικά, το Πείραμα 6 επιφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα και μετά από την έκθεσή του σε 4 κύκλους γήρανσης με άλατα. Συγκρίνοντας τις Εικόνες 4.32 έως 4.35 και 4.46, παρατηρείται η ίδια μορφή του επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου, δηλαδή ολική απουσία των ινών, και πλήρης αμορφοποίηση του υλικού, που έχει υαλοποιηθεί.	106
Διάγραμμα 4.14 : Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR	107
Εικόνα 4.52: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα	108
Εικόνα 1.1: Στερεοσκόπιο Leica M125	122
Εικόνα 1.2: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών με τις αντίστοιχες περιοχές απορροφήσεών τους στο υπέρυθρο φάσμα.	123
Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή.....	125
Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και της διάταξης των εξαρτημάτων του.	127

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1.1: Σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου (http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml).	9
Πίνακας 1.2: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε εφελκυσμό (Αναστασιάδου, 2004)	11
Πίνακας 1.3: Οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου (Αναστασιάδου, 2004, Πρατσόλη, 2006, Κουμαντάκης, 2007, Roskill Information Services, 1990)	12
Πίνακας 1.4: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε χημική προσβολή (Αναστασιάδου, 2004)	13
Πίνακας 1.5: Κατάταξη επικινδυνότητας αμιαντούχων υλικών (Αξιιώτης, 2009)	19
Πίνακας 1.6: Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (Κουσαίτη, 2012)	23
Πίνακας 1.7: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση (Γιδαράκος, 2006)	25

Εισαγωγή

Τα πυριτικά ορυκτά καταλαμβάνοντας το 90% της γήινης επιφάνειας, αποτελούν την μεγαλύτερη σε όγκο κατηγορία μεταλλευμάτων. Ο όρος «αμιάντος» χαρακτηρίζει μια οικογένεια πυριτικών ορυκτών με ινώδη μορφή. Τα διάφορα είδη αμιάντου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία και τις κατασκευές κατά τον 20ο αιώνα, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Την πιο διαδεδομένη κατηγορία αμιάντου αποτελεί ο χρυσοτιλικός αμιάντος, γνωστός και ως «Λευκός Αμιάντος». Στο σύνολο των αμιαντούχων υλικών που υπάρχουν παγκοσμίως, αυτά που παρήχθησαν από χρυσοτίλη ξεπερνούν το 90%.

Με την πάροδο των χρόνων, παρουσιάζεται ολοένα αυξανόμενη η ανάγκη απομάκρυνσης αμιαντούχων υλικών, τόσο από ρυπασμένα πεδία, όσο και από οικήματα. Το υψηλό κόστος της διαδικασίας, στο οποίο προστίθενται τα έξοδα μεταφοράς των αποβλήτων στο εξωτερικό, λόγω της απουσίας Χώρου Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (XYTEA), τείνει να εκμηδενίσει τις αποψιλώσεις στην Ελλάδα. Ως εκ τούτου, τα αμιαντούχα υλικά παραμένουν στο πεδίο, διαβρώνονται και οι ίνες που διασκορπίζονται στον αέρα αυξάνονται.

Προκύπτει λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη μιας μεθόδου εφαρμόσιμης *in situ*, φιλικής προς το περιβάλλον και με χαμηλό οικονομικό και ενεργειακό κόστος. Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η δυνατότητα εξυγίανσης, αρχικά του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου και κατ' επέκταση του αμιαντοτσιμέντου. Το αμιαντοτσιμέντο είναι από τις συχνότερα εμφανιζόμενες μορφές αμιαντούχων υλικών. Εντοπίζεται ακόμη και σήμερα σε στέγες, οι οποίες εκτίθενται σε όλες τις καιρικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την έντονη διάβρωσή τους.

Συγκεκριμένα, στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν:

- Η ανεύρεση της βέλτιστης σύνθεσης, που επιτυγχάνει την αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου, με ταυτόχρονη παραγωγή οξαλικού μαγνησίου.
- Αρχικά επιλέχθηκαν κάποιες από τις συνθέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου.
- Η εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης, που θα επιτυγχάνει βραχυπρόθεσμα εγκλωβισμό των ινών του αμιάντου, εντός του αμιαντοτσιμέντου, και μακροπρόθεσμα την αποτοξικοποίησή του.
- Η μελέτη της επίδρασης των αλάτων στο επεξεργασμένο αμιαντοτσιμέντο, προκειμένου να διαπιστωθεί αν μετά την έκθεση σε άλατα, οι ίνες θα παραμείνουν καλυμμένες.

Κεφάλαιο 1^ο

Ο όρος «αμύαντος» χαρακτηρίζει μια οικογένεια πυριτικών ορυκτών με ινώδη μορφή. Τα φυσικά αυτά ορυκτά έχουν αποτελέσει θέμα τόσο για συζήτηση όσο και για έρευνα για περισσότερο από μισό αιώνα. Στο ορυκτό αυτό απαντάται η ιδιαιτερότητα των εξαιρετικών φυσικών μηχανικών και χημικών του ιδιοτήτων, όντας παράλληλα επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

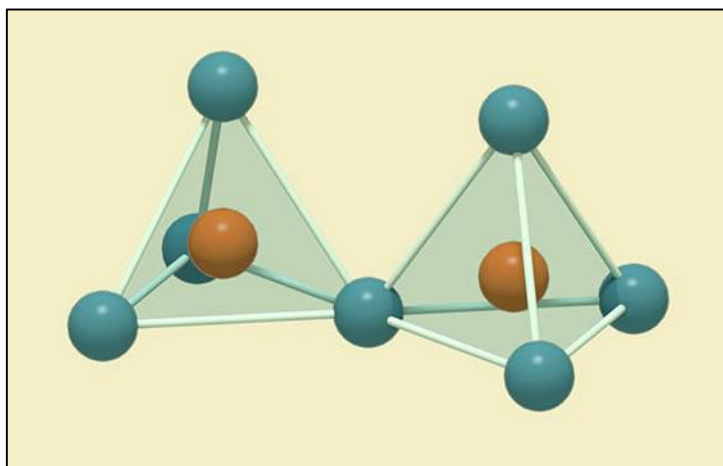
Η διεθνής ονομασία του είναι «Asbestos» και έχει ελληνική προέλευση από τη λέξη άσβεστος. Ο αμύαντος απαντάται στη διεθνή βιβλιογραφία και ως «Amianthus» με την ελληνική του προέλευση να δηλώνει ότι δεν υφίσταται μίανση (Αναστασιάδου, 2004).

Ο όρος αμύαντος ή ‘asbestos’, όπως χρησιμοποιείται διεθνώς, χαρακτηρίζει ένα ανόργανο υλικό ινώδους μορφής που ανήκει στην οικογένεια των πυριτικών ορυκτών. Οι ίνες του διαμορφώνονται κάτω από σπάνιες συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας όταν μαγματικά πρωτογενή πετρώματα κρυσταλλώνονται σε δεσμίδες εκατοντάδων χιλιάδων ισχυρών, εύκαμπτων μικρότερων ινών που μοιάζουν με τις φυτικές ίνες (Habashi, 2002).

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Τα πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά καταλαμβάνοντας το 90% της γήινης επιφάνειας, αποτελούν την μεγαλύτερη σε όγκο κατηγορία μεταλλευμάτων. Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσής τους είναι το οξυγόνο και το πυρίτιο. Τα πυριτικά ορυκτά ως βάση τους έχουν τα τετράεδρα πυριτίου (SiO_4)⁻⁴. Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1, πρόκειται για ένα κεντρικό ιόν πυριτίου που εσωκλείεται σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν ένα τετράεδρο σε μορφή κανονικής πυραμίδας με ακμή 2,72 Å, και η απόσταση των τεσσάρων ιόντων οξυγόνου από το κέντρο είναι 1.60 Å. Οι αποστάσεις αυτές ελάχιστα μεταβάλλονται στις διάφορες πυριτικές ενώσεις (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1.1 Τετράεδρα πυριτίου (www.anelixi.org)

Τα πυριτικά τετράεδρα των ορυκτών αυτών μοιράζονται τα τρία οξυγόνα της βάσης τους με γειτονικά τους τετράεδρα και ενώνονται έτσι σε επίπεδους σχηματισμούς, τα **τετραεδρικά στρώματα**, με βασική δομική μονάδα το $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Οι βάσεις των τετραέδρων σχηματίζουν μεταξύ τους εξαμελείς δακτυλίους. Στην κορυφή των τετραέδρων παραμένει ένα οξυγόνο ελεύθερο, που μπορεί να συνδεθεί με άλλα κατιόντα. Στο κέντρο του κάθε δακτυλίου και στο ύψος των οξυγόνων των κορυφών των τετραέδρων βρίσκεται ένα υδροξύλιο (OH). Τα τετραεδρικά στρώματα στοιβάζονται κατά ύψος με τρόπο, ώστε οι βάσεις και οι κορυφές τους να «αντικρίζουν» αντίστοιχα τις βάσεις και τις κορυφές των γειτονικών τους στρωμάτων. Μεταξύ των τετραεδρικών στρωμάτων βρίσκονται στρώματα κατιόντων, όπως αργιλίου, μαγνησίου ή σιδήρου (Al, Fe, Mg). (www.anelixi.org)

Τα τετράεδρα αυτά παρουσιάζονται στα ορυκτά ως εξής:

- Μεμονωμένα: Ορθοπυριτικά, ή αλλιώς Νησοπυριτικά ορυκτά.
- Σε ζεύγη: Διπυριτικά, ή αλλιώς Σωροπυριτικά ορυκτά.
- Σε δακτυλίους: Κυκλοπυριτικά ορυκτά.
- Σε απλές ή διπλές αλυσίδες: Αλυσσοπυριτικά, ή αλλιώς **Ινοπυριτικά ορυκτά**.
- Σε φύλλα: **Φυλλοπυριτικά ορυκτά**.
- Σε τρισδιάστα πλέγματα τετραέδρων: Τεκτοπυριτικά ορυκτά.

Τα διάφορα είδη αμιάντου ανήκουν στις κατηγορίες των **Ινοπυριτικών** και των **Φυλλοπυριτικών** ορυκτών. Συγκεκριμένα, οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες υποομάδες.

Τα **ινοπυριτικά** ορυκτά περιέχουν τρεις ομάδες:

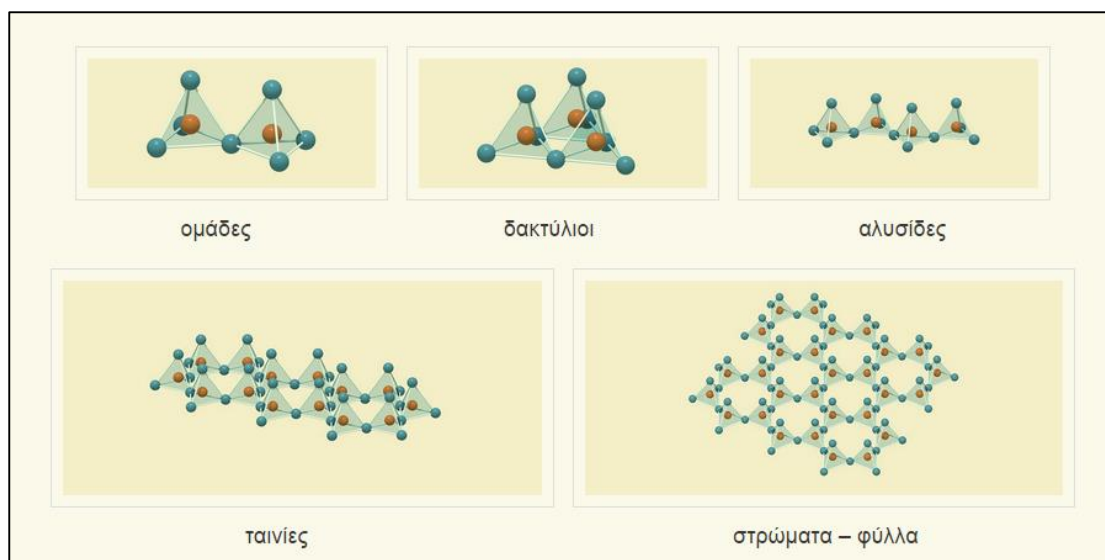
- Πυρόξενοι, απλής αλυσίδας
- Πυροξενοειδή (βολλαστονίτης, πεκτόλιθος, ροδονίτης), απλής αλυσίδας
- **Αμφίβολοι** (τρεμολίτης, ακτινολίτης, ανθοφυλλίτης, κροκιδόλιθος), διπλής αλυσίδας.

Τα **φυλλοπυριτικά** χωρίζονται σε πέντε ομάδες από φύλλα τετραέδρων:

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

(www.metal.ntua.gr).

Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται σχηματικά οι αλυσίδες και τα φύλλα τετραέδρων που μπορούν να δημιουργήσουν τα τετράεδρα.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση τετραέδρων πυριτίου (www.anelixi.org)

1.2 Ο αμιάντος

Ο αμιάντος είναι ορυκτό που χαρακτηρίζεται από κρυστάλλους ινώδους μορφής, των οποίων η διάμετρος και το μήκος ποικίλουν. Δεν είναι όλες οι ίνες του αμιάντου επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Τα όρια επικινδυνότητας έχουν θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) (Γιδαράκος, 2006). Η ιδιαιτερότητα της επικινδυνότητας του αμιάντου, έγκειται στο γεγονός ότι καθίσταται επικίνδυνος μόνο μέσω της αναπνοής, και όχι δια της απλής επαφής με το δέρμα. Ευθύνεται για ασθένειες των πνευμόνων όπως η αμιάντωση, το μεσοθηλίωμα και ο καρκίνος του πνεύμονα. Οι ασθένειες αυτές προκαλούνται μετά από μακροχρόνια έκθεση στο υλικό και οφείλονται στην δομή του κρυσταλλικού πλέγματος που αποτελεί την ινώδη μορφή του αμιάντου (Αναστασιάδου, 2011). Έτσι λοιπόν, από 01/01/2005 έχει επίσημα απαγορευτεί η χρήση τόσο του αμιάντου, όσο και των αμιαντούχων υλικών από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία 83/477/ΕΟΚ). Επιπλέον, συνίσταται η αποψίλωση των ήδη εγκατεστημένων αμιαντούχων υλικών.

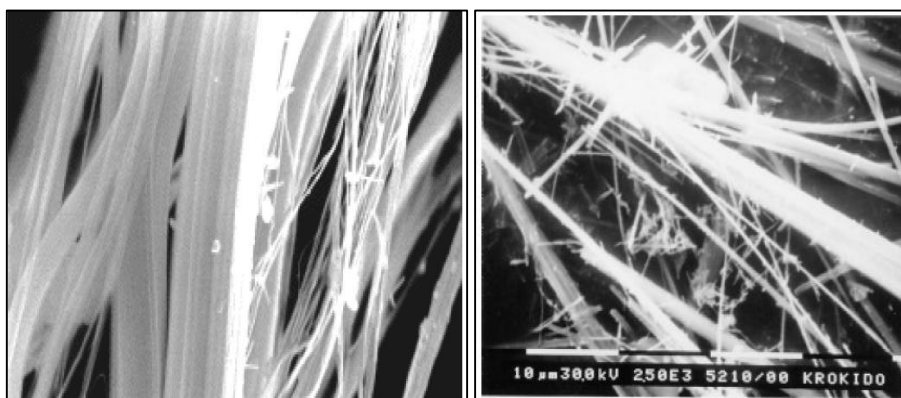
Στη φύση υπάρχουν έξι στο σύνολο είδη αμιάντου. Τα πέντε από αυτά ανήκουν στην κατηγορία του ορυκτού αμφοβόλιτης, και μόλις ένα στην κατηγορία του ορυκτού σερπεντίτης. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται

- ο Ακτινόλιθος, με χημικό τύπο $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- ο Τρεμολίτης, με χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- ο Ανθοφυλλίτης, με χημικό τύπο $(\text{Mg, Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

- ο Αμοσίτης, με χημικό τύπο $(\text{Fe,Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- και ο Κροκιδόλιθος, με χημικό τύπο $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει ο Χρυσοτιλικός αμιάντος, με χημικό τύπο $\text{Mg}_6[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$.

Αν και μακροσκοπικά οι ίνες αμιάντου είναι παρόμοιες στα σερπετινικά και αμφιβολιτικά ορυκτά, σε μικροσκοπικό επίπεδο παρουσιάζονται διαφορές. Οι ίνες του χρυσοτίλη είναι συνδεδεμένες σε ομάδες, ενώ οι ίνες των αμφιβολιτών είναι μεμονωμένες.



Εικόνα 1.3: Αριστερά: ίνες χρυσοτίλη, Δεξιά: ίνες κροκιδόλιθου σε μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης SEM (<http://www.knowcancer.com>)

1.2.1 Χρυσοτιλικός αμιάντος

Ο χρυσοτιλικός, γνωστός και ως «λευκός αμιάντος», ινώδους μορφής, είναι ο πιο συχνά συναντώμενος καθώς αποτελεί περισσότερο από το 90% του συνολικού αποθέματος αμιάντου παγκοσμίως (Gibbs, 1979). Συνήθως απαντάται σε υπερβασικούς λιθότυπους σε μορφή φλεβών εντός του πετρώματος σερπεντίτη, σε σερπεντινωμένα υπερμαφικά πετρώματα και σε σερπεντινωμένα δολομιτικά μάρμαρα (Κυρκιλή, 2012). Με την κατηγορία λοιπόν αυτή, θα ασχοληθεί και η συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή.

Η ονομασία «χρυσοτίλης» προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις, «χρυσός» και «τίλλω» (=μαδώ), λόγω των χρυσοκίτρινών του ινών. Το 1976 αποτελούσε το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (Wagner et al., 1986). Η εμπορική του ονομασία «Λευκός Αμιάντος» οφείλεται στο χαρακτηριστικό του χρώμα. Οι ίνες του έχουν μήκος από 10 έως 40mm, είναι εύκαμπτες, και διασπώνται σε μικρότερες ίνες, μεγέθους επικίνδυνου για την ανθρώπινη υγεία. Ο ΠΟΥ έχει θεσπίσει τα όρια των επικίνδυνων ινών ως εξής: μήκος $L > 5 \mu\text{m}$, διάμετρος $d < 3 \mu\text{m}$, καθώς και η αναλογία μήκος: διάμετρος $\geq 3 : 1$ (Κουσαΐτη, 2012).

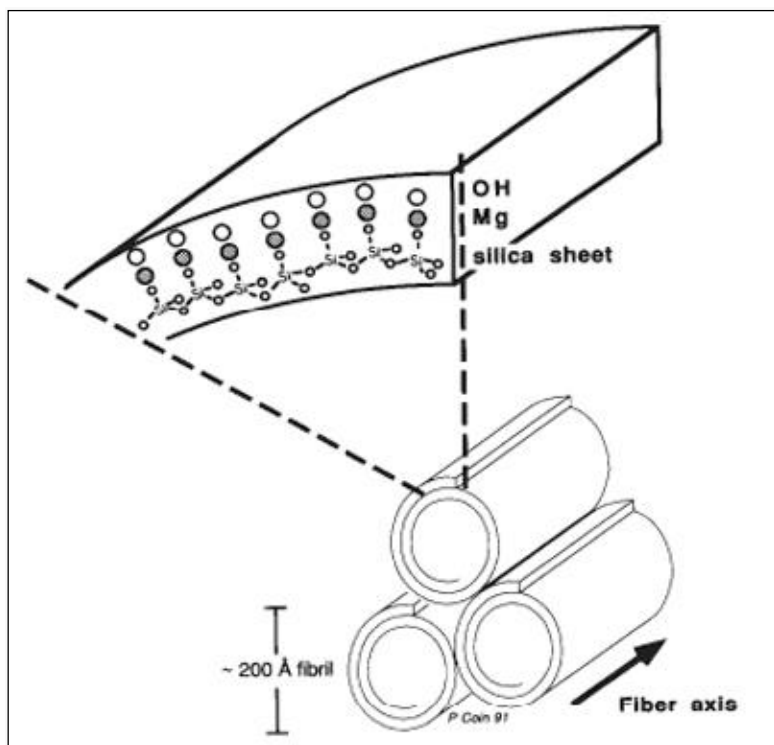
Ο χρυσοτιλικός αμιάντος αποτελεί ένυδρο πυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο $\text{Mg}_6[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ και μοριακό βάρος 277.11 gr (Roskill, 1986). Κρυσταλλογραφικά η ίνα του χρυσοτιλικού αμιάντου αποτελείται από ένα σχηματισμό κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή.

Πίνακας 1.1: Σύσταση χρυσοτιλικού αμιάντου (<http://www.webmineral.com/data/Chrysotile.shtml>).

Μαγνήσιο	26.31 %	43.63 % MgO
Πυρίτιο	20.27 %	43.37 % SiO ₂
Υδρογόνο	1.45 %	13.00 % H ₂ O
Οξυγόνο	51.96 %	
TOTAL OXIDE	100.00 %	100.00 %

Η επίπεδη αυτή επιφάνεια αποτελείται από δύο στρώματα, τα οποία απεικονίζονται στην Εικόνα 4. Το πρώτο στρώμα δημιουργείται από τετράεδρα πυριτίου (SiO_4) διατεταγμένα σε ένα ψεύδο-εξαγωνικό δίκτυο, το οποίο ενώνεται με το δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από οκτάεδρα του μαγνησίου [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] (Βρουσίτη) (Αναστασιάδου, 2011). Ένα ιδανικό οκτάεδρο μαγνησίου έχει πλάτος $b \approx 9.43 \text{ \AA}$, ενώ ένα ιδανικό τετράεδρο πυριτίου έχει πλάτος $b \approx 9.1 \text{ \AA}$ [Wicks et al., 1988]. Η διαφορά του μικρότερου σε πλάτος στρώματος των τετραέδρων του πυριτίου, κατά μήκος των αξόνων X και Y, πιεζόμενου από το μεγαλύτερο στρώμα των οκταέδρων μαγνησίου δημιουργεί ακριβώς αυτή την κυρτότητα με αποτέλεσμα τη σπειροειδή κυλινδρική μορφή [Wicks et al., 1988 ;Veblen, 1993]. Η μέση εξωτερική διάμετρος ενός κυλίνδρου κυμαίνεται από 22 – 27 nm και η μέση εσωτερική από 7 – 8 nm. Το διάστημα που δημιουργείται εσωτερικά του κυλίνδρου μπορεί να είναι κενό ή γεμάτο με άμορφο υλικό [Hyatt et al., 1982; Turci et al., 2007]. Η εξωτερική επιφάνεια των οκταέδρων μαγνησίου αποκαλύπτει ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Η κυλινδρική δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τεσσάρων ενεργών πλευρών (Choi et al., 1972):

1. το εξωτερικό στρώμα υδροξυλίων,
2. τα άκρα του κυλίνδρου, δηλ. της ίνας αμιάντου,
3. οι εκτεθειμένες γωνίες των διπλωμένων στρωμάτων,
4. και την εσωτερική κενή επιφάνεια του κυλίνδρου.



Εικόνα 1.4: Δομή ίνας χρυσοσιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].

1.2.2 Ιδιότητες αμιάντου

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του αμιάντου είναι αυτές που τον έκαναν τόσο χρηστικό, ώστε οι χρήσεις του να ξεπερνούν τις 3000 (Αξιώτης, 2009). Οι βασικές ιδιότητες του αμιάντου που εδραίωσαν τη χρήση του τόσο στην βιομηχανία, όσο και στον κατασκευαστικό τομέα, ήταν οι μεγάλες αντοχές του σε θλίψη και εφελκυσμό, η θερμική του αντίσταση, και οι μονωτικές του ιδιότητες. Οι πιο συνήθεις εφαρμογές του συναντώνται στην παρασκευή αμιαντοτσιμέντου, μονωτικών υλικών, σωληνώσεων, προστατευτικών στολών και γαντιών ανθεκτικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και φρένων αυτοκινήτων.

Οι ίνες του αμιάντου δεν επηρεάζονται από καιρικές συνθήκες, δεν εξατμίζονται, δεν εξαερώνονται, δεν είναι ευδιάλυτες στο νερό ως προς την κρυσταλλική τους δομή και δεν αποσυντίθενται στην πάροδο του χρόνου. Η γεύση και η οσμή του αμιάντου είναι μη ανιχνεύσιμες (Α. Κουσαϊτή, 2012).

1.2.3 Ιδιότητες χρυσοσιλικού αμιάντου

Πιο συγκεκριμένα για τον χρυσοσιλικό αμιάντο, όσο αφορά στη διαλυτότητά του αξίζει να σημειωθεί πως είναι αδιάλυτος σε νερό και σε οργανικούς διαλύτες, αλλά η διαλυτότητά εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Όσο οι συνθήκες μετατρέπονται σε όξινες και η θερμοκρασία αυξάνεται, τόσο οι ίνες του

χρυσοτίλη διασπώνται (Schreir, 1989). Ο χρυσοτίλης σε αντίθεση με τις άλλες μορφές αμιάντου είναι λιγότερο ανθεκτικός σε οξεία, με αποτέλεσμα μετά την έκθεσή του σε αυτά να παρατηρείται απώλεια βάρους.

1.2.3.1 Φυσικές ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου

Οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου χαρακτηρίζονται από μεγάλη ελαστικότητα, είναι λεπτές και μακριές. Το μήκος τους κυμαίνεται από 10 έως 12mm. Το σχήμα τους είναι ελικοειδές και λόγω της ευκαμψίας τους μπορούν να διασπαστούν σε μικρότερες ίνες. Εξαιρετική είναι η ανθεκτικότητά του σε μηχανικές καταπονήσεις, και η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Η αντοχή μια ενιαίας ίνας αμιάντου, εξαιτίας της δύναμης των δεσμών Si-O-Si, θα έπρεπε να κυμαίνεται περίπου στα 10 GPa (Δ. Κυρκιλή, 2012). Παρόλα αυτά, οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία έχουν αρκετά χαμηλότερες, αλλά σημαντικές αντοχές σε εφελκυσμό, που ανέρχονται μέχρι και στα 3.78 GPa. Στον Πίνακα 1.2 εμφανίζεται η θέση του ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό συγκριτικά με τους άλλους τύπους αμιάντου:

Πίνακας 1.2: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε εφελκυσμό (Αναστασιάδου, 2004)

Αντοχή σε εφελκυσμό	
Κροκιδόλιθος>	Χρυσοτίλης> Αμοσίτης> Ανθοφυλίτης> Τρεμολίτης> Ακτινόλιθος

Η αποσύνθεση των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, και πραγματοποιείται σε δύο φάσεις: α) στους 600 – 780 °C γίνεται αποϋδροξυλίωση, απώλεια δηλαδή της υγρασίας του υλικού, και β) στους 800 – 850 °C αλλάζει η δομή του αμιάντου και το άνυδρο προϊόν μετατρέπεται σε φοσφερίτη (Mg_2SiO_4) και χαλαζία (SiO_2) (HSDB, 1998). Με τη μετατροπή σε φοσφερίτη σταματά να είναι καρκινογόνος.

Η μεγάλη αντοχή του χρυσοτίλη στη θερμότητα, εξηγείται βάσει της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, με τη θερμοκρασία συντήξεως να ανέρχεται στους 1521 °C. Λόγω της ινώδους δομής του, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, της τάξης των 13 -18 m²/g. Στην συνέχεια παρατίθενται επιγραμματικά οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου (Πίνακας 3), (Αναστασιάδου, 2004).

Πίνακας 1.3: Οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου (Αναστασιάδου, 2004; Πρατσόλη, 2006; Κουμαντάκης, 2007; Roskill Information Services, 1990)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ
Πυκνότητα (g/ cm ³)	2.4 – 2.6
Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	13 – 18
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640 -3780
Απομείωση αντοχής σε εφελκυσμό(538 °C)	40% σε 3min
Σκληρότητα (Mohs)	2.5 - 4
Ελαστικότητα	Άριστη
Δείκτης διάθλασης	1.5 – 1.55
Θερμοκρασία σύντηξης (°C)	1521
Ειδική θερμότητα (j/kg/°C)	1113
Ισοηλεκτρικό Φορτίο	11. 8
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο (διαλύεται μέρος της ίνας, του στρώματος βρουσίτη)
Διαλυτότητα σε οργανικό διάλυμα	Αδιάλυτο
Αντιδράσεις σε 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.

1.2.3.2 Χημικές ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου

Ο χρυσοτίλης παρά τις εξαιρετικές μηχανικές αντοχές του, είναι ευπαθής σε επιδράσεις οξέων συγκριτικά με τους άλλους τύπους αμιάντου. Παρουσιάζει θετικό και αρνητικό επιφανειακό φορτίο, ανάλογα με την πηγή του. Τα περισσότερα είδη εμφανίζουν θετικό φορτίο. Αρνητικό φορτίο παρουσιάζουν οι ίνες, στις οποίες η αποσάθρωση έχει απομακρύνει το στρώμα του υδροξειδίου του μαγνησίου και έχει αποκαλύψει το αντίστοιχο πυριτικό στρώμα. Η τιμή και το πρόσημο του φορτίου αλλάζουν όταν οι ίνες βρίσκονται σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων και τιμών pH, καθώς τα

ιόντα του διαλύματος προσροφώνται στην επιφάνεια των ινών και αλλάζουν το φορτίο τους. Το επιφανειακό φορτίο των περισσότερων αμιφβόλων είναι αρνητικό. Αυτό αποδίδεται στην έκθεση των πυριτικών στρωμάτων στην επιφάνεια της αντίστοιχης ίνας (Αναστασιάδου, 2004).

Ακολουθεί η σειριακή αναπαράσταση από τον ανθεκτικότερο στον ευπαθέστερο τύπο αμιάντου για τις χημικές τους ιδιότητες αντίστοιχα:

Πίνακας 1.4: Κατάταξη αντοχής, τύπων αμιάντου, σε χημική προσβολή (Αναστασιάδου, 2004)

Αντοχή σε χημική προσβολή
Τρεμολίτης> Ανθοφυλίτης> Κροκιδόλιθος> Ακτινόλιθος> Αμοσίτης> Χρυσοτίλης

Βάσει αυτής της κατάταξης, καθώς και της προαναφερθείσας, που αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό, μπορεί να δοθεί η εξήγηση για την ευρεία χρήση του ως ενισχυτικό τσιμέντου, καθώς αυξάνει τις μηχανικές ιδιότητές του και δεν επηρεάζεται από ισχυρά αλκαλικά.

1.2.4 Χρήση αμιάντου

Η αφθονία που συναντάται στη φύση το ορυκτό, οι εξαιρετικές του ιδιότητες, σε συνδυασμό με την άγνοια κινδύνου ως προς τα προβλήματα υγείας για τα οποία ευθύνεται, καθιστούσαν ευρέως διαδεδομένη τη χρήση του αμιάντου από αρχαιοτάτων χρόνων. Τα δύο ονόματα με τα οποία είναι γνωστός, asbestos και amiante, είναι ελληνικής προέλευσης. Asbestos, από την λέξη άσβεστος, επειδή χρησιμοποιούταν ως φυτίλι σε λυχνάρια χωρίς να καίγεται, και amiante, αμιάντος, αυτός δηλαδή που δεν υφίσταται μίανση. Η πρώτη καταγεγραμμένη εφαρμογή εμφανίζεται στη Φιλανδία το 2500 π.Χ. όπου ο ανθοφυλίτης χρησιμοποιούταν ως ενισχυτικό σε πήλινα σκεύη. Στο τέλος του 17^{ου} αιώνα ο Μεγάλος Πέτρος της Ρωσίας δημιούργησε μονάδα παραγωγής χαρτιού από ίνες χρυσοτίλη που προμηθευόταν από τα Ουράλια όρη. Πιο πρόσφατα, το 19^ο αιώνα στην Ιταλία γινόταν χρήση αμιάντου στην κλωστοϋφαντουργία (Κυρκιλή, 2012).

Στο σύγχρονο κόσμο, η πρώτη εκμετάλλευση του αμιάντου ξεκίνησε με την ανακάλυψη ενός μεγάλου κοιτάσματος στον Καναδά το 1870. Πέρασαν κάποια χρόνια, όταν στο Β' Παγκόσμιο Πόλεμο ξεκίνησε η μαζική χρήση του ορυκτού στη βιομηχανία. Στα χρόνια που ακολούθησαν η εξόρυξη του αμιάντου εκτοξεύθηκε. Στις

κατασκευές χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως ενισχυτικό τσιμεντοποιίας και πλαστικών, ως θερμομονωτικό υλικό, καθώς και για πυροπροστασία και ηχομόνωση.

Ευρεία ήταν η χρήση του τόσο στη ναυπηγική, ως μονωτικό υλικό για λέβητες, δεξαμενές και αγωγούς, όσο και στην αεροναυπηγική, στην κατασκευή τρένων και αυτοκινήτων κυρίως στην κατασκευή των φρένων (Πρατσόλη, 2006). Πολύ διαδεδομένη ήταν η χρήση του επίσης, στην κατασκευή σχολείων και άλλων δημόσιων κτιρίων.

Αντί του αμιάντου, σήμερα χρησιμοποιούνται περισσότερο οι ανόργανες τεχνητές ίνες, όπως ο πετροβάμβακας και ο υαλοβάμβακας, οι συνθετικές οργανικές ίνες (πολυαιθυλένιο, προπυλένιο κ.λπ.) και οι φυτικές οργανικές ίνες (κυτταρίνη) (ΥΠΕΚΑ Κύπρου).

Οι συχνότερα συναντώμενες βιομηχανικές μορφές αμιάντου είναι το αμιαντοτσιμέντο, ο ψεκάσμενος αμίαντος, η χρήση του ως μονωτικό υλικό και ο υφασμένος αμίαντος. Αναλυτικότερα:

- **Αμιαντοτσιμέντο:** οι ίνες του αμιάντου σχηματίζουν πλέγμα με αποτέλεσμα την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμέντου και τη συνοχή του υλικού. Χρησιμοποιείται σε στέγες, σωληνώσεις του δικτύου ύδρευσης και αποχέτευσης, πλακάκια οροφής κ.α.



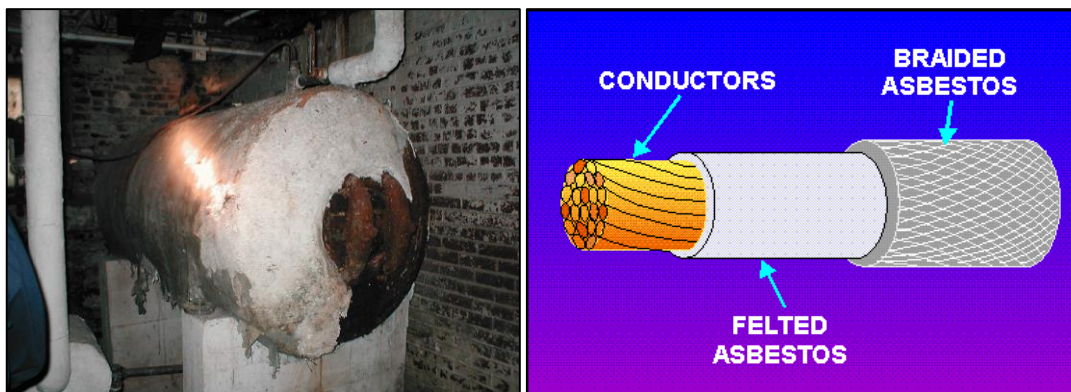
Εικόνα 1.5: Μορφές αμιαντοτσιμέντου σε σκεπές και σωληνώσεις δικτύων (<http://www.greenfieldgroup.uk.com>)

- **Ψεκάσμενος αμίαντος:** υλικό σε μορφή σπρέι που δημιουργεί στρώματα πάχους 10 – 150mm. Η επικάλυψη με αμίαντο αποτελούσε κυρίως θερμομόνωση, πυροπροστασία, ηχομόνωση.



Εικόνα 1.6: Ψεκασμένος αμιάντος (www.flickr.com)

- **Μόνωση από αμιάντο:** Έκτος του ψεκασμένου αμιάντου, συχνή ήταν η χρήση πλακών αμιάντου για μόνωση. Τοποθετούνταν οι πλάκες αυτές κυρίως για πυροπροστασία, ηχομόνωση και θερμομόνωση στο εσωτερικό εγκαταστάσεων, αλλά και στο εξωτερικό, προκειμένου να αυξηθεί η ανθεκτικότητα σε καιρικές συνθήκες. Συχνά συναντάται αυτού του είδους η εφαρμογή σε λέβητες, σωληνώσεις, εγκαταστάσεις πλοίων και φούρνους. Αμιαντόχαρτα ή φύλλα αμιάντου χρησιμοποιούνται για ηλεκτρική και θερμική μόνωση σε καλώδια και συστήματα κλιματισμού.



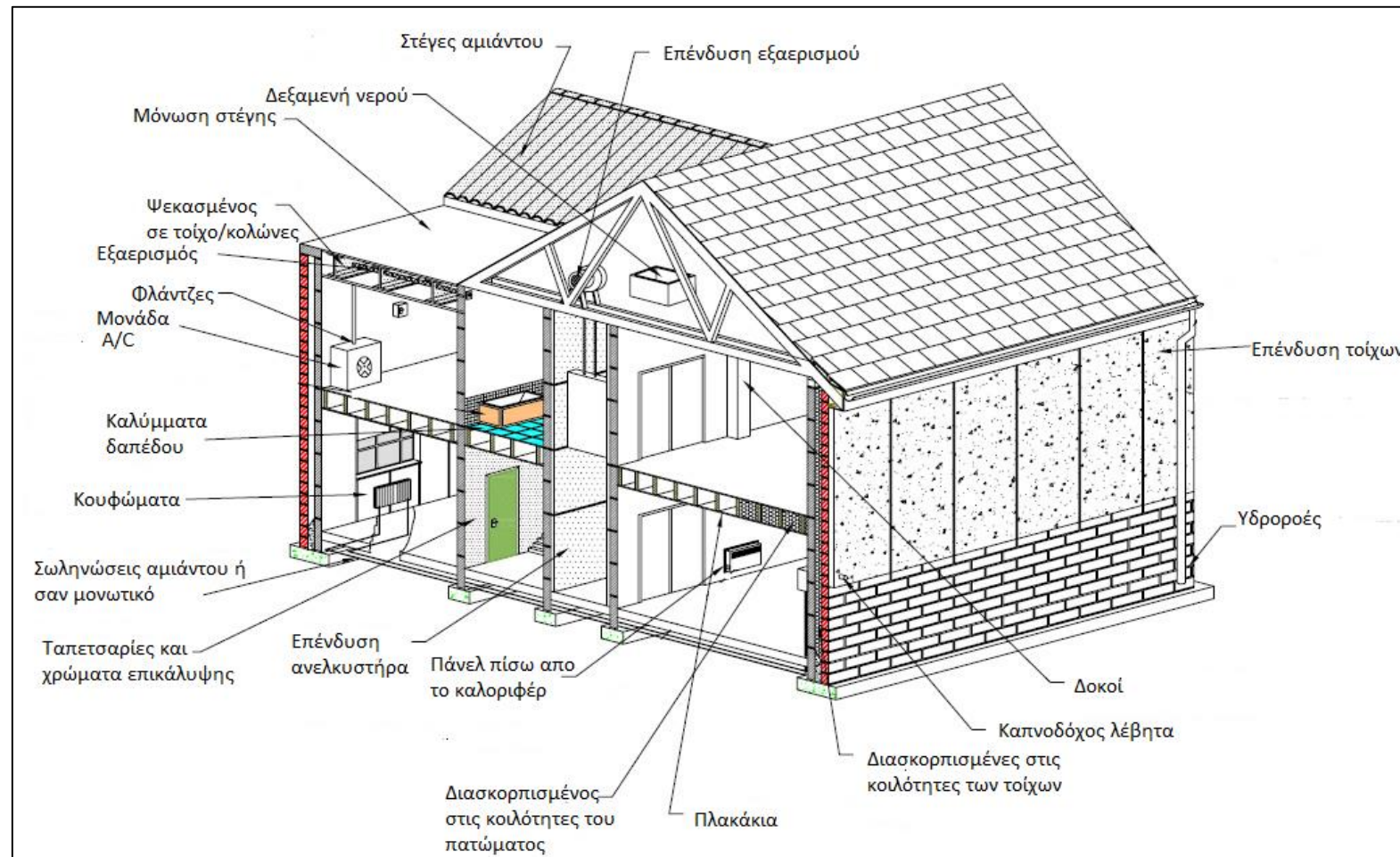
Εικόνα 1.7: Μονώσεις από αμιάντο (dir.indiamart.com)

- **Υφασμένος αμιάντος:** Εμφανίζεται σε πυροπροστατευτικά υλικά, όπως κουβέρτες, στρώματα, γάντια, σε στολές πυροσβεστών και οδηγών αγώνων. Επίσης, ως ενισχυτικό αντοχής απαντάται σε σχοινιά, σπάγκους, κλωστές φλάντζες, ιμάντες κ.α.



Εικόνα 1.8: Προϊόντα υφασμένου αμιάντου (www.jksafety.com)

- **Προϊόντα τριβής:** χρησιμοποιούνται σε φρένα αυτοκινήτων, συμπλέκτες και ανελκυστήρες (Κυρκιλή, 2012)



Εικόνα 1.9 Πιθανά σημεία εύρεσης αμιάντου σε ένα σπίτι (<http://www.localidea.co.uk>)

1.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, ο αμιάντος ενοχοποιήθηκε για την πρόκληση βλαβών στην ανθρώπινη υγεία. Ο αμιάντος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό είτε μέσω του αναπνευστικού συστήματος, καταλήγοντας στους πνεύμονες, είτε μέσω του πεπτικού συστήματος. Η προσβολή μέσω του πεπτικού συστήματος γίνεται με την πρόσληψη από το στόμα και δια μέσου του οισοφάγου και του στομάχου καταλήγει στο έντερο. Η εισχώρηση στον οργανισμό μέσω του πεπτικού συστήματος, είναι είτε άμεση, μέσω της τροφής και της πόσης, είτε έμμεση, με την κατάποση βλέννας από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τέλος, δερματικά γίνεται εναπόθεση του αμιάντου, αλλά όχι απορρόφηση.

Για την έκθεση του ανθρώπου σε ίνες αμιάντου, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η απελευθέρωση των ινών στον αέρα. Ένα ποσοστό των αιωρούμενων ινών αμιάντου προέρχεται από τη φυσική διάβρωση, ενώ ένα άλλο από την απελευθέρωσή τους λόγω σύγκρουσης και καταστροφής υλικού που περιέχει αμιάντο, είτε ακόμη λόγω φθοράς και έλλειψης συντήρησης του υλικού καθώς και λόγω εργασιών στο υλικό όπως τρύπημα, πριόνισμα, καθάρισμα, βάψιμο ή επισκευή (Αξιώτης, 2009).

Το Κέντρο Πρόληψης Επαγγελματικού Κινδύνου έχει δημοσιεύσει λίστα, με την οποία γνωστοποιεί το βαθμό επικινδυνότητας των διαφόρων μορφών αμιάντου. Ένα βασικό κριτήριο μπορεί να τεθεί ως προς την ευκολία διασποράς του υλικού, είναι ο βαθμός που μπορεί να τριφτεί, καθιστώντας πιο επικίνδυνο τον αμιάντο που είναι εύθρυπτος. Στον Πίνακα 1.5 κατατάσσονται τα διάφορα είδη αμιαντούχων υλικών σε φθίνουσα σειρά επικινδυνότητας.

Πίνακας 1.5: Κατάταξη επικινδυνότητας αμιαντούχων υλικών (Αξιώτης, 2009)

1. Ψεκάσματα στρώματα/Χύμα αμιάντος.
2. Μονώσεις σωληνώσεων και υλικά συσκευασίας.
3. Μονωτικές αμιαντόπλακες.
4. Αμιαντόσχοινα, φλάντζες, τσιμούχες.
5. Αμιαντόχαρτο.
6. Αμιαντοτσιμέντο.
7. Πλακάκια δαπέδων, μαστίχες, ασφαλτόπανα.
8. Διακοσμητικά επιχρίσματα και βαφές.

Οι ίνες αμιάντου είναι ευρέως διαδεδομένες στη φύση και έχουν την ιδιότητα να επιπλέουν στο νερό. Έχει υπολογιστεί, ότι σχεδόν όλοι οι άνθρωποι έρχονται σε επαφή με αμιάντο τουλάχιστον μια φορά στη ζωή τους. Η επαφή με τον αμιάντο δεν αποτελεί κίνδυνο για την υγεία, παρά μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις και συνεχή έκθεση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι βασικότεροι υποψήφιοι προς εμφάνιση ασθενειών που οφείλονται στον αμιάντο, είναι όσοι εκτίθενται καθημερινά σε αυτόν, κυρίως στο χώρο εργασίας τους, λόγω των πολλών ωρών που παρευρίσκονται εκεί σε καθημερινή βάση.

Οι ίνες με μήκος από 10 μέχρι και 40 μm και διάμετρο $\leq 3\mu\text{m}$ λόγω της φαγοκύττωσης, της αλληλεπίδρασης δηλαδή μεταξύ των ινών αμιάντου και των κυψελιδικών μακροφάγων, αποκτούν ένα χρώμα κίτρινο μέχρι κόκκινο-καφέ και ονομάζονται «σωματίδια αμιάντου». Τα «σωματίδια αμιάντου» μπορούν να βρεθούν στην απόχρεμψη 2 με 3 μήνες από την αρχή της έκθεσης ή ακόμα και 3 χρόνια μετά το τέλος της έκθεσης. Οι μακριές ίνες καθαρίζονται πιο αργά από τις κοντές ίνες. Οι ίνες με μήκος μικρότερο από 1 μm , καθαρίζονται από τον πνεύμονα με ένα χρόνο ημιζωής λιγότερο από 10 ημέρες ενώ οι μακρύτερες από 16 μm ίνες καθαρίζονται με ένα χρόνο ημιζωής μεγαλύτερο από 100 ημέρες. Οι ίνες που δεν καθαρίζονται από τον πνεύμονα συσσωρεύονται βαθμιαία με το χρόνο (Yang et al., 2006). Συνοψίζοντας, οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των 5 μm , πλάτος μικρότερο των 3 μm και λόγο μήκους προς πλάτος μεγαλύτερο του 3 (Αναστασιάδου, 2004).

1.3.1 Αμιάντωση

Η έκθεση σε εισπνεύσιμες ίνες αμιάντου διαμέτρου μικρότερης των 3μm είναι δυνατόν να προκαλέσει πνευμονική ίνωση. Η νόσος αυτή ονομάστηκε αμιάντωση (asbestosis) από τον Cooke το 1927 (Weiss, 1999). Πρόκειται για μια πολύ σοβαρή εκφυλιστική και προοδευτική ασθένεια των πνευμόνων, που τους καταστρέφει σταδιακά. Προκαλείται από τη μακροχρόνια έκθεση στον αμιάντο η οποία μειώνει την ελαστικότητα και τη λειτουργία των πνευμόνων και έχει σαν αποτέλεσμα μόνιμες αναπηρίες και ανεπάρκειες της αναπνευστικής λειτουργίας για τις οποίες χρειάζεται εξειδικευμένη ιατρική αντιμετώπιση. Τα συμπτώματα της ασθένειας είναι δύσπνοια, βήχας, απόχρεμψη και στα τελικά στάδια πνευμονική υπέρταση και υποξαιμία (Cookson et al., 1985).

Η αμιάντωση είναι μια χρόνια ασθένεια στους πνεύμονες που χαρακτηρίζεται από ουλές στους ιστούς των πνευμόνων και οδηγεί μακροπρόθεσμα σε αναπνευστικά προβλήματα. Η ασθένεια δεν επιδέχεται θεραπείας. Προκαλείται αποκλειστικά μετά από έκθεση σε αμιάντο, αλλά μπορεί να διαγνωσθεί δεκαετίες μετά. Η αμιάντωση είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις λεπτές ευθείες ίνες που εντοπίζονται στην πλειονότητα των γνωστών ειδών αμιάντου. Εκτεταμένη έκθεση σε αμιάντο οδηγεί σε συσσώρευση των ινών στον πνεύμονα, θέτοντας τις βάσεις για μελλοντική εμφάνιση ίνωσης.

Όλες οι μορφές αμιάντου μπορούν να προκαλέσουν αμιάντωση, η οποία είναι η πρώτη ασθένεια των πνευμόνων, σχετική με τον αμιάντο που αναγνωρίζεται διεθνώς. Εκδηλώνεται σε 12-20 χρόνια από την πρώτη έκθεση αλλά, μπορεί και περισσότερα. Έχει υποστηριχθεί η άμεση σύνδεση της αμιάντωσης με τον καρκίνο του πνεύμονα. Στατιστικά, σε ομάδες εργαζομένων που υπόκεινται υψηλή έκθεση σε αμιάντο, ο καρκίνος του πνεύμονα εμφανίζεται σε όσους έχουν εμφανίσει πρωτύτερα αμιάντωση. Συγκεκριμένα, θεωρείται απαραίτητη προϋπόθεση στην εμφάνιση καρκίνου, η ίνωση της αμιάντωσης (Weiss, 1999). Η υπόθεση όμως αυτή δεν έχει αποδειχθεί. Έχει μάλιστα κατηγορηθεί για μικρό δείγμα ασθενών, με αποτέλεσμα μεγάλο στατιστικό σφάλμα. Λιγοστές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψιν εκτός της έκθεσης σε αμιάντο, και το κάπνισμα. Οι καπνιστές έχουν περισσότερες πιθανότητες να αναπτύξουν αμιάντωση, αφού το κάπνισμα καταστρέφει τους μηχανισμούς άμυνας και οι πνεύμονες είναι πιο ευαίσθητοι.

1.3.2 Ίνωση του υπεζωκότα

Είναι η δημιουργία ουλών του εξωτερικού διπλού περιβλήματος του πνεύμονα δηλαδή του υπεζωκότα (pleura). Η ίνωση των πλευρών είναι αποτέλεσμα της ικανότητας μετακίνησης των ινών που εισπνέονται. Οι ίνες έχουν τη τάση να εισβάλουν στον υπεζωκότα και εκεί να πολλαπλασιάζονται και αυτό βέβαια έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της λειτουργίας του πνεύμονα (Αναστασιάδου, 2004)

Εμφανίζονται σε ποσοστό περίπου 40% των ατόμων που έχουν επαγγελματική ή περιβαλλοντική έκθεση στον αμιάντο. Τέσσερις είναι οι καλοήθεις παθήσεις του υπεζωκότα που προκαλούνται από την έκθεση στον αμιάντο: **καλοήθης υπεζωκοτική συλλογή, υπεζωκοτικές πλάκες, παχυπλευρίτιδα και στρογγυλή ατελεκτασία** (rounded atelectasis) (Μπάκα, 2005).

1.3.3 Υπεζωκοτικές πλάκες

Είναι καλοήθεις ινώδεις αλλοιώσεις δίχως αγγείωση και κύτταρα, που εμφανίζονται κατά τόπους στο περισπλάγχνιο πέταλο του υπεζωκότα συνήθως αμφοτερόπλευρα. Οι ινώδεις αυτές πλάκες στη συνέχεια αποτιτανώνονται και γίνονται ορατές στην απλή ακτινογραφία θώρακος. Κυριαρχεί η άποψη πως οι ίνες χρυσολίτη και τρεμολίτη προκαλούν πιο συχνά υπεζωκοτικές πλάκες. Ο μέσος χρόνος από την έκθεση στον αμιάντο έως την εμφάνιση των πλακών είναι περίπου 30 έτη (3-57 έτη). Η έκθεση στον αμιάντο δεν πρέπει να είναι υποχρεωτικά επαγγελματική. Ρύπανση του περιβάλλοντος από ίνες αμιάντου ή χρήση υλικών που περιέχουν αμιάντο είναι συνθήκες ικανές να προκαλέσουν μελλοντικά πλάκες στον υπεζωκότα.

Οι υπεζωκοτικές πλάκες είναι καλοήθεις σχηματισμοί και δεν προκαλούν κανένα σύμπτωμα από το αναπνευστικό. Η πιθανότητα ανάπτυξης μεσοθηλιώματος σε άτομα με υπεζωκοτικές πλάκες είναι πολύ μικρή (Μπάκα, 2005).

1.3.4 Παχυπλευρίτιδα αμιάντου

Είναι νόσος του περισπλάγχνιου κυρίως πετάλου του υπεζωκότα. Χαρακτηρίζεται από διάχυτες ινώδεις αλλοιώσεις που μπορούν να προσβάλουν και τα δύο πέταλα του υπεζωκότα, ενώ συχνά συνυπάρχει και ίνωση του πνευμονικού παρεγχύματος. Η διάχυτη πάχυνση του υπεζωκότα μπορεί να είναι αποτέλεσμα τριών φαινομένων:

- Συγχώνευση μεγάλων υπεζωκοτικών πλακών (10-20%)
- Επέκταση υποϋπεζωκοτικής ίνωσης στο περισπλάγχνιο πέταλο του υπεζωκότα και πάχυνση αυτού (10-30%)

- Αποτέλεσμα μη απορρόφησης καλοήθους υπεζωκοτικής συλλογής που προκαλεί πάχυνση, η οποία πολλές φορές επεκτείνεται μεταξύ μεσολοβιακών και μεσολοβιδιακών διαστημάτων.

Η διάχυτη παχυπλευρίτιδα εμποδίζει την έκπτυξη του πνεύμονα συμπιέζοντάς τον και οδηγεί σε έκπτωση της αναπνευστικής λειτουργίας. Κύριο σύμπτωμα των ασθενών όταν ο ινοθώρακας είναι εκτεταμένος και αμφοτερόπλευρος είναι η δύσπνοια κυρίως στην κόπωση που συνοδεύεται από ξηρό βήχα. Σπάνια συνυπάρχει και θωρακικό άλγος. (Μπάκα, 2005).

1.3.5 Στρογγύλη ατελεκτασία (rounded atelectasis)

Οι στρογγύλες ατελεκτασίες, γνωστές και ως ψευδοόγκοι, είναι συνήθως ασυμπτωματικές και διαπιστώνονται στην απλή ακτινογραφία θώρακος ως στρογγυλές σκιάσεις εφαιπόμενες του υπεζωκότα, δίνοντας πολλές φορές την εντύπωση ύπαρξης όγκου. Στο παρελθόν αυτοί οι ψευδοόγκοι αντιμετωπίζονταν χειρουργικά, ενώ στις ημέρες μας με τη βοήθεια του αξονικού τομογράφου διαπιστώνεται η καλοήθης φύση τους και δεν είναι απαραίτητη η χειρουργική τους αφαίρεση.

Η στρογγύλη ατελεκτασία είναι συνήθως ασυμπτωματική, μπορεί όμως να έχει ως σύμπτωμα αμβλύ, μη πλευριτικού τύπου θωρακικό άλγος (Μπάκα, 2005).

1.3.6 Καρκίνος του πνεύμονα

Ο καρκίνος του πνεύμονα εξαιτίας του αμιάντου είναι συνήθης αιτία θανάτου από καρκίνο του πνεύμονα παγκοσμίως. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής κάθε χρόνο διαγιγνώσκονται 200.000 ασθενείς, από τους οποίους οι 4.800 χάνουν τη ζωή τους. Τα περιστατικά αυτά καλύπτουν περισσότερους από τους μισούς καρκίνους του πνεύμονα της χώρας (Steenland et al., 1996). Οι ασθενείς αυτοί είναι το 4% του συνολικού πληθυσμού των ΗΠΑ. Η έκθεση στον αμιάντο αυξάνει στο πενταπλάσιο τις πιθανότητες για εμφάνιση καρκίνου στον πνεύμονα. Οι πιθανότητες μάλιστα αυτές αυξάνονται πολλαπλασιαστικά σε συνδυασμό με το κάπνισμα (Πίνακας 6). Η συντριπτική πλειοψηφία των ασθενών που καταλήγουν σε θάνατο, περίπου το 90% είναι καπνιστές. Τα στατιστικά στοιχεία υποδεικνύουν συνεργατική δράση της έκθεσης σε αμιάντο με το κάπνισμα.

Πίνακας 1.6: Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (Κουσαΐτη, 2012)

Παράγοντες	Κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (σε σχέση με τον γενικό πληθυσμό)
Έκθεση σε αμίαντο	x 5
Κάπνισμα	x 11
Έκθεση στον αμίαντο και κάπνισμα	x 53

Τα συμπτώματα της ασθένειας είναι αναπνευστική ανεπάρκεια, βήχας, θωρακικός πόνος, βραχνάδα, αίμα στα πτύελα και απώλεια σωματικού βάρους. Η μέση περίοδος λανθάνουσας κατάστασης της ασθένειας (από την πρώτη έκθεση στον αμίαντο) κυμαίνεται από 20 έως 30 έτη. Έχει τεκμηριωθεί μια αυξανόμενη εμφάνιση καρκίνου των πνευμόνων μεταξύ εργαζομένων που συμμετέχουν στην εξόρυξη, στην άλεση και στην κατασκευή και χρήση προϊόντων που περιέχουν αμίαντο. Ο καρκίνος του πνευμονα προκαλείται από όλα τα χρησιμοποιούμενα είδη αμιάντου, συμπεριλαμβανομένων των εμπορικής χρήσης: χρυσοτίλη, κροκιδόλιθο και αμοσίτη. Μία εκτίμηση της συγκρινόμενης πιθανότητας εμφάνισης καρκίνου από την έκθεση σε χρυσοτιλικό αμίαντο, σε αμοσίτη και σε κροκιδόλιθο είναι 1:100:500, αντίστοιχα (Roach Huw et al., 2002). Αυτό οφείλεται στη χημική σύνθεση του αμοσίτη και του κροκιδόλιθου και κυρίως στη μορφή της ίνας τους και του μεγέθους αυτής (Manning et al., 2002). Ο χρυσοτίλης είναι γενικά πιο ασταθής χημικά όταν βρίσκεται στον πνεύμονα και η εκχύλιση (leaching) του μαγνησίου τελικά οδηγεί στη διάλυση της ίνας. Έτσι οι ίνες του χρυσοτίλη τεμαχίζονται γρήγορα σε μικρότερα ινίδια που μπορούν εύκολα να φαγοκυτταρωθούν και να απομακρυνθούν από τον πνεύμονα. Επομένως τοξικολογικά οι μικρότερες αυτές ίνες του χρυσοτίλη συμπεριφέρονται περισσότερο όπως οι μη ινώδεις ορυκτές σκόνες. Ακόμη οι κυματοειδείς ίνες του χρυσοτίλη έχουν μικρή αντοχή στην κάμψη και όταν εισπνέονται δεν εισέρχονται στο παρέγχυμα του πνεύμονα αλλά μένουν παγιδευμένες στις πλατιές διακλαδώσεις των αεραγωγών.

1.3.7 Μεσοθηλίωμα

Το μεσοθηλίωμα (mesothelioma) είναι ένα σπάνιο είδος καρκίνου το οποίο εμφανίζεται στους ιστούς της μεμβράνης που καλύπτει όλο το εσωτερικό του θώρακα (υπεζωκότας) και τα όργανα της κοιλιακής κοιλότητας (περιτόναιο) και δε σχετίζεται

με το κάπνισμα (Dodson et al., 2003). Εμφανίζεται στους ιστούς που καλύπτουν τους πνεύμονες ή την κοιλιά. Η επένδυση γύρω από τους πνεύμονες ονομάζεται υπεζωκότας και στην κοιλιακή χώρα καλείται περιτόναιο. Το μεσοθηλίωμα συνηθέστερα παρατηρείται στον υπεζωκότα δηλαδή την επένδυση των πνευμόνων. Υπάρχουν δύο στρώματα του υπεζωκότος, το ένα επενδύει τους πνεύμονες και το άλλο επενδύει το θωρακικό τοίχωμα. Αυτά τα δύο στρώματα έχουν κάποιο υγρό ανάμεσά τους έτσι ώστε να μπορούν να γλιστρούν εύκολα το ένα πάνω στο άλλο καθώς αναπνέουμε (www.lung.gr).

Είναι μια σπάνια και πολύ επιθετική μορφή καρκίνου, η οποία δεν επιδέχεται ίαση. Κύρια αιτία του μεσοθηλιώματος είναι η επαγγελματική έκθεση σε αμίαντο. Εμφανίζεται έπειτα από 30 – 40 χρόνια από την έκθεση. Η διάγνωση χρονολογείται 2 με 3 μήνες μετά την έναρξη των συμπτωμάτων. Από τη διάγνωση και ύστερα, απομένουν περίπου δυο χρόνια ζωής στο ασθενή. Η επιθετικότητά του προκαλεί κακές συνθήκες επιβίωσης στον πάσχοντα (Marinaccio et al., 2005).

Το 80 - 90% των ασθενών με μεσοθηλίωμα έχουν εκτεθεί σε αμίαντο, από τους οποίους το 20 – 30% δεν γνώριζε ότι ήταν εκτεθειμένο. Καταγράφονται περίπου 10.000 θάνατοι ανά έτος παγκοσμίως, με ρυθμό αύξησης στην Ευρώπη 5 - 10% το χρόνο, μέχρι το 2020. Στις χώρες τις Ασίας, στις οποίες τα μέτρα πρόληψης παραμένουν μηδαμινά αναμένεται μεγάλη αύξηση των κρουσμάτων (Καλομενίδης, 2012).

1.4 Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα

Ο Οργανισμός Εργασιακής Ασφάλειας και Υγιεινής (Occupational Safety and Health Administration **OSHA**) θέτει ως επιτρεπτό Όριο Έκθεσης (Permissible Exposure Limit) τις 0,1 ίνες/cm³ αέρα για οκτάωρη έκθεση ενός μέσου βάρους ενήλικα. Ο Π.Ο.Υ. καθορίζει αντίστοιχα το όριο σε 2 ίνες/cm³ αέρα στο χώρο εργασίας (Γιδαράκος, 2006). Στον Πίνακα 1.7 αναφέρονται τα όρια που θέτουν διάφοροι οργανισμοί. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως παρόλα τα όρια που έχουν τεθεί, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα τεκμηριωμένο κατώτερο όριο συγκέντρωσης αμιάντου, κάτω από το οποίο παύουν να υφίστανται κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία και την καρκινογόνο φύση της ουσίας. Εκεί έγκειται η αυστηρότητα του σημερινού νομοθετικού πλαισίου που εξετάζεται στην παρακάτω ενότητα (Γιδαράκος, 2006).

Πίνακας 1.7: Επιτρεπτά όρια έκθεσης σε αμίαντο στον αέρα, για 8ωρη σταθμισμένη έκθεση (Γιδαράκος, 2006)

Ευρωπαϊκή Ένωση	0,1 ίνες/cm ³
OSHA	0,1 ίνες/cm ³
WHO	2 ίνες/cm ³
EPA	0,000004 ίνες/cm ³

1.5 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 αμιάντο 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 αμιάντο. 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), κατατάσσοντας την Ελλάδα στην 7η θέση παραγωγής και εξόρυξης αμιάντου παγκοσμίως. Στην Κύπρο λειτουργούσε από το 1904 το μεταλλείο στα κεντρικά βουνά της οροσειράς Τρόοδος όπου μέχρι το 1988 είχαν εξορυχτεί 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 εμπειρισταωμένο νομοθέτημα που καλύπτει το σύνολο των θεμάτων που αφορούν στον αμιάντο. Τελικά όμως, είναι μία από τις τελευταίες χώρες, μαζί με την Πορτογαλία και την Ισπανία, στην Ε.Ε. 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 αμιάντο 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 το τελευταίο διάστημα στην Ελλάδα καθώς ακόμη παρατηρείται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σε δημόσια κτίρια (σχολεία, νοσοκομεία, στρατιωτικές εγκαταστάσεις), σε κατοικίες και σε αγροτικά κτίρια (Αναστασιάδου, 2004; Αξιώτης, 2009; Κουσαΐτη, 2012).

Κεφάλαιο 2^ο

Οι τρεις επικρατέστερες εμπορικά μορφές αμιάντου, ο χρυσοτίλης, ο κροκιδόλιθος και ο αμοσίτης είναι αυτές που χρίζουν μελέτης ως προς τις μεθόδους αποτοξικοποίησης. Οι τρεις αυτοί τύποι αμιάντου, ανήκουν σε διαφορετικές οικογένειες πυριτικών ορυκτών, και χαρακτηρίζονται από διαφορετική χημική σύνθεση. Η ανομοιομορφία στην κρυσταλλική δομή, τη χημική σύνθεση και τις προσμίξεις οδηγούν σε μοναδικές ιδιότητες στην επιφάνεια του εκάστοτε υλικού, που με τη σειρά τους οδηγούν σε διαφοροποιήσεις ως προς την παθογένεια των υλικών (Gulumian, 2000).

Εξαιτίας του υψηλού κόστους απόθεσης των αμιαντούχων αποβλήτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων, μοιάζει επιτακτική η ανάγκη, ανάπτυξης νέων μεθόδων διαχείρισης των αποβλήτων αυτών. Οι νέες μέθοδοι πρέπει να βασίζονται στο βαθμό αποτοξικοποίησης, το οικονομικό κόστος, σε περιβαλλοντικά κριτήρια, αλλά και στην δυνατότητα επεξεργασίας *in situ* ή *ex situ*. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, με εφαρμογές τόσο *in vivo* όσο και *in vitro*.

2. Επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων

2.1 Διάθεση σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ)

Η ελληνική αλλά και η ευρωπαϊκή νομοθεσία, δεν ορίζει κάποια μέθοδο επεξεργασίας αμιαντούχων αποβλήτων. Υποδεικνύει όμως, την διάθεση των αποβλήτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ). Αξίζει να σημειωθεί πως δεν είναι δυνατό όλα τα αμιαντούχα απόβλητα να τεθούν σε ΧΥΤΕΑ στη μορφή που συλλέγονται. Διαχωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τα ψαθυρά και τα μη ψαθυρά. Ως ψαθυρά απόβλητα ορίζονται αυτά τα υλικά που έχουν ειδικό βάρος $< 1000 \text{ kg/m}^3$, και μη ψαθυρά αυτά με ειδικό βάρος $> 1000 \text{ kg/m}^3$. Προκειμένου λοιπόν, να ταφούν τα ψαθυρά υλικά πρέπει να αναμιχθούν με σταθεροποιητικό υλικό για να μετατραπούν σε μη ψαθυρά και να διατεθούν σε ΧΥΤΕΑ (Κουσαίτη, 2011).

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 / πολυγλυκολικού εστέρα) και καλύπτονται αεροστεγώς, με κατάλληλους σάκους πολυδιφαινυλίου (Γιδαράκος, 2006; Zaremba et al., 2008). Εξαιτίας της υψηλής επικινδυνότητας του αποβλήτου, και θέλοντας να αποφευχθεί η διαφυγή ινών, ενισχύεται η κάλυψη με μια δεύτερη αντίστοιχη επίστρωση. Η κάλυψη αυτή προστίθεται, επίσης, λόγω της μορφής των αποβλήτων. Αμιαντούχα απόβλητα μπορεί να είναι δομικά υλικά, με αιχμηρές ακμές, οι οποίες είναι πιθανό να τρυπήσουν τα τοιχώματα των σάκων.

Με ενδεχόμενη διάθεση αποβλήτων σε ΧΥΤΕΑ, τα απόβλητα δεν έχουν την δυνατότητα αποικοδόμησης μελλοντικά, και αυτό σε συνδυασμό με το τεράστιο οικονομικό κόστος, αποτελεί ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής. Το πρόβλημα λοιπόν, δεν λύνεται οριστικά. Ο μεγάλος όγκος των αποβλήτων, σε συνδυασμό με τη μη αποικοδόμηση των αποβλήτων, καθιστά αδύνατη τη μελλοντική χρήση μεγάλης έκτασης γης. Επιπλέον, παρά τη διπλή κάλυψη των σάκων, κατά την απόθεση, τα χωματουργικά μηχανήματα είναι πιθανό να παρασύρουν και να καταπατήσουν τα απόβλητα, με αποτέλεσμα τη διαφυγή ινών στο πεδίο. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι, παρά τη λήψη μέτρων, στους ΧΥΤΕΑ αλλά και στις γύρω από αυτούς περιοχές, οι συγκεντρώσεις ινών αμιάντου είναι 10 έως 1000 φορές υψηλότερες από το κανονικό ($0,01 \text{ ίνες/cm}^3$). Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι, αναλογιζόμενου του κόστους και των περιβαλλοντικών αρνητικών επιπτώσεων της

μεθόδου αυτής, η λύση αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με μεθόδους αποτοξικοποίησης του αμιάντου και δεν λύνει οριστικά το πρόβλημα.



Εικόνα 2.1.: Απόθεση αμιαντούχων αποβλήτων σε ΧΥΤΕΑ (Gidarakos et al., 2008)

2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας

Οι μέθοδοι επεξεργασίας, αναπτύχθηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες, με απώτερο σκοπό κάποιες από αυτές να μετατραπούν σε μεθόδους εφαρμογής στο πεδίο. Οι κυριότερες μορφές επεξεργασίας είναι οι φυσικές, οι χημικές και οι μέθοδοι σταθεροποίησης.

2.2.1 Χημική διεργασία

Χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, οργανικές και ανόργανες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για να καλύψουν, αντικαταστήσουν ή να κινητοποιήσουν συγκεκριμένες χημικές ομάδες ή ιόντα που υπάρχουν στις επιφάνειες των ινών του αμιάντου προκειμένου να αναστείλουν επιβλαβείς αντιδράσεις. Αυτές οι επεξεργασίες πραγματοποιούνται από χαμηλές μέχρι και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με τις απαιτήσεις και την πολυπλοκότητα της διαδικασίας.

2.2.1.1 Επεξεργασία με πολυμερή

Η κάλυψη των επιφανειών των σωματιδίων του ορυκτού με πολυμερή, αποτέλεσε μια ελκυστική πρόταση έρευνας, με την οποία ασχολήθηκε μέρος της επιστημονικής

κοινότητας. Η επεξεργασία πραγματοποιείται είτε με την έκθεση των σωματιδίων απευθείας στα πολυμερή, είτε επιτυγχάνοντας τον πολυμερισμό άμεσα στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Έκθεση σε προσχηματισμένα πολυμερή: ιονικά και μη ιονικά προσχηματισμένα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των επιφανειών των ινών αμιάντου. Οι επεξεργασμένες ίνες τέθηκαν σε μεγάλο αριθμό *in vivo* και *in vitro* πειραμάτων, με συνεχείς δοκιμές κυρίως με χρήση πολυμερών που έδειχναν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα.

Από τα διάφορα πολυμερή που ελέγχθηκαν, φάνηκε ότι η καρβοξυμεθυλο - κυτταρίνη (CMC) είχε καλύτερη επίδραση όσον αφορά στην αποτοξικοποίηση του χρυσουλικού αμιάντου.

2.2.1.2 Επεξεργασία με οξέα

Η χημική σταθεροποίηση του χρυσουλικού αμιάντου αλλά και των άλλων ειδών αμιφολιτικού αμιάντου με οξέα είναι καλά τεκμηριωμένη (Morgan et al., 1977; Oberdorster et al., 1980; Jaurand et al., 1984; Carr Donald & Herz, 1989; Schreier, 1989). Βάσει αυτού, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, με διάφορα διαλύματα οξέων ή συνδυασμούς προκειμένου να πετύχουν μερική ή ολική αποσύνθεση του αμιάντου, ειδικά του χρυσουλικού, σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ένας συνδυασμός από ισχυρά οξέα και μιας πηγής ιόντος φθορίου, διαλύουν εντελώς τόσο τα οξείδια του μαγνησίου όσο και του πυριτίου στον χρυσουλικό αμιάντο, καθιστώντας τα προϊόντα που περιέχουν τις ίνες ακίνδυνα (Wally, 1973; Mirick & Forrister, 1991; Mathiszik & Siebrecht, 1994; Barnett, 1995; Selby, 1996; Block, 2003; Block et al., 1998; 2000; Sugama et al., 1999; Sugama & Petrakis, 2000; Kindt, 2003, Gulumian et al., 2005). Θεωρείται όμως, ιδιαιτέρως επικίνδυνη η επεξεργασία με ισχυρά οξέα, τόσο για το άτομο που την πραγματοποιεί, όσο και για το περιβάλλον με τις συνέπειες που δύναται να προκαλέσει. Λόγω των αρνητικών αυτών επιπτώσεων, πραγματοποιήθηκε πρόσφατα έρευνα από το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, επίτευξη της αποτοξικοποίησης με χρήση λιγότερο επικίνδυνων οξέων (Τετώρος, 2014). Στα πλαίσια της έρευνας αυτής, αποδείχθηκε η αποτελεσματικότητα του οξαλικού οξέος για την διαλυτοποίηση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη των ινών του χρυσουλικού αμιάντου. Το οξαλικό οξύ είναι ένα μέτριας ισχύος και τοξικότητας οργανικό οξύ. Αυτό το είδος επεξεργασίας, ίσως να μην είναι διαδικασία

αποτοξικοποίησης των ινών του αμιάντου στην κυριολεκτική του έννοια, της καταστροφής των ινών. Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό πως αυτές οι διαδικασίες έχουν τεκμηριωθεί ως προς την εξουδετέρωση των ινών του αμιάντου στα υλικά που περιέχουν αμιάντο.

2.2.2 Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικές επεξεργασίες των σωματιδίων, περιλαμβάνουν τρεις βασικές διαδικασίες στις οποίες εφαρμόζεται είτε θερμική ενέργεια, είτε ακτινοβολία μικροκυμάτων, είτε το φυσικό μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με λειοτρίβιση.

2.2.2.1 Θερμικές μετατροπές

Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλεί πρωτογενείς αλλαγές στις χημικές ομάδες, στην επιφάνεια των ινών και στα χαλαζιακά σωματίδια. Επιπλέον, η θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην αποσύνθεση των ινών. Για παράδειγμα, η θερμική επεξεργασία μετατρέπει τις ίνες του κροκιδόλιθου μέσω αφυδρογόνωσης και οξείδωσης σε οξυκροκιδολιθικές και μέσω αφυδροξυλίωσης/ αφυδάτωσης του αμοσίτη σε οξυαμοσίτη (Ernst & Wai, 1970). Ομοίως, η θέρμανση των ινών του χρυσοτίλη έχει ως αποτέλεσμα την αφυδροξυλίωση/ αφυδάτωσή τους, που οδηγεί στην αποσύνθεσή τους (Jeyaratnam & West, 1994). Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με θέρμανση του χρυσοτίλη βαθμιαία, από τους 20 έως τους 1200 °C, και αποδείχτηκε πως η μετατροπή του σε φοσφερίτη, ξεκινά όταν η θερμοκρασία ανέλθει στους 500 °C. Η διαδικασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά προκειμένου να επιτευχθεί η αδρανοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν χρυσοτιλικό αμιάντο (Filini & Calzavacca, 1996). Οι επεξεργασμένες με θερμότητα ίνες, έχουν ελεγχθεί σχετικά με την τοξικότητά τους. Έχει αποδειχθεί, ότι η θέρμανση στους 500 °C μειώνει την ικανότητά του να αιμολύει ερυθρά αιμοσφαίρια, ενώ θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650 °C αυξάνουν την ικανότητα αυτή (Hayashi, 1974).

2.2.2.2 Ακτινοβολία μικροκυμάτων.

Η επεξεργασία με μικροκύματα αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο μεταφοράς ενέργειας ακριβώς εκεί όπου είναι απαραίτητο. Παρατηρήθηκε ότι οι ίνες πολλών ειδών αμιάντου αποσυντίθενται μετά από έκθεση σε ακτινοβολία μικροκυμάτων για μικρά χρονικά διαστήματα (Leonelli et al., 2006). Η επεξεργασία με μικροκύματα, πετυχαίνει αποτελέσματα με πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι οι θερμικές επεξεργασίες, μετατρέποντας τις επικίνδυνες ίνες αμιάντου σε μη ινώδες υλικό. Τα απόβλητα αμιάντου, αδρανοποιούνται σε μη επικίνδυνες πυριτικές φάσεις/δομές με θερμική

επεξεργασία μικροκυμάτων, προσθέτοντας μια μικρή ποσότητα ενεργοποιητή (microwave – sensitive activator) και στη συνέχεια δεχόμενα ακτινοβολία για μερικά λεπτά, με ένταση 2,54GHz. Η όλη επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας είναι η μετατροπή της δομής των ινών αμιάντου σε αδρανή οξείδια του μαγνησίου (MgO) καθώς και σε φορστερίτη (Mg₃SiO₄) (Gulumian et al., 2005; Leonelli et al., 2006; Boccaccini et al., 2007).

Μελέτες απέδειξαν, ότι ο συνδυασμός θερμικής επεξεργασίας, συνοδευόμενης με ακτινοβολία μικροκυμάτων, επιτυγχάνει διάσπαση των ινών σε θερμοκρασίες 600 – 800 °C. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία των 823 °C θεωρείται κομβική, καθώς από εκεί και ύστερα διασπάται η επικίνδυνη ινώδης μορφή του υλικού και μετατρέπεται σε κρυσταλλική δομή (Gulumian et al., 2005).

2.2.2.3 Μηχανοκινητική επεξεργασία

Η μέθοδος αυτή σκοπό έχει τη μετατροπή των αποβλήτων αμιάντου σε άμορφο υλικό. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μεγάλων φορτίων (συνήθων με περιστροφικό μύλο υψηλής ταχύτητας), που έχει ως αποτέλεσμα τη θραύση, σύνθλιψη και διολίσθηση του υλικού σε μακρο- μεσο- και μικροσκοπικό επίπεδο, σε σύντομο χρονικό διάστημα, μόλις 20 min, επηρεάζοντας την κρυσταλλική δομή του αμιάντου (Plescia et al., 2006). Ασκώντας συνεχόμενα θλιπτικές δυνάμεις, επιτυγχάνεται η μετατροπή της κρυσταλλικής δομής σε μια νέα φάση κρυσταλλικότητας, παρόμοια με εκείνη που συμβαίνει κατά την τήξη. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η ευκολία μεταφοράς των μικρών μονάδων και η εύκολη χρήση τους με ελάχιστες εκπομπές αερίων, με την προϋπόθεση χρήσης κατάλληλων φίλτρων (Αξιώτης, 2009; Γιδάρκος, 2006).

2.2.3 Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση

Η μέθοδος σταθεροποίησης- στερεοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε *in situ* όσο και σε *ex situ* εφαρμογές, για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από αμίαντο. Η τεχνολογία βασίζεται στην ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους, με υλικά όπως τσιμέντο, ασβέστη, αλλά και ποζολανικά και θερμοπλαστικά υλικά. Βέβαια, το ποσοστό αποτελεσματικότητας της μεθόδου, μπορεί να εκτιμηθεί μετά από μετρήσεις: φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του στερεοποιημένου υλικού, υγρασίας, χρόνου σκλήρυνσης, υδραυλικής αγωγιμότητας, pH, και εκχύλισης τοξικών (Μούσιος, 2010). Γενικά, η χρήση της μεθόδου για τη σταθεροποίηση του αμιάντου είναι σχετικά

πρόσφατη και χρειάζονται πολλές δοκιμές για να κριθεί η καταλληλότητά της (Γιδαράκος, 2006).

2.2.4 Υδροθερμική επεξεργασία

Ως υδροθερμική επεξεργασία ορίζεται η επεξεργασία οποιουδήποτε υλικού, εντός της φάσης του νερού σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με ή χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων τα οποία συντελούν στην επεξεργασία του υλικού. Η υδροθερμική επεξεργασία, ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το διάλυμα επεξεργασίας (νερό με ή χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια), σε σχέση με το κρίσιμο σημείο του νερού, μπορεί να διαχωριστεί στις παρακάτω διεργασίες:

- Υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού, και
- Υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού.

Η κρίσιμη κατάσταση μιας καθαρής ουσίας για την μεταβολή από την αέρια στην υγρή φάση είναι ένα σύνολο φυσικών συνθηκών για τις οποίες η πυκνότητα και οι άλλες ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης γίνονται ταυτόσημες. Το κρίσιμο σημείο είναι ένα οριακό σημείο που καθορίζει την εξαφάνιση της κατάστασης (Himmelblau, 1974).

Ως κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) μίας καθαρής ουσίας ορίζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να υγροποιηθεί, όσο και αν συμπιεστεί, ενώ αντίστοιχα κρίσιμη πίεση (P_c), ονομάζεται η πίεση πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να αεριοποιηθεί, όσο και αν θερμανθεί (Αξιώτης, 2009). Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση ορίζουν το κρίσιμο σημείο (Critical Point – CP).

2.2.5 Διαδικασία πυριτοποίησης

Οι μέθοδοι πυριτοποίησης χαρακτηρίζονται από την μετατόπιση των ατόμων υδρογόνων που συνήθως συνδέονται στις ομάδες σιλανόλης. Η σύνδεση με τις εν λόγω ομάδες πραγματοποιείται μέσω οργανοσιλικικών παραγώγων, των παραγόντων σύζευξης του γενικού τύπου $(R-O)_3SiR$ (Leyden et al., 1980). Αυτό το οργανικό μόριο περιέχει την χαρακτηριστική ομάδα R, της οποίας τα λειτουργικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους με αλκοξυλικές ομάδες R-O που σχηματίζουν μικρές αλυσίδες. Αυτές οι τελευταίες ομάδες, υδρολύονται αν διαλυθούν σε υδατικά διαλύματα, ή αν έρθουν σε επαφή με το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την ενυδάτωση της επιφάνειας του υποστρώματος κατά τη χημική επεξεργασία. Η επιλογή της κατάλληλης ομάδας R, κατά τη διάρκεια της ακινητοποίησης, είναι άμεσα συνδεδεμένη με την εκάστοτε

εφαρμογή. Έτσι, παράγοντες όπως η διαβρεξιμότητα, η διάβρωση, η αντοχή, η διεπιφανειακή ηλεκτρική αντίσταση κ.ά., επηρεάζουν την επιλογή της σωστής ομάδας R (Arakaki et al., 1999; Habaue et al., 2008).

Η εφαρμογή των εν λόγω μεθόδων ακινητοποίησης μπορούν να αποφέρουν εμβολιασμό των επιφανειών, που ορίζονται από παράγοντες σύζευξης ομοιοπολικά συνδεδεμένους σε ανόργανα υποστρώματα. Τα τελικά προϊόντα των στάσιμων αυτών εμβολιασμένων επιφανειών, είναι μεγάλης χρηστικής αξίας σε πολλούς τομείς, όπως στην εξαγωγή κατιόντων από διαλύματα, σε καταλυτικές διεργασίες και σε ακινητοποίηση βιοϋλικών (Fonseca, 2001).

Ανάμεσα σε μια ποικιλία πλεγμάτων, όπως οξείδια και αργιλικά ορυκτά, τα οποία περιέχουν ρίζες υδροξυλίων OH^- , συνδεδεμένες στις επιφάνειες, το silica gel έχει τροποποιηθεί εκτεταμένα με χρήση αλκοξυσιλανικών παραγόντων όπως αμίνες, μεθακρυλικό αστέρα, εποξέα.

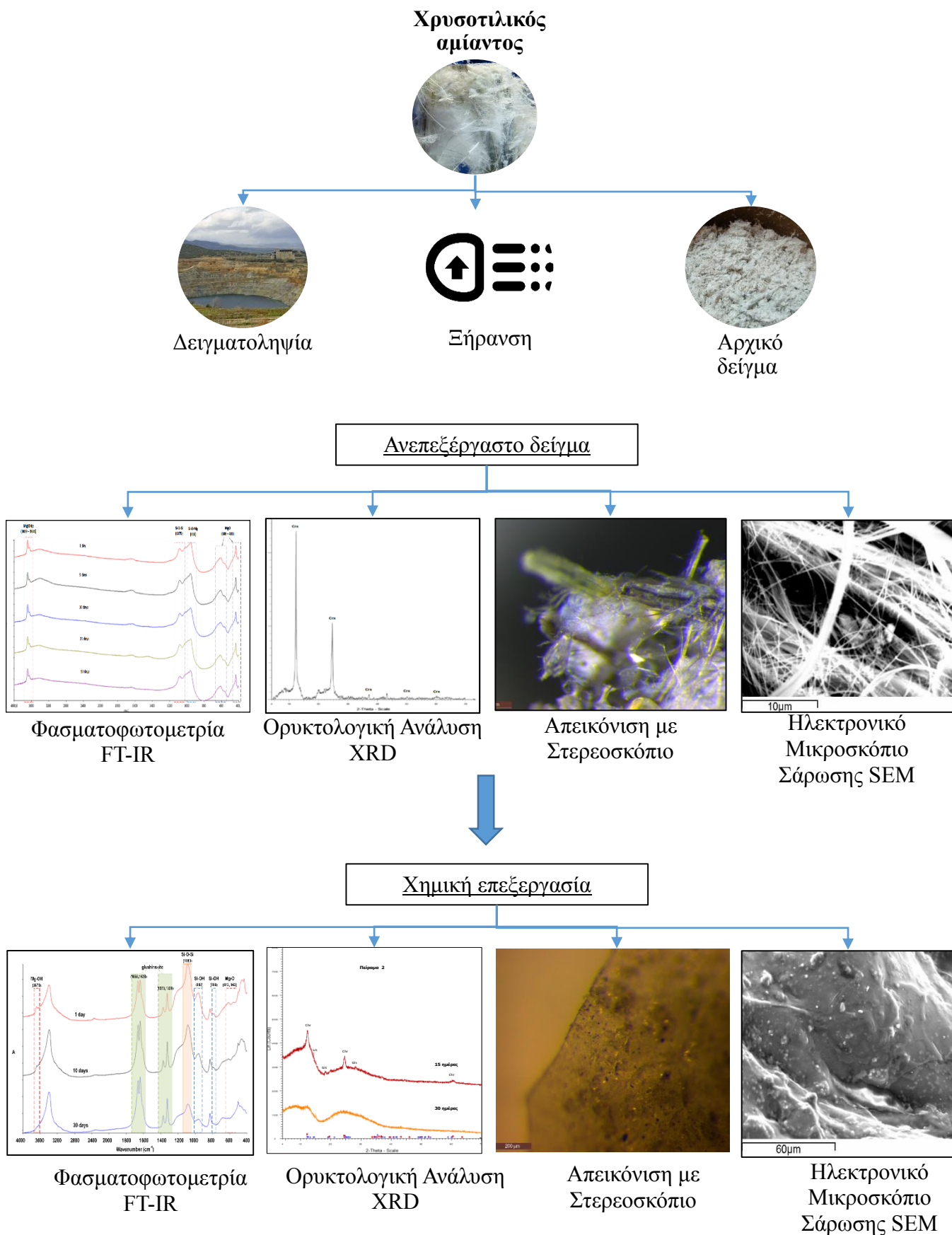
Σήμερα, δεδομένου του αυξανόμενου ενδιαφέροντος των ανόργανων υλικών, η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει την προσοχή της όχι μόνο στις φυσικές πηγές, αλλά και στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών. Ένα από αυτά τα υλικά είναι ο χρυσοτίλης που παρουσιάζει μια ελικοειδή ινώδη μορφή, που αντιπροσωπεύεται από τον γενικό τύπο $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Η σύνθεση βασίζεται στην επανάληψη των δύο κύριων τμημάτων, που αντιπροσωπεύονται από το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και του όξινου SiO_2 . Βάσει αυτής της διάταξης το άτομο του οκτάεδρου μαγνησίου μοιράζεται ένα οξυγόνο με το τετράεδρο άτομο πυριτίου (Moran et al., 1994). Παρά την καλά οργανωμένη δομή, ακόμη και αυτό το είδος ένωσης επηρεάζεται από τα χημικά. Έτσι, η δραστική έκπλυση των ινών του χρυσοτίλη με πυκνά ανόργανα οξέα, μπορεί να μετατρέψει αυτό το φυσικό πολυμερές, αφαιρώντας το συστατικό του μαγνησίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας εξαιρετικής πηγής διοξειδίου του πυριτίου. Όταν οι διεργασίες πυριτοποίησης, με τα κατάλληλα αντιδραστήρια, επιτύχουν, τότε λαμβάνεται ένα πολυμερές σιλικόνης. Το λαμβανόμενο πολυμερές είναι διαλυτό σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Αποτελούν λοιπόν, οι διεργασίες πυριτοποίησης μια πιθανή μέθοδο διάθεσης αλλά και αξιοποίησης των επικινδύνων αποβλήτων χρυσοτίλη ως μη τοξικό και πολύτιμο υλικό (Habaue et al., 2008). Το εκπλυμένο αμιαντούχο προϊόν εμφανίζει μεταβολές στις ιδιότητές του ως προς την υφή, την έκταση της επιφάνειάς του, το μικροπορώδες και την πυκνότητά του. Οι ιδιότητές του αυτές είναι βελτιωμένες

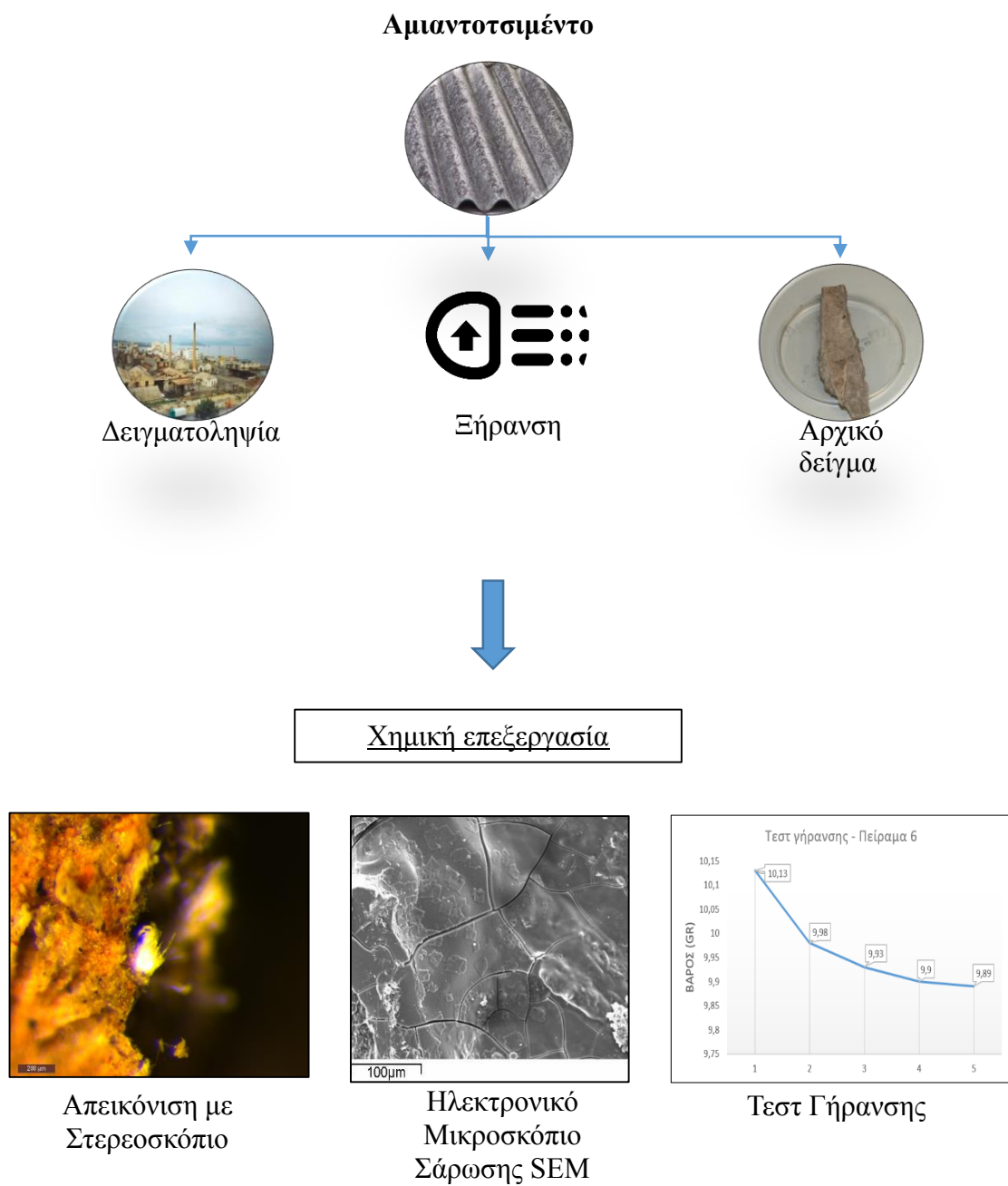
συγκριτικά με τις αντίστοιχες του συνθετικού silica gel (Fonseca, 2001). Επιπλέον, το πολυμερές που προκύπτει από την αντίδραση σιλυλίωσης έχει ένα πολυμερές σιλικόνης τύπου ρητίνη, και πάλι επηρεάζεται πιθανώς από την αρχική πυριτική δομή του χρυσοτίλη. Συνεπώς, τα πολυμερή που παράγονται μέσω των διεργασιών πυριτοποίησης πρέπει να χαρακτηρίζονται από κάποιες νέες λειτουργίες (Habaue et al., 2008).

Κεφάλαιο 3^ο

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί αναλυτικά η σύνθεση των πειραμάτων και η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να περατωθεί η πειραματική διαδικασία της μελέτης, με σκοπό την επεξεργασία χρυσοτιλικού αμιάντου καθώς και αμιαντοτσιμέντου. Θα γίνει αναφορά όλων των τεχνικών χαρακτηρισμού στις οποίες υποβλήθηκαν τα υλικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Δομή Πειραματικής Διαδικασίας





Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

Κωδικός πειράματος επεξεργασίας χρυσοτίλη	Είδος υδατικού διαλύματος	Θερμοκρασία (°C)
1_ChrysOx.acid.TEOS	Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ Tetraethyl orthosilicate (C_2H_5O) $_4$ Si H_2O	26
2_ChrysTEOS.Ox.AcId	Tetraethyl orthosilicate (C_2H_5O) $_4$ Si Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ H_2O	26
3_ChrysOx.AcIdFx	Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ SurfaPore FX H_2O	26
4_ChrysWG	Υδρύαλος (K_2SiO_3) H_2O	80
5_ChrysOx.AcIdWG	Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ Υδρύαλος (K_2SiO_3) H_2O	26
Κωδικός πειράματος επεξεργασίας αμιαντοτσιμέντου	Αντιδραστήρια	Θερμοκρασία (°C)
Πείραμα 6	Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ Υδρύαλος (K_2SiO_3)	26
Πείραμα 7	Υδρύαλος (K_2SiO_3) Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$	26
Πείραμα 8	Υδρύαλος (K_2SiO_3) Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2$	26
Πείραμα 9	SurfaPore FX	26
Πείραμα 10	Υδρύαλος (K_2SiO_3)	26
Πείραμα 11	Οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$) $2H_2O$ Tetraethyl orthosilicate (C_2H_5O) $_4$ Si	26

3. Πειραματική μεθοδολογία

3.1 Δειγματοληψία

Για την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία τόσο καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος, όσο και αμιαντοτσιμέντο (ΕΛΛΕΝΙΤ). Τα δείγματα ελήφθησαν από μολυσμένες περιοχές με αμιαντούχα απόβλητα. Συγκεκριμένα, ο καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος προέρχεται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) και αποτελεί το τελικό προϊόν επεξεργασίας. Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου συλλέχθηκαν από το παλαιό εργοστάσιο ΑΒΕΑ στην περιοχή Νέα Χώρα Χανίων. Στο χώρο παρόλο που είχαν πραγματοποιηθεί εργασίες αποψίλωσης, κατά την επίσκεψη στο πεδίο εντοπίστηκε πληθώρα αμιαντούχων αποβλήτων. Για την δειγματοληψία αμιαντοτσιμέντου λήφθηκαν μέτρα ασφαλείας για να αποφευχθεί η επαφή με τυχόν απελευθερωμένες ίνες αμιάντου στον αέρα.

3.2 Χημική επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου

3.2.1 Τύποι διαλυμάτων

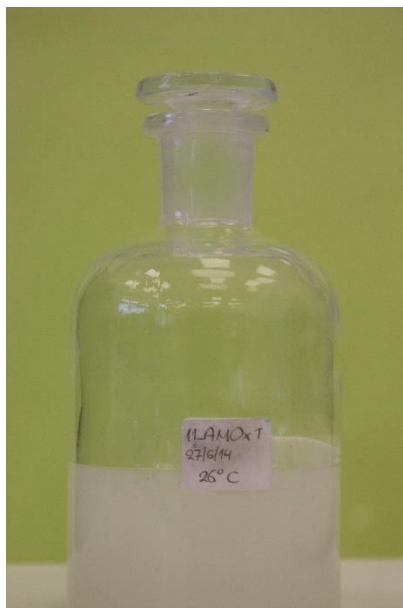
Η παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματεύεται την επίδραση διαλυμάτων όξινων και βασικών συνθηκών, τόσο σε καθαρό χρυσοτιλικό αμίαντο όσο και σε αμιαντοτσιμέντο. Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου στα εκάστοτε διαλύματα, προκειμένου τα πιο επιτυχημένα να δοκιμαστούν σε αμιαντοτσιμέντο. Μελετήθηκαν 7 διαφορετικά διαλύματα των οποίων οι λεπτομέρειες αναγράφονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτικός πίνακας διαλυμάτων

Κωδικός πειράματος	Είδος υδατικού διαλύματος	Θερμοκρασία (°C)
1_ChrysOx.acid.TEOS	Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄) 2H ₂ O Tetraethyl orthosilicate (C ₂ H ₅ O) ₄ Si H ₂ O	26
2_ChrysTEOS.Ox.Acid	Tetraethyl orthosilicate (C ₂ H ₅ O) ₄ Si Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄) 2H ₂ O H ₂ O	26
3_ChrysOx.AcidFx	Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄) 2H ₂ O SurfaPore FX H ₂ O	26
4_ChrysWG	Υδρύαλος (K ₂ SiO ₃) H ₂ O	80
5_ChrysOx.AcidWG	Οξαλικό οξύ (C ₂ H ₂ O ₄) 2H ₂ O Υδρύαλος (K ₂ SiO ₃) H ₂ O	26

3.2.1.1 Παρασκευή διαλύματος Οξαλικού οξέος - TEOS, Πείραμα 1 (1_ChrysOx.acid.TEOS)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0,6 g αμιάντου. Σταδιακά προστέθηκαν 30mL απιονισμένο νερό (d.H₂O). Παράλληλα ζυγίστηκαν 2,4 g οξαλικού οξέος (C₂H₂O₄) 2H₂O (Aldrich) τα οποία στη συνέχεια διαλύθηκαν σε 270 mL απιονισμένου H₂O. Μετά την ανάμιξη, μεταφέρθηκε το διάλυμα του ποτηριού σε φιάλη και προστέθηκε το περιεχόμενο του falcon. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό έντονη ανάδευση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Την πρώτη μέρα μετρήθηκε το pH=0,86 και η θερμοκρασία T=26.1 °C.

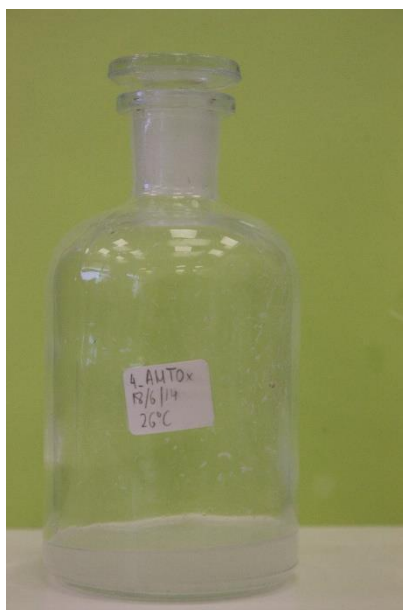


Εικόνα 3.2: Διάλυμα χρυστιλικού αμιάντου με
Οξαλικό οξύ και TEOS

Μια μικρή ποσότητα του δείγματος αυτού συλλέχθηκε για να γίνει ανάλυση FT-IR στο αρχικό δείγμα. Πέντε μέρες μετά την αρχική σύνθεση του πειράματος, προστέθηκε στο διάλυμα Tetraethyl orthosilicate (TEOS). Για την ακρίβεια αναμίχθηκε ποσότητα ίση με 60 mL TEOS με 60 mL ισοπροπανόλης (ISP). Το νέο διάλυμα προστέθηκε στο ήδη υπάρχον. Το διάλυμα αυτό αποτέλεσε το 1_ChrysOx.acid.TEOS στο οποίο πραγματοποιήθηκαν όλες οι αναλύσεις. Μοριακή αναλογία Αμιάντος: Οξαλικό οξύ: TEOS: Ισοπροπανόλη: H_2O = 1: 9: 124: 362: 7698

3.2.1.2 Παρασκευή διαλύματος TEOS - Οξαλικού οξέος, Πείραμα 2 (2_ChrysTEOS.Ox.AcId)

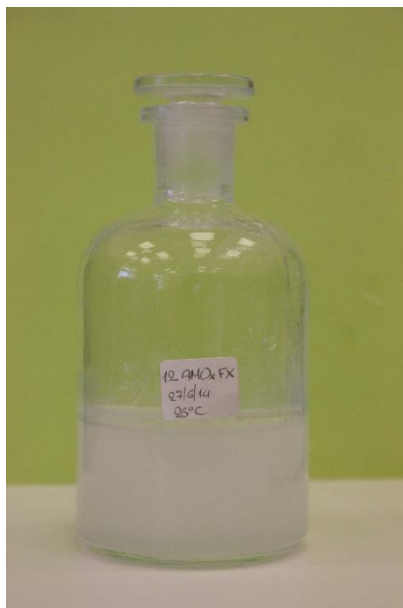
Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0,6 g αμιάντου. Σταδιακά προστέθηκαν 30 mL d. H_2O . Παράλληλα αναμίχθηκε 60 mL TEOS με 60 mL ισοπροπανόλης (ISP) σε ποτήρι ζέσεως. Αφού αναμίχθηκαν καλά τα αντιδραστήρια, μεταφέρθηκε το διάλυμα του ποτηριού ζέσεως σε φιάλη και προστέθηκε το περιεχόμενο του falcon. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό έντονη ανάδευση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία της υδρόλυσης προστέθηκαν στο διάλυμα 270 mL απιονισμένου H_2O στα οποία είχε διαλυθεί 2,4 g οξαλικού οξέος Μετρήθηκε το pH, μετά την προσθήκη του οξαλικού οξέος και ήταν $pH=2,65$ και η θερμοκρασία $T=26.1$ °C. Το διάλυμα αυτό αποτέλεσε το 2_ChrysTEOS.Ox.AcId στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις. Μοριακή αναλογία Αμιάντος: Οξαλικό οξύ: TEOS: Ισοπροπανόλη = 1: 8: 124: 362: 7697



Εικόνα 3.3: Διάλυμα χρυσοστιλικού αμιάντου
με TEOS και οξαλικό οξύ

3.2.1.3 Παρασκευή διαλύματος Οξαλικού οξέος – SurfaPore FX, Πείραμα 3 (3_ChrysOx.AcidFx)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.2 g αμιάντου. Παράλληλα σε ένα ποτήρι ζέσεως ζυγίστηκαν 0.8 g ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) $2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) τα οποία στη συνέχεια διαλύθηκαν σε 100 mL απιονισμένου H_2O . Αφού αναμίχθηκαν καλά, μεταφέρθηκε το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως στο falcon και αναδεύτηκε έντονα. Μετρήθηκε το $\text{pH}=0.86$ και η θερμοκρασία $T=26.1^\circ\text{C}$. Μια μικρή ποσότητα του δείγματος αυτού συλλέχθηκε για να γίνει ανάλυση FT-IR στο αρχικό δείγμα. Πέντε μέρες μετά την αρχική σύνθεση του πειράματος, προστίθεται στο διάλυμα 20 mL SurfaPore FX. Στην παρασκευή του SurfaPore FX συμμετείχε το Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, του Πολυτεχνείου Κρήτης, και το εμπορεύεται η εταιρεία Nanophos S.A. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό έντονη ανάδευση μέχρι το πέρας της πειραματικής διαδικασίας. Μετά την προσθήκη της υδρύνου μετρήθηκε το $\text{pH}=11.63$ σε θερμοκρασία $T=27.2^\circ\text{C}$.



Εικόνα 3.4: Διάλυμα χρυσστιλικού αμιάντου
με οξαλικό οξύ και SurfaPore FX

3.2.1.4 Παρασκευή διαλύματος καθαρής υδρύνாலου, Πείραμα 4 (4_ChrysWG)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.1 g αμιάντου. Παράλληλα σε ένα ποτήρι ζέσεως ογκομετρήθηκαν 10 mL καθαρής υδρύνாலου και 10 mL απιονισμένου H_2O . Αναδεύθηκαν έντονα για την επίτευξη ομογενοποίησης και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο falcon με τον αμιάντο. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό έντονη ανάδευση για 2 ημέρες. Στη συνέχεια θερμάνθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα για 3 h σε θερμοκρασία $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό ανάδευση. Αφού αφαιρέθηκε από την θερμαινόμενη πλάκα, παρέμεινε υπό ανάδευση μέχρι το πέρας της πειραματικής διαδικασίας. Το pH του διαλύματος κυμάνθηκε από 12,42 έως 12,57 και η διαδικασία συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η καθαρή υδρύναλος επιλέχθηκε ως αντιδραστήριο καθώς είναι ένα πυριτικό προϊόν με βάση το νερό, άρα είναι φιλικό προς το περιβάλλον, αλλά και ως προς το χρήστη. Επίσης, είναι πολύ οικονομικό προϊόν. Μοριακή αναλογία Αμιάντος: Καθαρή υδρύναλος: H_2O = 1: 250: 1540.

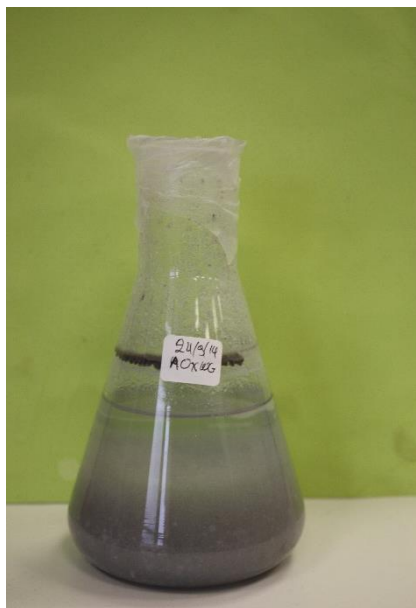


Εικόνα 3.4: Διάλυμα χρυσοσιλικικού αμιάντου
με καθαρή υδρύαλο

3.2.1.5 Παρασκευή διαλύματος Οξαλικού οξέος – Καθαρής υδρύαλου, Πείραμα 5 (5_ChrysOx.AcidsWG)

Σε πλαστικό falcon ζυγίστηκαν 0.4 g αμιάντου. Παράλληλα σε φιάλη αναμίχθηκαν 1.6 g ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) \cdot 2 H_2O (Aldrich) και 200 mL απιονισμένου H_2O . Έπειτα στο διάλυμα προστέθηκαν 40 mL καθαρής υδρύαλου και το περιεχόμενο του falcon. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Μετρήθηκε το pH ίσο με 11,15. Έπειτα από 2 ημέρες διπλασιάστηκε η ποσότητα οξαλικού οξέος στο διάλυμα, προσθέτοντας επιπλέον 1,6 g ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) \cdot 2 H_2O αλλάζοντας το pH του διαλύματος σε 10,57.

Η σύνθεση αυτή πραγματοποιήθηκε καθώς το pH της υδρύαλου είναι περίπου 12, που θεωρείται αρκετά επιθετικό pH. Οπότε προστίθεται οξαλικό οξύ, ένα μέτριας ισχύος οξύ, προκειμένου να μειωθεί το pH σε 10,57. Μοριακή αναλογία Αμιάντος: Οξαλικό οξύ: Καθαρή υδρύαλος: H_2O = 1: 18: 250: 7698.



Εικόνα 3.5: Διάλυμα χρυσοτιλικού αμιάντου
με οξαλικό οξύ και καθαρή υδρύαλο

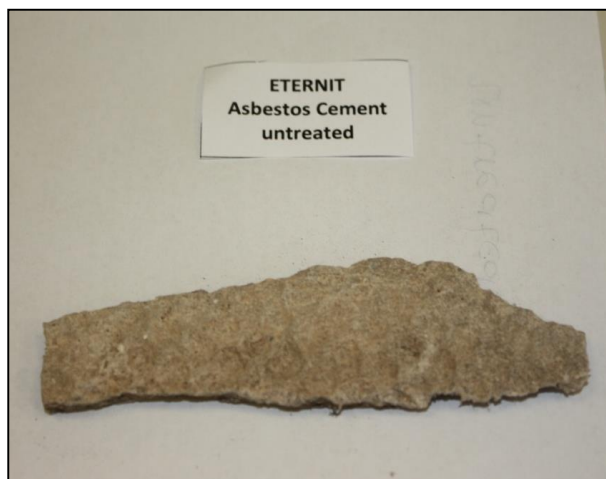
3.2.2 Επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας που αφορούσε στην επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, και με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις αναλύσεις, έγινε επιλογή συνθέσεων διαλυμάτων, για εφαρμογή με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο ΕΛΛΕΝΙΤ. Τα δείγματα αρχικά αφέθηκαν σε θερμοκρασία 100°C για 24h, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.

3.2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων εφαρμογής σε αμιαντοτσιμέντο

- Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) συγκέντρωσης 0,063M και καθαρή υδρύαλος. Η εφαρμογή έγινε με τρεις διαφορετικούς τρόπους.
 - 1) **Πείραμα 6:** Εφαρμόστηκε πρώτα με πινέλο το διάλυμα οξαλικού οξέος στο αμιαντοτσιμέντο. Μόλις απορρίφθηκε το διάλυμα ακολούθησε επάλειψη με την υδρύαλο.
 - 2) **Πείραμα 7:** Επάλειψη με πινέλο στο αμιαντοτσιμέντο υδρύαλου και μετά την απορρόφησή της, εφαρμογή του διαλύματος οξαλικού οξέος.
 - 3) **Πείραμα 8:** Εναλλάξ εφαρμογή με πινέλο, διαλύματος οξαλικού οξέος και υδρύαλου. Η επάλειψη επαναλήφθηκε μετά από την απορρόφηση κάθε μίγματος, μέχρι να παρατηρηθεί κορεσμός.
- **Πείραμα 9:** Εφαρμογή με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο, SurfaPore FX (υδατικό διάλυμα). Επανάληψη της εφαρμογής μέχρι το επίπεδο του κορεσμού.

- **Πείραμα 10:** Εφαρμογή με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο, καθαρής υδρύνου. Επανάληψη της εφαρμογής μέχρι το επίπεδο του κορεσμού.
- **Πείραμα 11:** Εφαρμογή με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο, διαλύματος οξαλικού οξέος (συγκέντρωσης 0,063 M) και TEOS.



Εικόνα 3.6: Ανεπεξέργαστο αμιαντοτσιμέντο



Εικόνα 3.7: Εφαρμογή διαλύματος με πινέλο σε αμιαντοτσιμέντο

Όλα τα δείγματα παρέμειναν κλεισμένα αεροστεγώς σε συνθήκες έντονης υγρασίας, με σκοπό την αποφυγή της ξήρανσης και κατ' επέκταση της αναστολής της αντίδρασης. Η σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για δέκα ημέρες. Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 24 h σε θερμοκρασία 105°C για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν διακρίνονται σε φυσικές, χημικές, μορφολογικές και ορυκτολογικές. Στις φυσικές τεχνικές ανήκει η σάρωση με στερεοσκόπιο. Στις χημικές τεχνικές υπάγεται η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT - IR). Τέλος, ως ορυκτολογική τεχνική, αναφέρεται: η περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD) ενώ η μορφολογική ανάλυση έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η περιγραφή των τεχνικών χαρακτηρισμού, οι αρχές λειτουργίας τους βάσει του προαναφερθέντος διαχωρισμού και οι προετοιμασία των δειγμάτων, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 1.

3.2.2.2 Τεστ γήρανσης - Ανθεκτικότητα σε κύκλους κρυστάλλωσης

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως σκοπό την προσομοίωση των συνθηκών διάβρωσης του αμιαντοτσιμέντου στο χώρο, παρουσία διαλυτών αλάτων.

Όλα τα αμιαντοτσιμέντα μετά την επεξεργασία τους, τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 105 °C με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και παρέμειναν εκεί για 24 h. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε η μέτρηση και καταγραφή του βάρους τους σε ζυγαριά 2 δεκαδικών ψηφίων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν, το καθένα ξεχωριστά, σε δοχεία στα οποία στη συνέχεια προστέθηκε τόση ποσότητα διαλύματος άνυδρου Na_2SO_4 14% w/w, όσο χρειαζόταν για να καλυφθούν πλήρως. Τα δοκίμια παρέμειναν βυθισμένα στο διάλυμα άνυδρου Na_2SO_4 για 2 h. Η διαδικασία αυτή διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C). Στη συνέχεια, τα αμιαντοτσιμέντα σκουπίστηκαν ελαφρώς με στεγνό πανί και τοποθετήθηκαν σε προθερμασμένο φούρνο στους 105 °C για 24 h. Μετά το πέρας των 24 h, τα αμιαντοτσιμέντα μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα, μέχρι να κρυώσουν και να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε η ζύγισή τους και ο υπολογισμός της απώλειας βάρους τους. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τέσσερις φορές και η κάθε επανάληψή της, καλείται κύκλος γήρανσης

Κεφάλαιο 4^ο

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των αναλύσεων, του συνόλου των πειραματικών διαδικασιών, που πραγματοποιήθηκαν όπως αυτά παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4. Παρατίθεται επίσης, σχολιασμός των αποτελεσμάτων, τόσο για το εκάστοτε πείραμα, όσο και μεταξύ τους σύγκριση, προκειμένου να αποτιμηθεί η βέλτιστη διαδικασία. Η διάρθρωση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων αποτελείται από δυο μέρη. Στο Α' Μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων (FT-IR, στερεοσκόπιο, SEM, XRD) που πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Για κάθε πείραμα ξεχωριστά εμφανίζονται οι επιμέρους αναλύσεις που έλαβαν χώρα για την τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων. Έπειτα συγκρίνονται τα πειράματα που απέδωσαν τη βέλτιστη επεξεργασία. Στο Β' Μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις (SEM) που αφορούν στην επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου (ΕΛΛΕΝΙΤ).

4. Αποτελέσματα

Α' Μέρος: Επεξεργασία χρυσοτιλικού αμιάντου

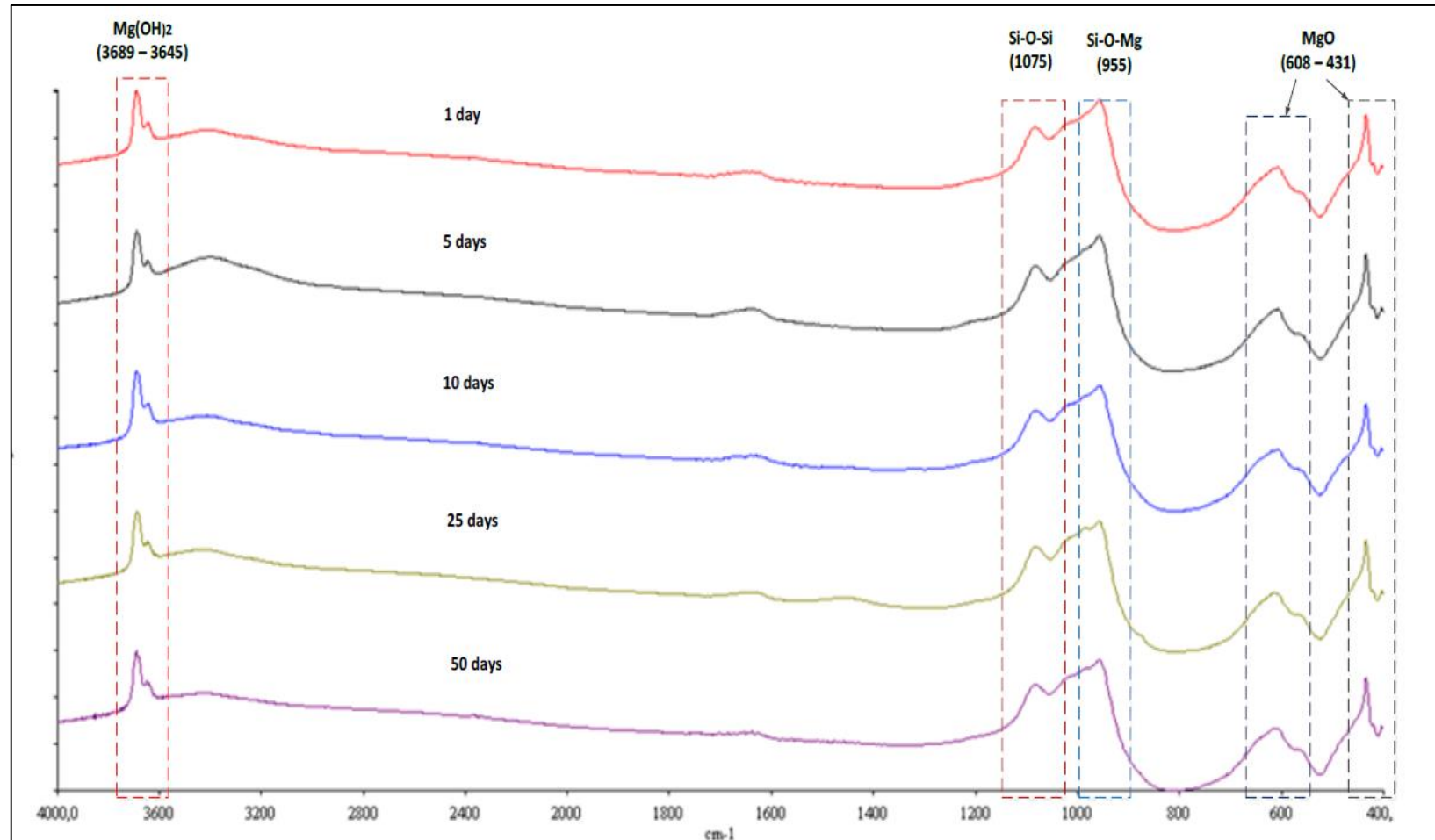
Όπως αναφέρθηκε ήδη στην εισαγωγή του κεφαλαίου, σε αυτή την ενότητα συγκεντρώνονται όλα τα στοιχεία που αφορούν τον χαρακτηρισμό των διαλυμάτων με καθαρό χρυσοτιλικό αμιάντο. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, επιτυχημένα και μη, και αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά όλων των μεθόδων σύνθεσης. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν δεν είναι όμοιες σε όλες τις σειρές πειραμάτων. Αρχικά, σε κάθε σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ποιοτικός χαρακτηρισμός. Σε αυτές με τα βέλτιστα αποτελέσματα, έλαβαν χώρα επιπλέον αναλύσεις με σκοπό την πλήρη τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων, και κατά το δυνατό, την ποσοτικοποίηση του ποσοστού επιτυχίας αποτοξικοποίησης του μελετώμενου υλικού.

4.1 Πείραμα αναφοράς

Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις σειρές πειραμάτων, που αναφέρθηκαν στο 3^ο κεφάλαιο, οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα απιονισμένου νερού και χρυσοτιλικού αμιάντου, που λειτούργησε ως διάλυμα αναφοράς (reference). Το νερό δεν επιδρά και δεν αλλάζει τη δομή του χρυσοτιλικού αμιάντου, καθιστώντας έτσι αυτό το συγκριτικό διάλυμα ιδανικό για τη διαπίστωση των αλλαγών που επέφεραν στο υλικό τα διαλύματα των πειραμάτων 1 έως 5.

Στο διάγραμμα 4.1 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές περιοχές 3689-3645, 1075, 955, 608, 431 cm^{-1} . Με την ποιοτική αυτή ανάλυση, αποδεικνύεται η αδυναμία επίδρασης του νερού στην αλλαγή της σύνθεσης του χρυσοτιλικού αμιάντου. Σε διάλυμα που αφέθηκε 50 ημέρες υπό συνεχή ανάδευση δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στη χημική του σύνθεση. Στο διάγραμμα 4.1 που ακολουθεί, επισημαίνονται οι φασματικές περιοχές ενδιαφέροντος, οι οποίες δεν επιδέχονται αλλοιώσεις καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

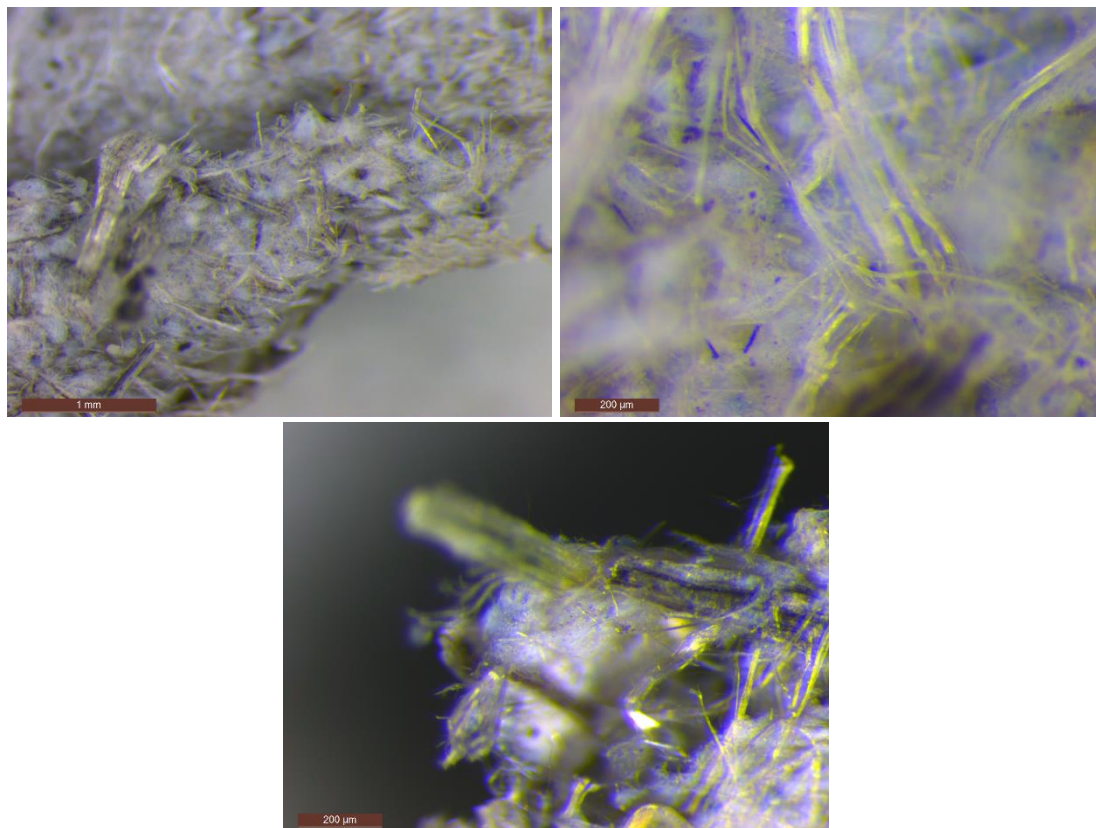
4.1.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR



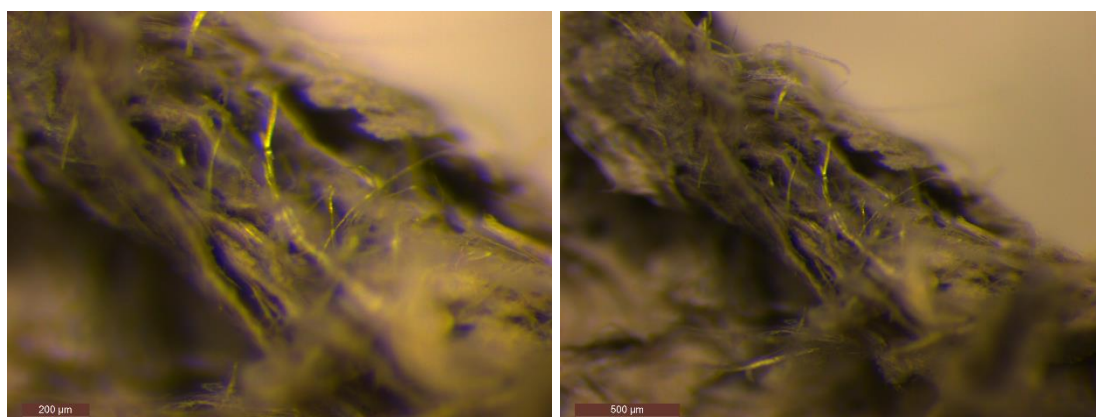
Διάγραμμα 4.1: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Δείγματος Αναφοράς μετά από : α) 1^η ημέρα, β) 5^η ημέρα, γ) 10^η ημέρα, δ) 25^η ημέρα, ε) 50^η ημέρα.

4.1.2 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 15 και 30 ημερών.



Εικόνα 4.1: Εικόνες από στερεοσκόπιο, του δείγματος αναφοράς μετά από πάροδο 10 ημερών

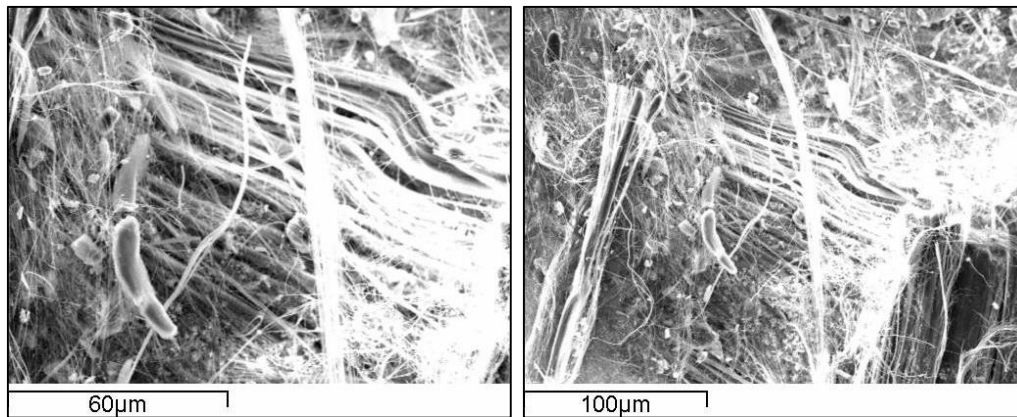


Εικόνα 4.2: Εικόνες από στερεοσκόπιο, του δείγματος αναφοράς μετά από πάροδο 30 ημερών

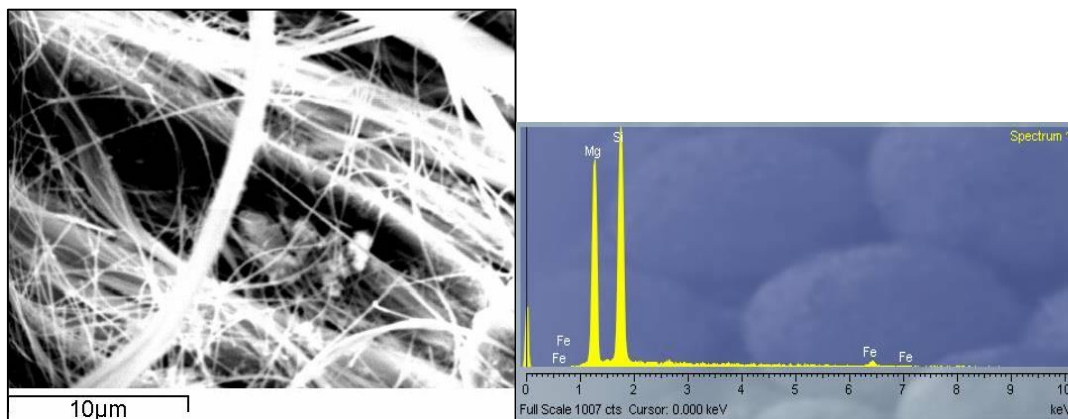
Οι φωτογραφίες του στερεοσκοπίου δείχνουν αναλείωτη την ινώδη μορφή του χρυσοτιλικού αμιάντου και με την πάροδο των ημερών δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις.

4.1.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



Εικόνα 4.3: Φωτογραφική απεικόνιση καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)

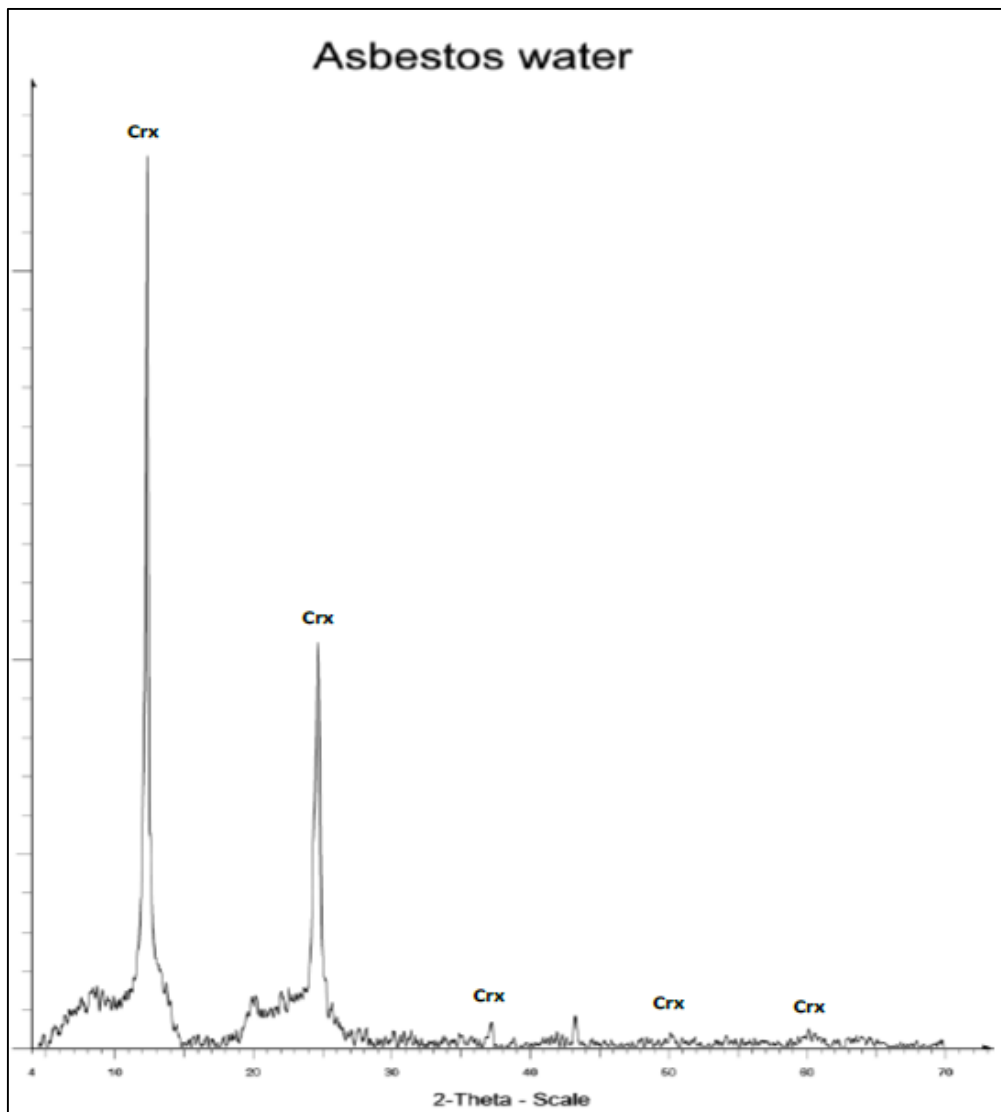


Εικόνα 4.5: Φωτογραφική απεικόνιση καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS

Τόσο στις εικόνες, όσο και στην ανάλυση EDS, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υλικού σε ανεπεξέργαστη κατάσταση. Χαρακτηρίζεται από ινώδη μορφή, και είναι πλούσιο σε Mg και Si, καθώς πρόκειται για ένα ένυδρο πυριτικό ορυκτό πλούσιο στα δύο αυτά στοιχεία του περιοδικού πίνακα.

4.1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται το δείγμα χρυσोटίλικου αμιάντου σε d.H₂O. Εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του χρυσοτίλη. Οι γωνίες που αντιστοιχούν στο υλικό καταλαμβάνουν περισσότερες από μία κορυφές. Παρόλα αυτά στην εικόνα επισημαίνονται οι βασικές κορυφές του χρυσοτίλη που βρίσκονται σε γωνία περίπου 12,5° και 24,5°, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα XRD Δείγματος Αναφοράς

4.2 Πείραμα 1 (1_ChrysOx.acid.TEOS)

Το πείραμα 1 αποτελείται από διάλυμα οξαλικού οξέος, ορθοπυριτικού τετρααιθυλίου (TEOS) και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, με τις αναλογίες σύνθεσης που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση FT-IR ανά τρεις ημέρες προκειμένου να καταγραφούν οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας.

Στο διάγραμμα 4.3 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3679, 1663, 1638, 1373, 1326, 1083, 962, 612, 562 cm^{-1} . Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:

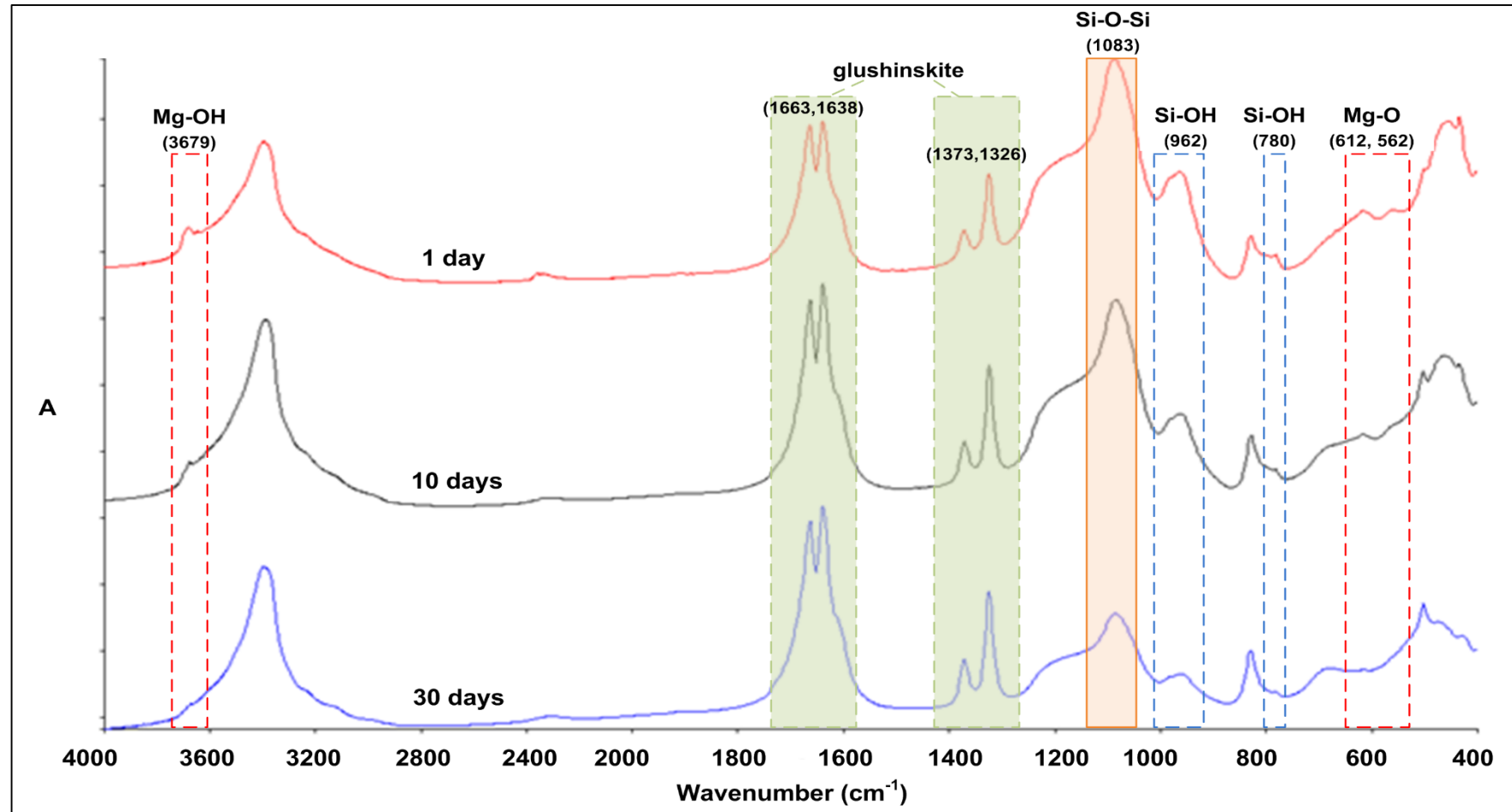
Κορυφές 3679, 612, 562 cm^{-1} : Η ένταση της κορυφής 3679 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 cm^{-1} στα Mg-O. Παρατηρείται μείωση των κορυφών αυτών από την 6^η κιόλας μέρα και αισθητή μείωση την 10^η μέρα.

Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1326 cm^{-1} : Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Το οξαλικό μαγνήσιο είναι βιοϋλικό. Παράγεται από την πρώτη κιόλας ημέρα, και όσο εξελίσσεται η πειραματική διαδικασία, αυξάνεται η παραγωγή του (Rozalen et al., 2013).

Κορυφή 1083 cm^{-1} : Ενισχύεται από την 1^η κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και αυξάνεται με την πάροδο των ημερών, φτάνοντας στο μέγιστο επίπεδο την 10^η μέρα. Από εκεί και ύστερα διατηρείται σταθερή.

Κορυφή 962 cm^{-1} : Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH. Την 10^η μέρα η κορυφή αυτή αρχίζει να μειώνεται, πράγμα που σημαίνει ότι η υδρόλυση έχει ολοκληρωθεί) καθώς και ότι οι δεσμοί Si-O-Mg αρχίζουν και σπάνε.

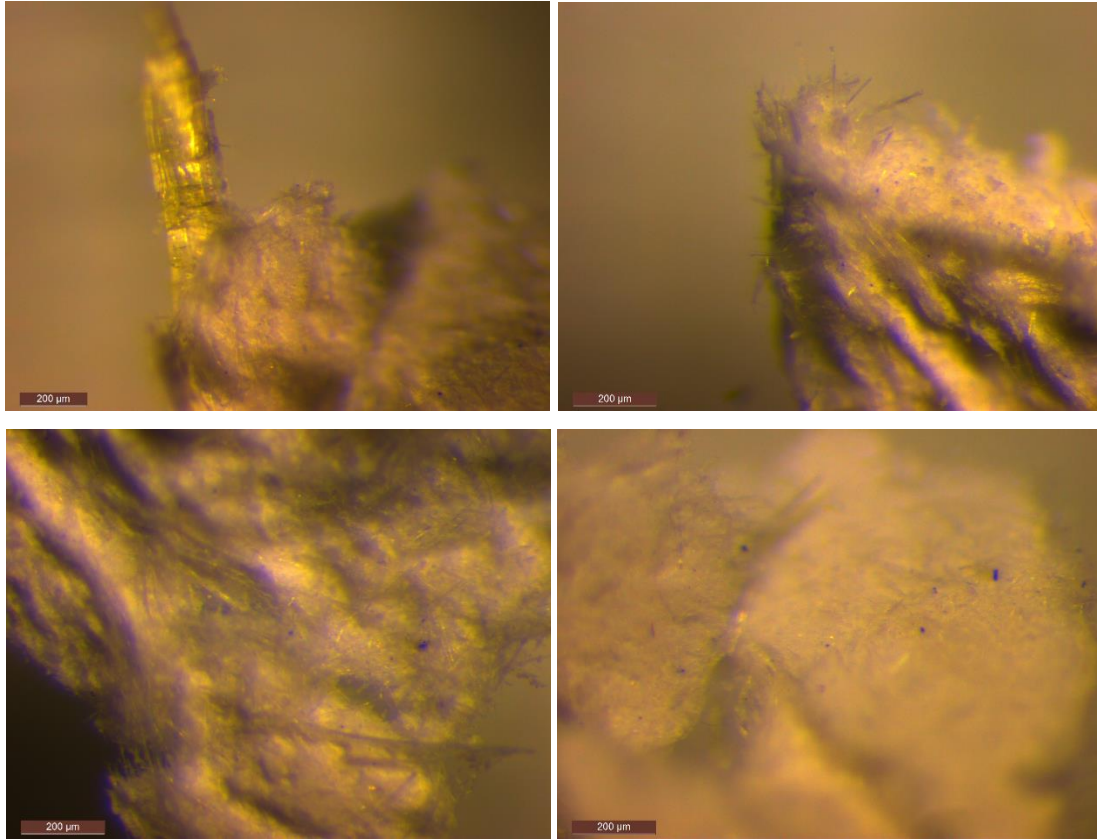
4.2.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR



Διάγραμμα 4.3: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 1, μετά από : α) 1^η ημέρα, β) 10^η ημέρα, γ) 30^η ημέρα

4.2.2 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες 4.6 που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 10 και 30 ημερών. Η αποτύπωση έχει πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια και στις ακμές των δειγμάτων.

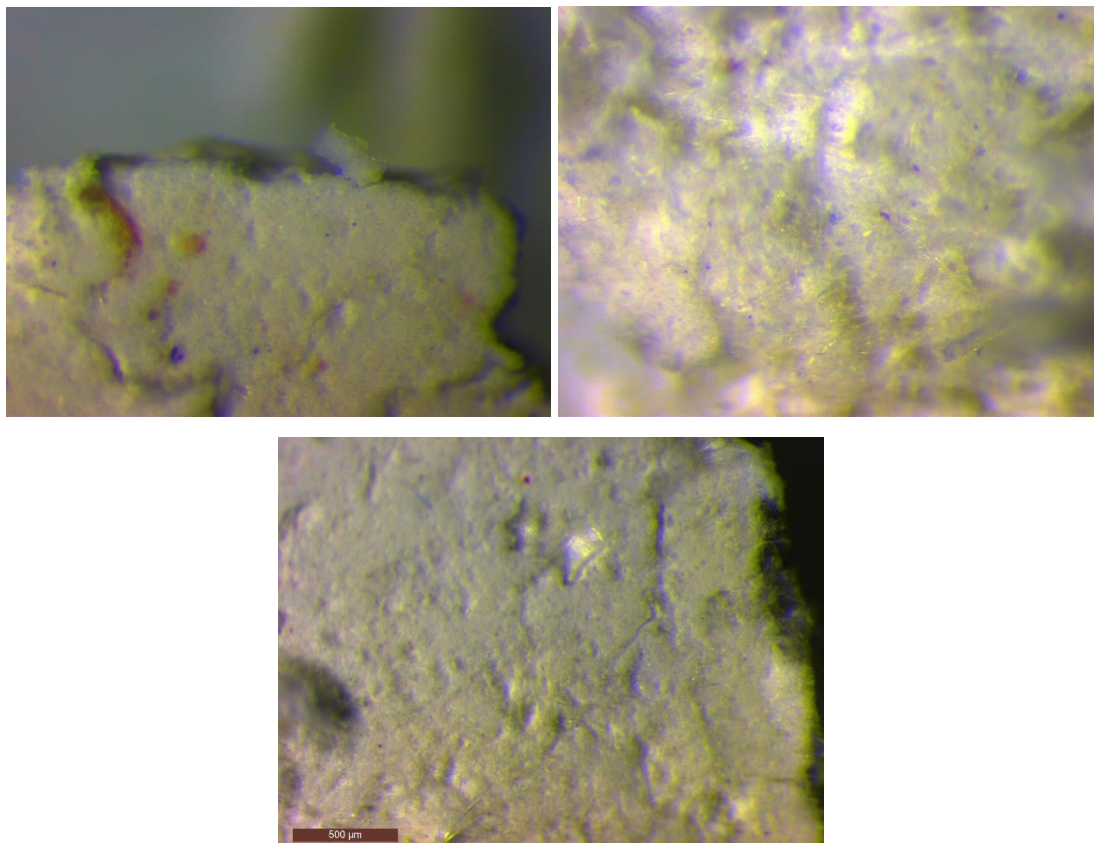


Εικόνα 4.6: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 1 μετά από πάροδο 10 ημερών

Παρατηρώντας τις εικόνες που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο στο δείγμα μετά από 10 ημέρες επεξεργασίας, γίνεται αντιληπτή σαφώς η διαφοροποίηση από τις αντίστοιχες του δείγματος αναφοράς, αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι το πλέον βέλτιστο. Είναι ακόμη ορατή η ινώδης δομή του υλικού, το οποίο όμως, έχει αρχίσει να αμορφοποιείται.

Στις ακόλουθες αποτυπώσεις, εικόνα 4.7, του επεξεργασμένου υλικού μετά από 30 ημέρες υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα, είναι εμφανής η πλήρης αμορφοποίηση του υλικού. Δεν μπορούν να διακριθούν οι ίνες του. Το δείγμα είναι πιο συμπαγές και ομοιόμορφο. Η διαφορά που παρουσιάζεται από τις αντίστοιχες φωτογραφίες της 1^{ης} και 10^{ης} μέρας είναι αξιοσημείωτη, και επιβεβαιώνει τις μετρήσεις της ανάλυσης FT-

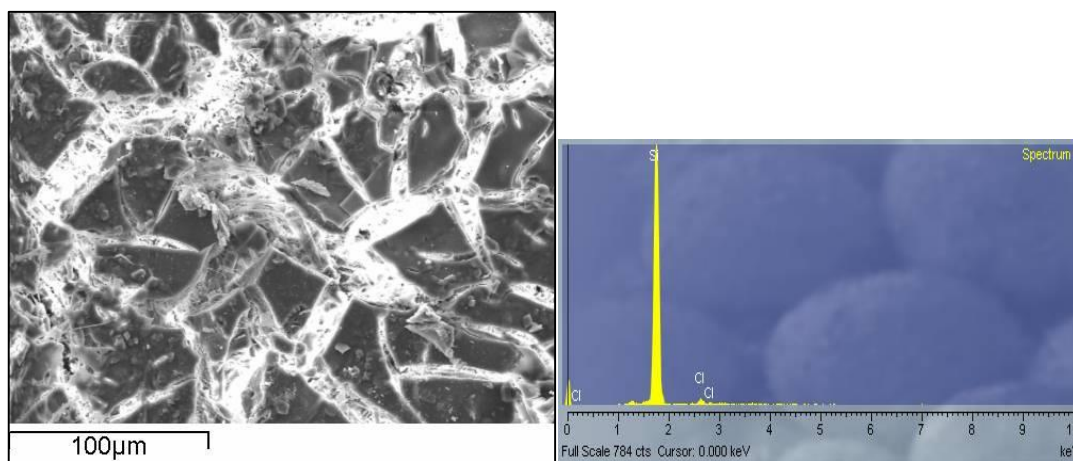
IR κατά τις οποίες παρουσιάζεται την 30^η ημέρα πλήρης απομάκρυνση του στρώματος βρουσίτη.



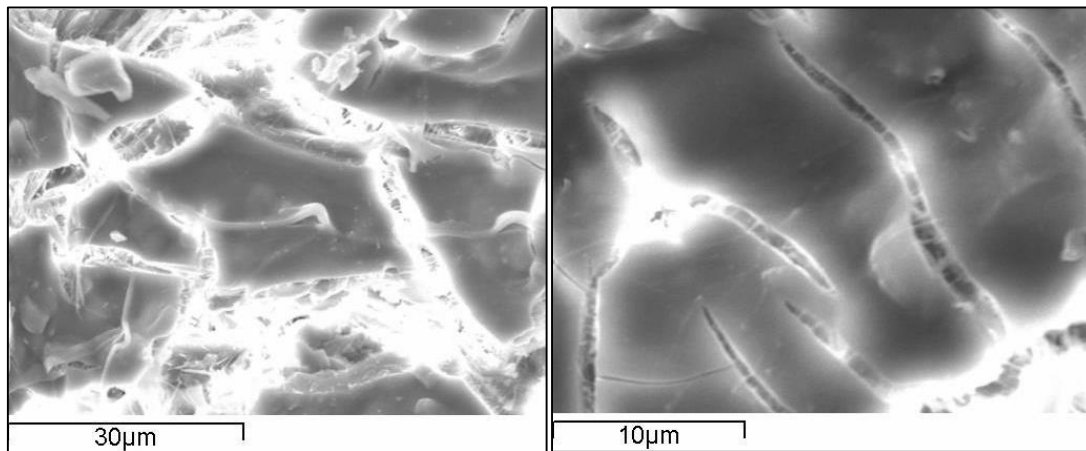
Εικόνα 4.7: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 1 μετά από πάροδο 30 ημερών

4.2.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στις εικόνες 4.8 και 4.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



Εικόνα 4.8: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 1 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

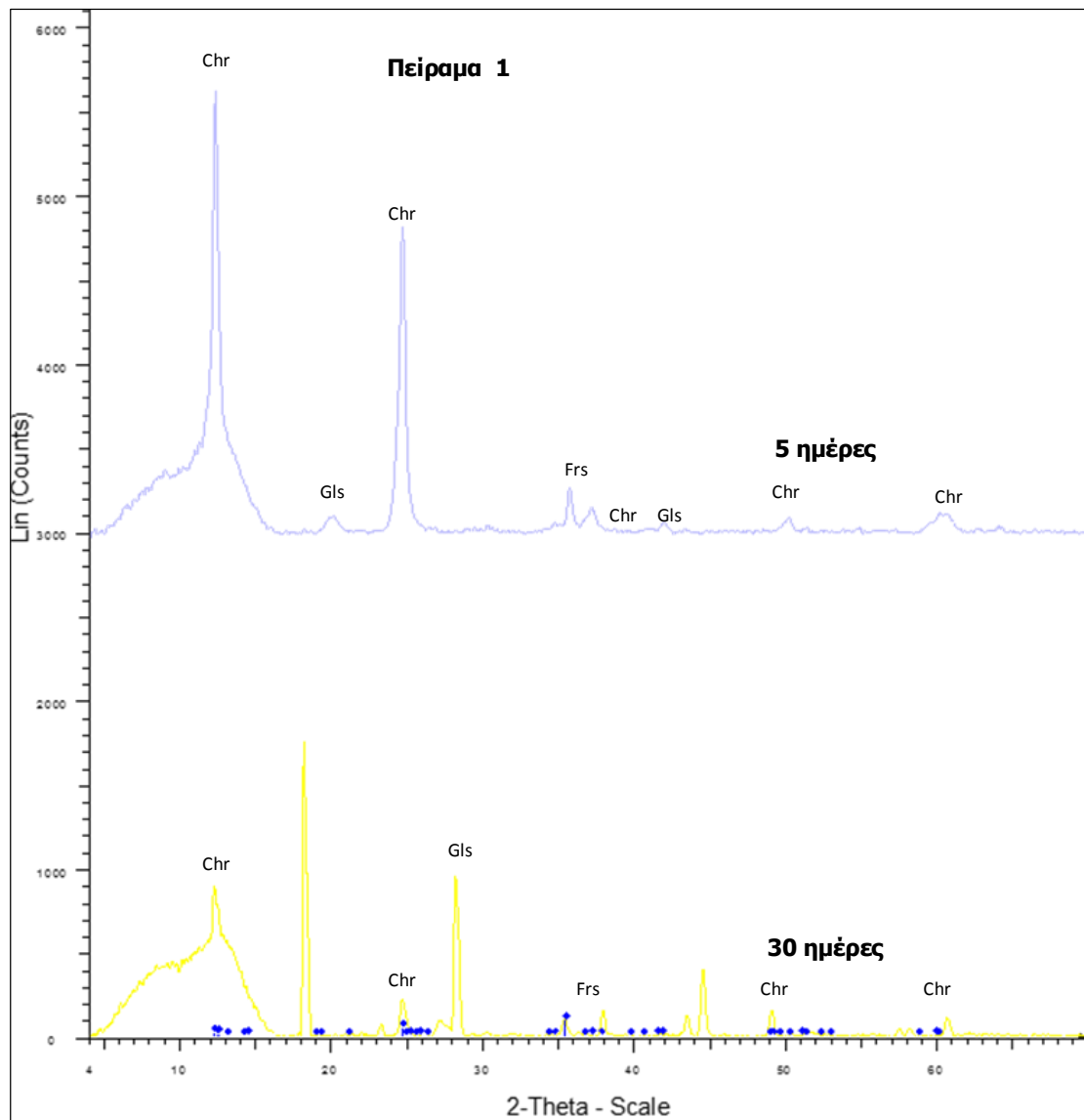


Εικόνα 4.9: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 1 σε μεγάλη μεγέθυνση μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Στις εικόνες που λήφθηκαν με το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης γίνεται αντιληπτή η αμορφοποίηση του υλικού επιβεβαιώνοντας την αρχική υπόθεση που βασίστηκε στις λήψεις του στερεοσκοπίου. Στο αρχικά ινώδες υλικό, έχει διασπαστεί το εξωτερικό στρώμα βρουσίτη καθιστώντας το υλικό μη τοξικό, λόγω της επεξεργασίας με οξαλικό οξύ, ενώ παράλληλα επιτεύχθηκε η πυριτοποίηση της σύνθεσης του υλικού. Με την στοιχειακή ανάλυση EDS υποδεικνύεται η απουσία Mg, που ήταν αποτέλεσμα της απομάκρυνσης των ενώσεων του Mg από την χρυσοτιλική ίνα. Οι δεσμοί Si-O-Mg διασπάστηκαν και δημιουργήθηκαν νέοι δεσμοί Si-O-Si, όπως διαπιστώθηκε και από την ανάλυση FT-IR.

4.2.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Στο διάγραμμα 4.4 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα έπειτα από 5 και 30 μέρες επεξεργασίας, έχει μειωθεί αισθητά η κορυφή που αντιστοιχεί στον χρυσοτίλη. Το ληφθέν αποτέλεσμα επιβεβαιώνει επίσης, την μετατροπή του υλικού με άμορφο πυρίτιο.



Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα XRD Πειράματος 1

Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του χρυσοτίλη. Οι γωνίες που αντιστοιχούν στο υλικό καταλαμβάνουν περισσότερες από μία κορυφές. Στην εικόνα επισημαίνονται τόσο οι βασικές κορυφές του χρυσοτίλη που βρίσκονται σε γωνία περίπου $12,5^\circ$ και $24,5^\circ$, όσο και οι δευτερεύουσες που βρίσκονται σε γωνία $48,5^\circ$ και 60° , αντίστοιχα. Παρατηρείται σταθερή μείωση των κορυφών του χρυσοτίλη, ενώ επιβεβαιώνεται, όπως αναλύθηκε και στα διαγράμματα FTIR, η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite) κυρίως στις γωνίες $18,5^\circ$ και $28,5^\circ$, αντίστοιχα. Από την 5^η μέρα διαπιστώνεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στον φορστερίτη (Mg_2SiO_4) προϊόν που δημιουργείται κυρίως κατά την θερμική επεξεργασία του χρυσοτίλη και προέρχεται από

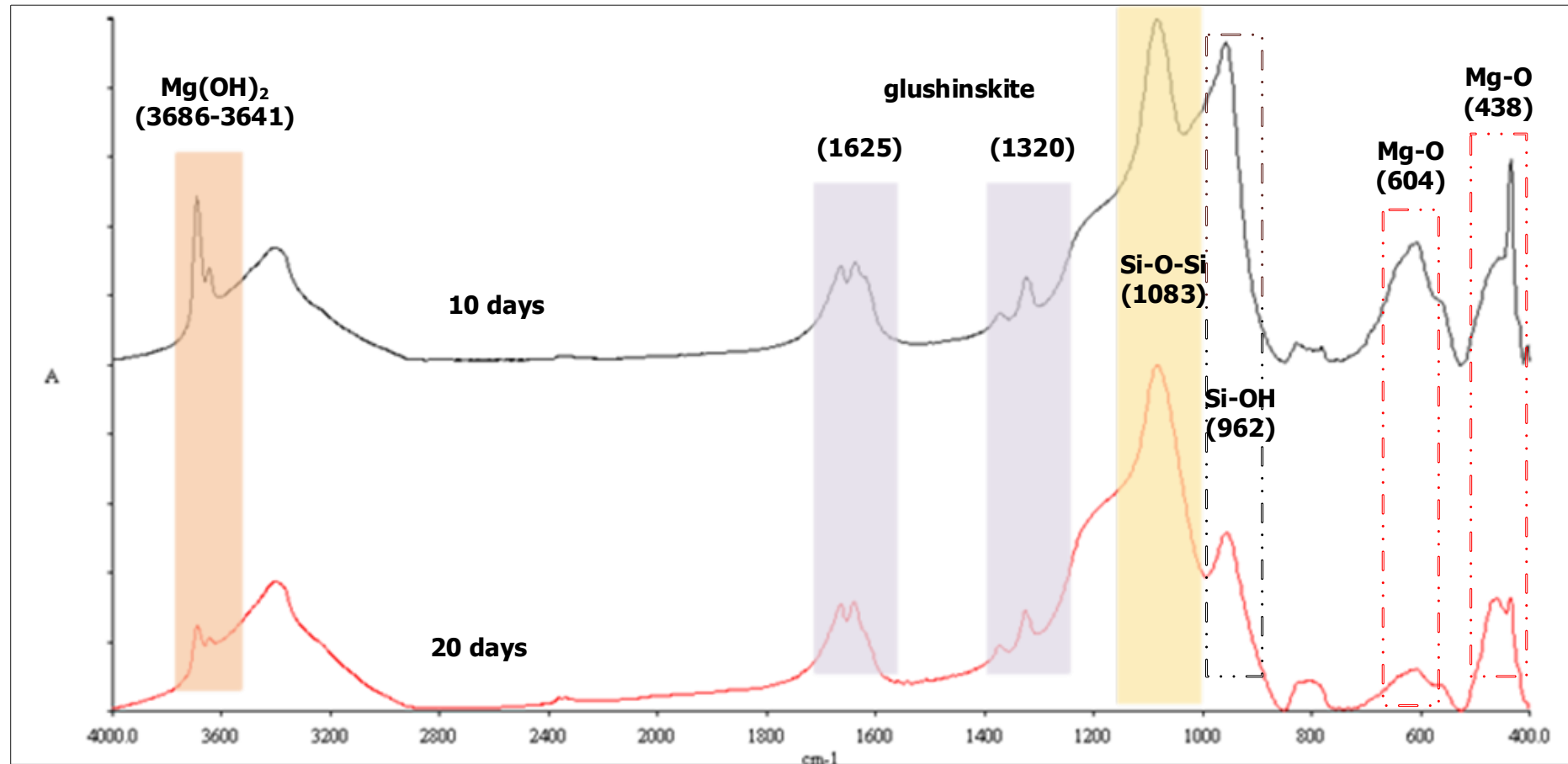
την ανακρυστάλλωσή του. Το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται ως μη τοξικό (Αναστασιάδου, 2011).

Κρίνοντας τα λαμβανόμενα αποτελέσματα του συνόλου των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για το Πείραμα 1 (1_ChrysOx.acid.TEOS), προκύπτει ξεκάθαρα ότι ολοκληρώθηκαν με επιτυχία οι διεργασίες πυριτοποίησης και η αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Η ινώδης μορφή διασπάστηκε και το υλικό μετατράπηκε σε άμορφο πυριτικό, με το εξωτερικό στρώμα βρουσίτη να έχει διαλυτοποιηθεί.

4.3 Πείραμα 2 (2_ChrysTEOS.Ox.Acid)

Το πείραμα 2 αποτελείται από διάλυμα ορθοπυριτικού τετρααιθυλίου (TEOS), οξαλικού οξέος και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, με τις αναλογίες σύνθεσης που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση FT-IR ανά τρεις ημέρες προκειμένου να καταγραφούν οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας. Στο διάγραμμα 4.5 που ακολουθεί, επισημαίνονται οι κορυφές ενδιαφέροντος και στη συνέχεια ο σχολιασμός τους.

4.3.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR

Διάγραμμα 4.5: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 2, μετά από : α) 10^η ημέρα, β) 20^η ημέρα

Στο διαγράμμα 4.5 που προέκυψαν, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3689, 1663, 1636, 1373, 1324, 1080, 952, 612, 559 cm^{-1} . Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:

Κορυφές 3689, 612, 559 cm^{-1} : Η ένταση της κορυφής 3689 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 559 cm^{-1} στα Mg-O. Παρατηρείται μείωση των κορυφών αυτών από την 15^η μέρα. Την 19^η οι κορυφές έχουν μειωθεί αισθητά.

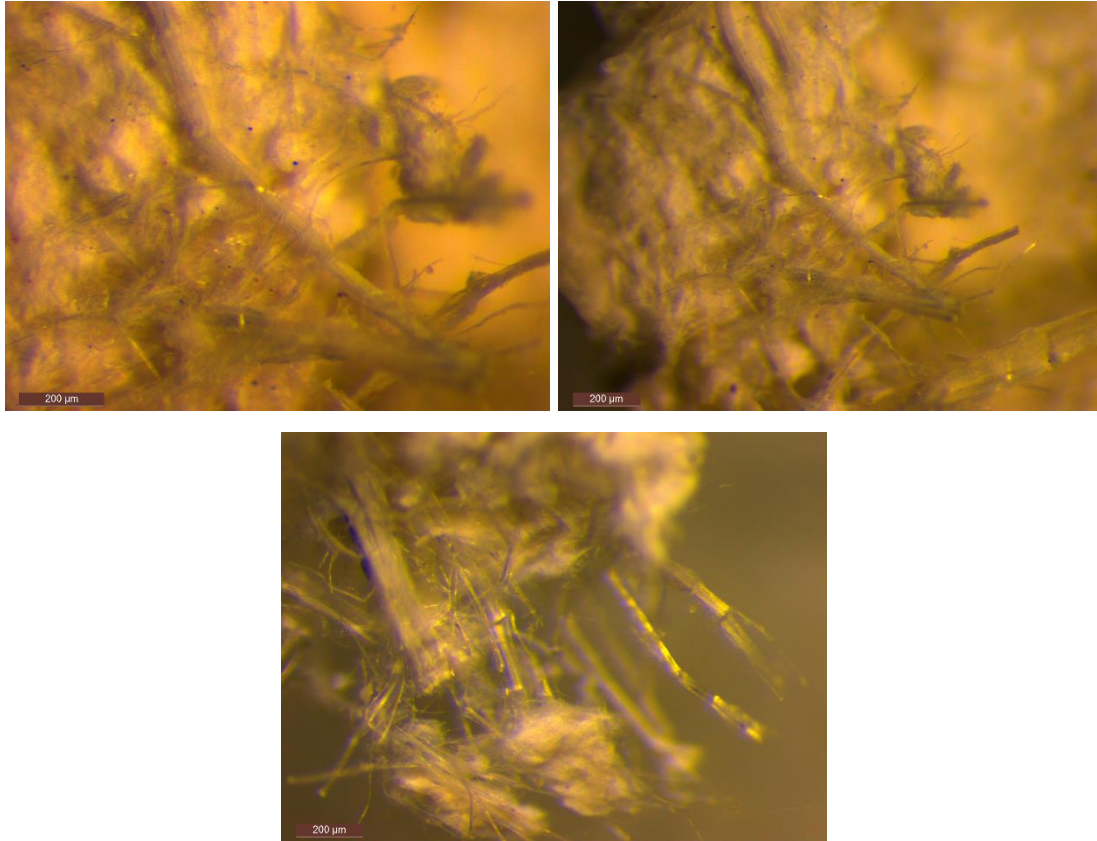
Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm^{-1} : Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Το οξαλικό μαγνήσιο είναι βιοϋλικό. Παράγεται από την 6^η ημέρα, και όσο εξελίσσεται η πειραματική διαδικασία, αυξάνεται η παραγωγή του.

Κορυφή 1080 cm^{-1} : Ενισχύεται από την 1^η κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και αυξάνεται με την πάροδο των ημερών, φτάνοντας στο μέγιστο επίπεδο την 19^η μέρα. Από εκεί και ύστερα διατηρείται σταθερή.

Κορυφή 960 cm^{-1} : Η κορυφή 960 cm^{-1} εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH. Παρουσιάζεται μία αύξηση στην ένταση της κορυφής αυτής την 12^η μέρα, η οποία οφείλεται στην υδρόλυση του TEOS και συνεπώς στη δημιουργία Si-OH. Από την 15^η ημέρα η κορυφή αυτή αρχίζει και μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδρόλυση έχει ολοκληρωθεί, καθώς και ότι οι δεσμοί Si-O-Mg αρχίζουν και διασπώνται.

4.3.2 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες 4.10 που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 15 ημερών. Η αποτύπωση έχει πραγματοποιηθεί στις ακμές των δειγμάτων.

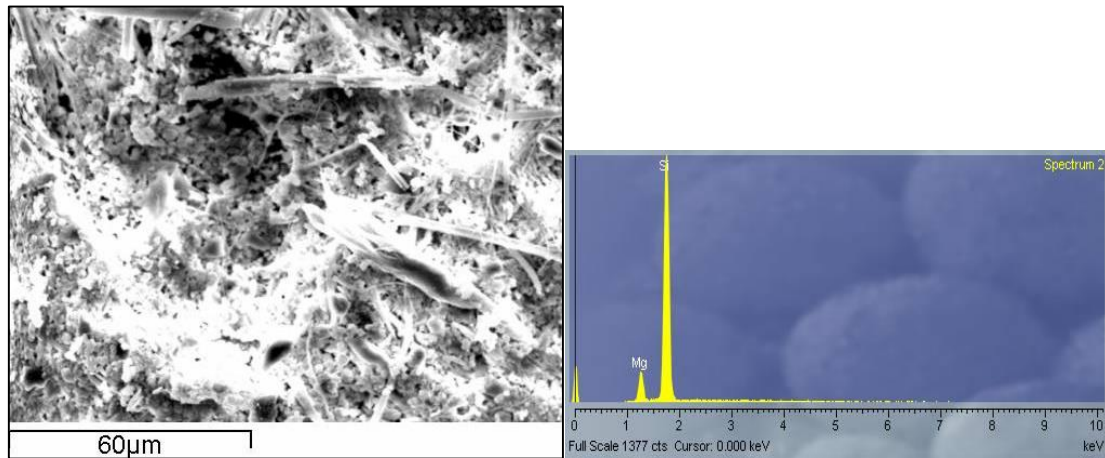


Εικόνα 4.10: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 2 μετά από πάροδο 10 ημερών

Παρατηρώντας τις εικόνες 4.10 που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο στο δείγμα μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας, γίνεται αντιληπτή σαφώς η διαφοροποίηση από τις αντίστοιχες του δείγματος αναφοράς, αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι το πλέον βέλτιστο. Είναι ακόμη ορατή η ινώδης δομή του υλικού, το οποίο όμως, παρουσιάζει διαφοροποιημένη εικόνα από την αντίστοιχη του ανεπεξέργαστου χρυσοτίλη. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται σε ένα στρώμα επικάλυψης που έχει δημιουργηθεί λόγω του TEOS.

4.3.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στην εικόνα 4.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .

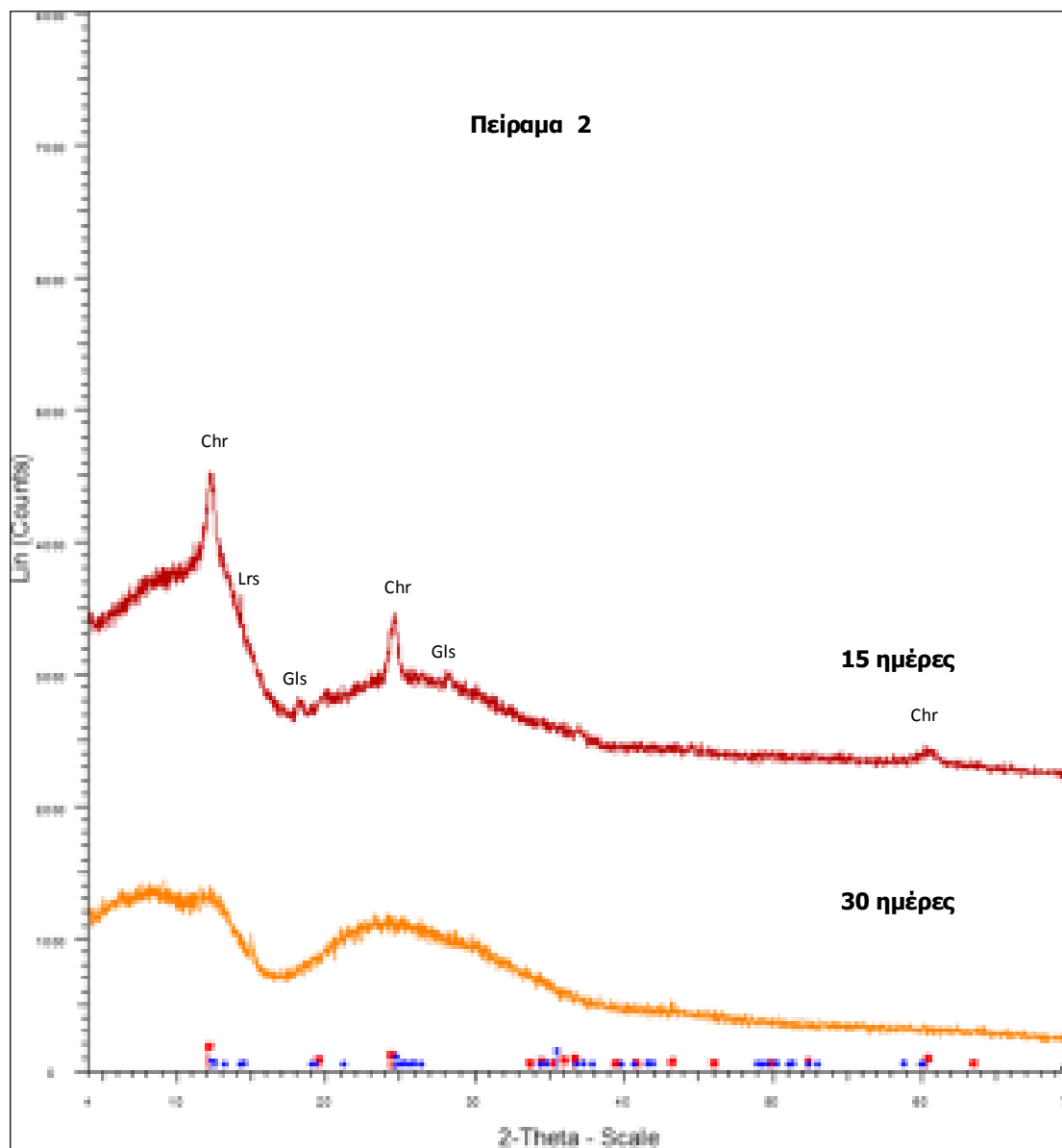


Εικόνα 4.11: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα τη 15^η ημέρα, παρατηρείται αμορφοποίηση του υλικού, χωρίς όμως να έχει διασπαστεί πλήρως η ινώδης μορφή του. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται με τη στοιχειακή ανάλυση στην οποία το Mg έχει μειωθεί αισθητά, αλλά δεν έχει διαλυτοποιηθεί το εξωτερικό στρώμα βρουσίτη στον επιθυμητό βαθμό.

4.3.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην συνέχεια, στο διάγραμμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Στο διάγραμμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα έπειτα από 15 και 30 μέρες επεξεργασίας. Έχει αρχίσει να διαφοροποιείται η κορυφή που αντιστοιχεί στον χρυσοτίλη. Παρόλα αυτά δεν έχει φτάσει σε επίπεδο τέτοιο, ώστε να θεωρείται το υλικό αποτοξικοποιημένο, επιβεβαιώνοντας τον ποιοτικό χαρακτηρισμό FT-IR, στον οποίο παρατηρήθηκε τη 19^η ημέρα η πρώτη αξιοσημείωτη μείωση των Mg-OH και Mg-O, αλλά όχι η πλήρης εξάλειψή τους.



Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα XRD Πειράματος 2

Στο διάγραμμα 4.6 επισημαίνονται τόσο οι βασικές κορυφές του χρυσοτίλη που βρίσκονται σε γωνία περίπου $12,5^\circ$ και $24,5^\circ$, όσο και μια από τις δευτερεύουσες που βρίσκεται σε γωνία 60° . Παρατηρείται απαλοιφή των κορυφών του χρυσοτίλη. Η ορυκτολογική ανάλυση αποδεικνύει την αμορφοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite) κυρίως στη γωνία $18,5^\circ$ παρουσιάζεται πολύ μικρή στις 15 ημέρες, και έχει απαλειφθεί στις 30. Την 10^η μέρα διαπιστώνεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο ορυκτό Lansfordite [$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά ασταθές ορυκτό που σε θερμοκρασίες $> 10^\circ\text{C}$ σχηματίζεται

κατά τη διάρκεια έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα με απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO₂ (Ming & Franklin, 1985).

4.4 Πείραμα 3 (3_ChrysOx.AcidFx)

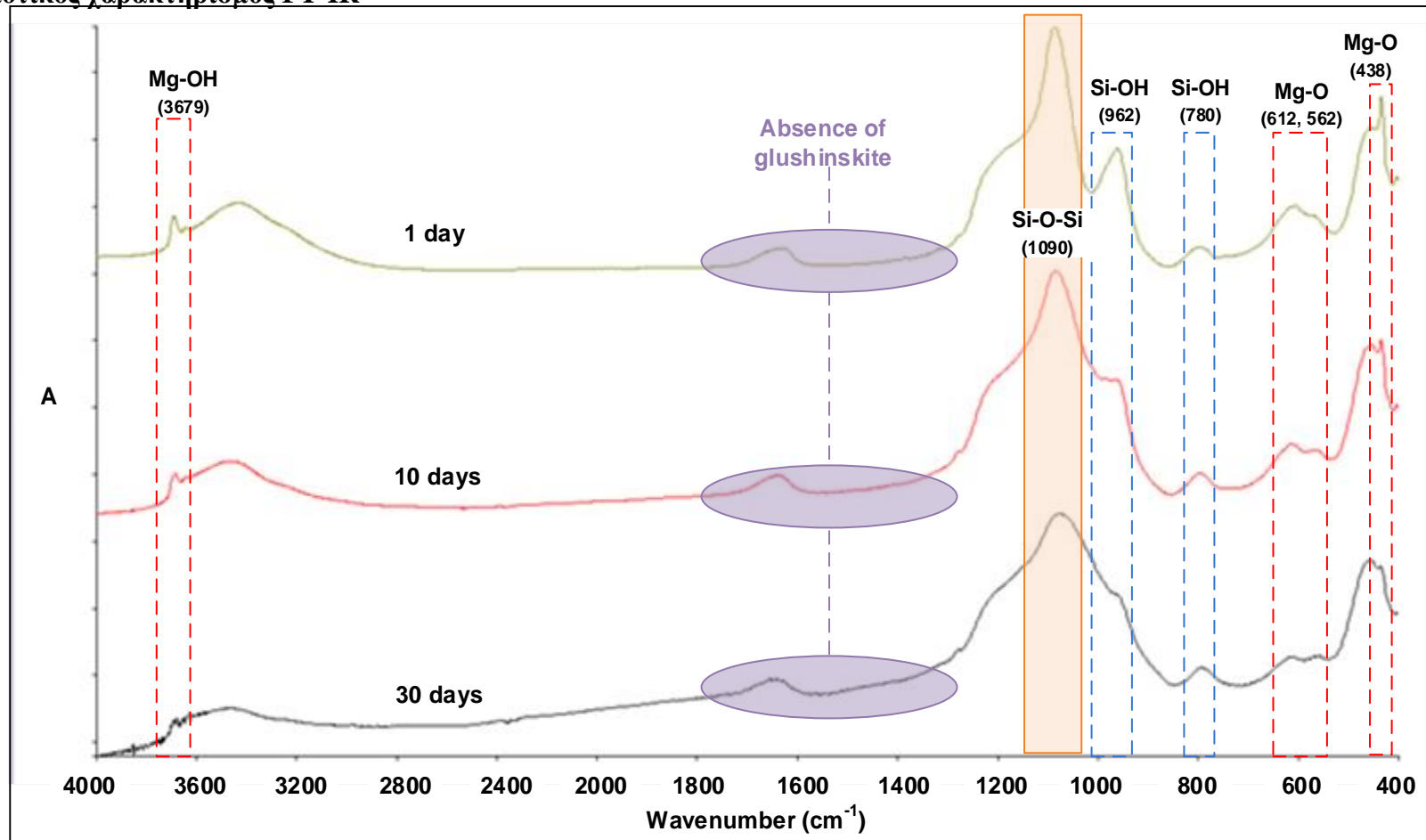
Το πείραμα 3 αποτελείται από διάλυμα οξαλικού οξέος, SurfaPore FX και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, με τις αναλογίες σύνθεσης που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στο δείγμα έλαβε χώρα ποιοτική ανάλυση FT-IR προκειμένου να καταγραφούν οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας.

Στο διάγραμμα 4.7 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3679, 1090, 962, 780, 612, 562, 438 cm⁻¹.

¹. Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:

- **Κορυφές 3679, 612, 562, 438 cm⁻¹** : Η ένταση της κορυφής 3679 cm⁻¹ αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612, 559 και 438 cm⁻¹ στα Mg-O. Παρατηρείται σημαντική μείωση των κορυφών αυτών από την 10^η μέρα. Την 30^η ημέρα οι κορυφές δεν είναι ορατές.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹** : Οι κορυφές αυτές που συναντήθηκαν σε προηγούμενα πειράματα, στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν εμφανίζουν Peaks, κατά συνέπεια απουσιάζει το βιοϋλικό γλουσενσκίτης.
- **Κορυφή 1090 cm⁻¹** : Ενισχύεται από την 1^η κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και αυξάνεται με την πάροδο των ημερών, φτάνοντας στο μέγιστο επίπεδο την 10^η μέρα. Από εκεί και ύστερα διατηρείται σταθερή.
- **Κορυφές 962, 780 cm⁻¹** : Οι κορυφές 962 και 780 cm⁻¹ εκφράζουν το δεσμό Si-O-Mg αλλά και το δεσμό Si-OH, αντίστοιχα. Από την 10^η ημέρα οι κορυφές αυτές αρχίζουν να μειώνονται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδρόλυση έχει ολοκληρωθεί, καθώς και ότι οι δεσμοί Si-O-Mg αρχίζουν και διασπώνται.

4.4.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR

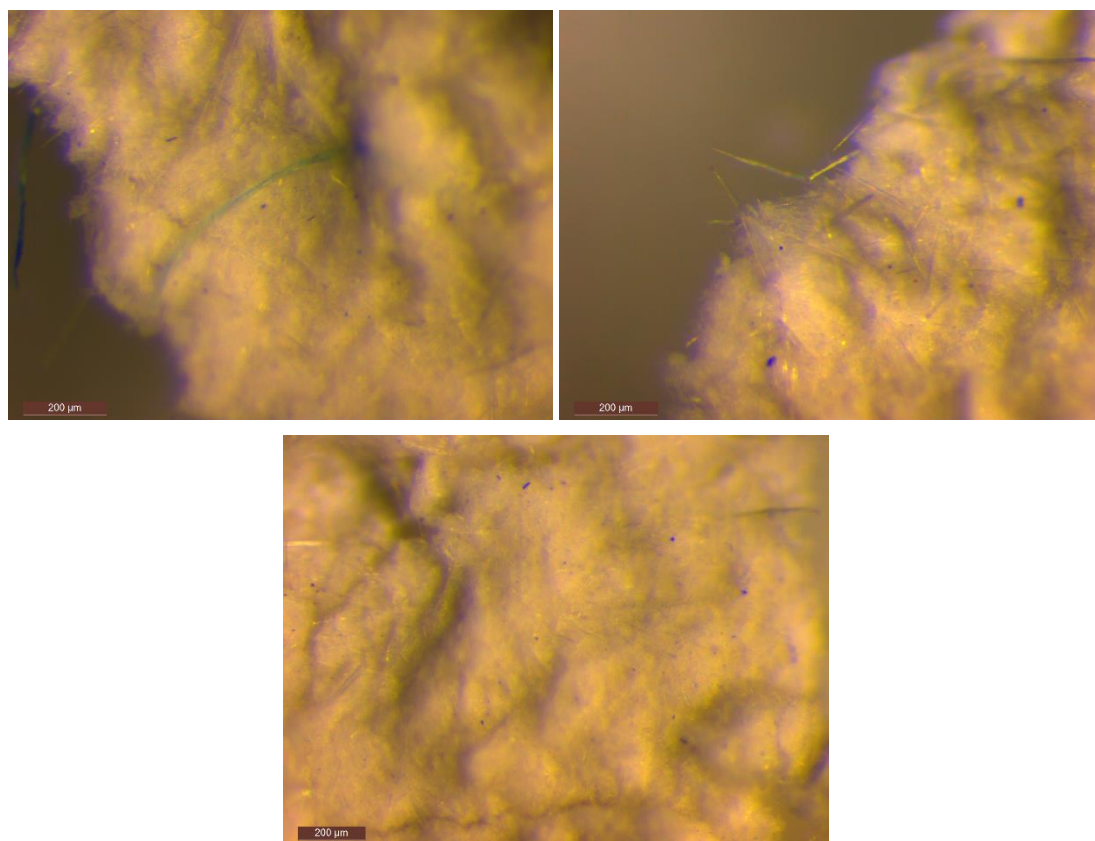


Διάγραμμα 4.7: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 3, μετά από : α) 1^η ημέρα, β) 10^η ημέρα, γ) 30^η ημέρα

4.4.2 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 15 και 30 ημερών. Η αποτύπωση έχει πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια και στις ακμές των δειγμάτων.

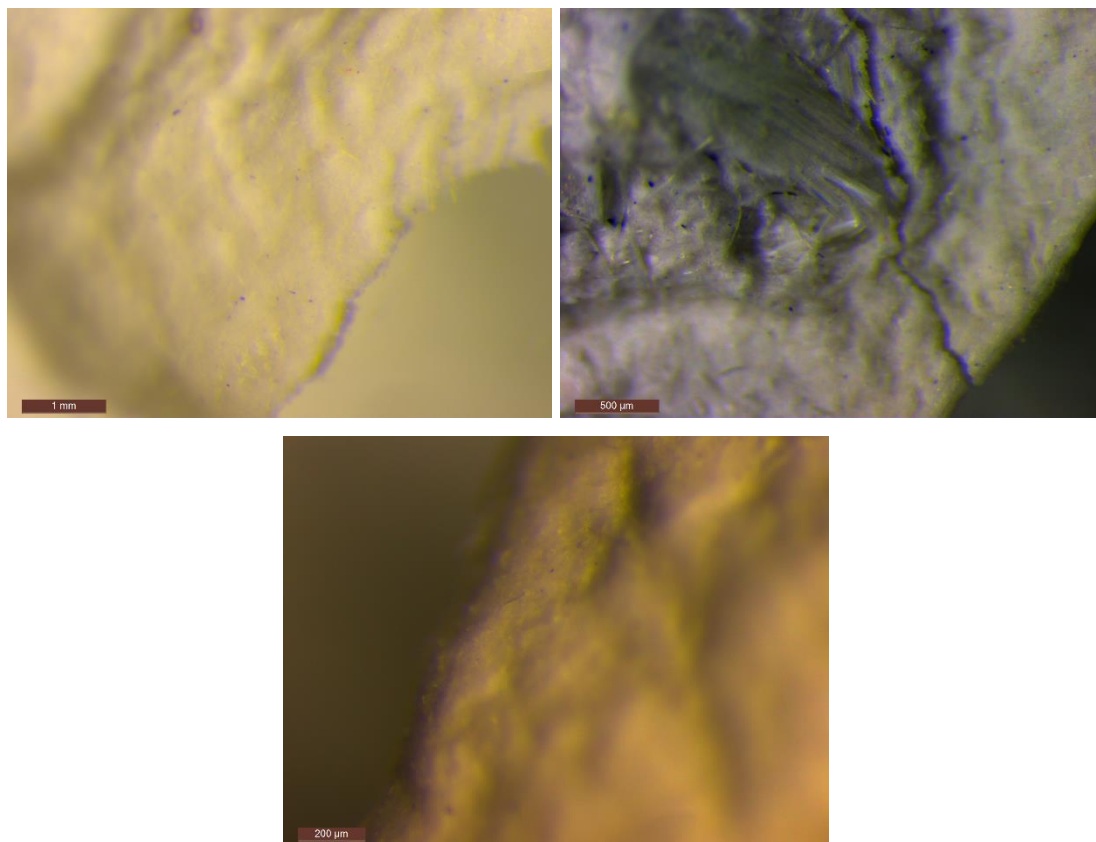
Παρατηρώντας τις εικόνες 4.12 που ελήφθησαν από το στερεοσκόπιο στο δείγμα μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας, η δομή του υλικού είναι σχεδόν άμορφη. Ελάχιστες ίνες παρατηρούνται συγκριτικά με το αρχικό δείγμα αναφοράς. Τα σημεία στα οποία διαπιστώθηκαν ίνες κατά την διαδικασία εξαγωγής αποτελεσμάτων με το στερεοσκόπιο, φωτογραφήθηκαν και εμφανίζονται στις εικόνες. Στο μεγαλύτερο μέρος του δείγματος δεν ήταν ορατή η ινώδης μορφή του.



Εικόνα 4.12: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 3 μετά από πάροδο 10 ημερών

Στις ακόλουθες αποτυπώσεις του επεξεργασμένου υλικού μετά από 30 ημέρες υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα, είναι προφανής η πλήρης αμορφοποίηση του υλικού. Δεν μπορούν να διακριθούν οι ίνες του. Το δείγμα είναι πιο συμπαγές και ομοιόμορφο. Η διαφορά που παρουσιάζεται από τις αντίστοιχες φωτογραφίες της 15^{ης} μέρας είναι αξιοσημείωτη, και επιβεβαιώνει τις μετρήσεις της ανάλυσης FT-IR από τις οποίες

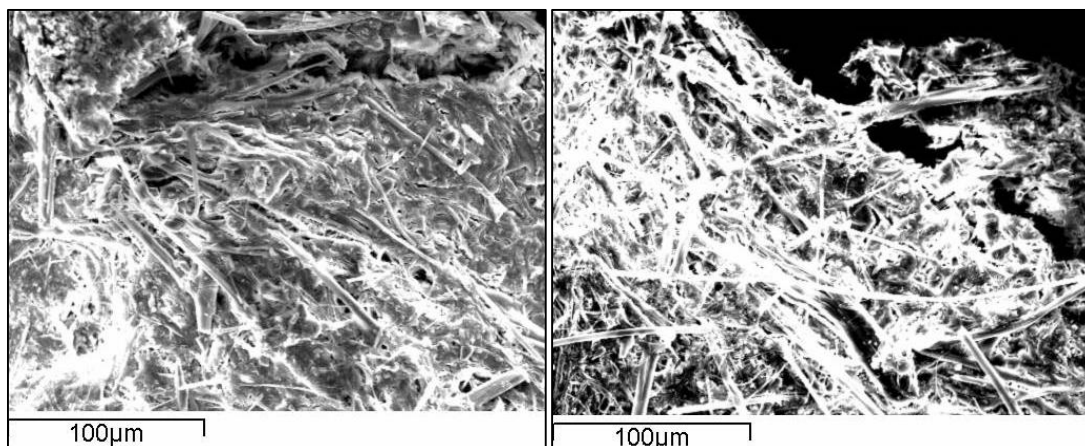
προκύπτει ότι την 30^η ημέρα έλαβε χώρα πλήρης διάσπαση των Mg-OH και Mg-O, αντίστοιχα.



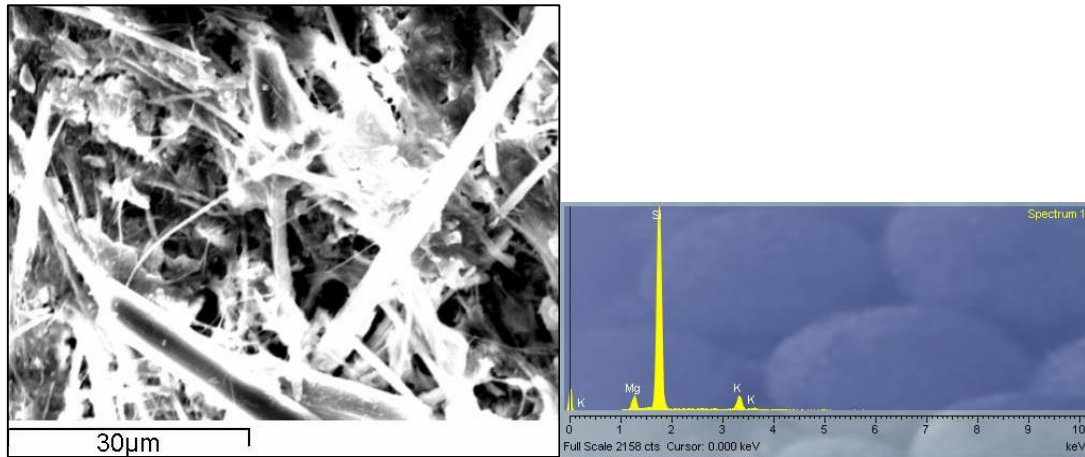
Εικόνα 4.13: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 3 μετά από πάροδο 30 ημερών

4.4.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στις εικόνες 4.14 και 4.15 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS.



Εικόνα 4.14: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας

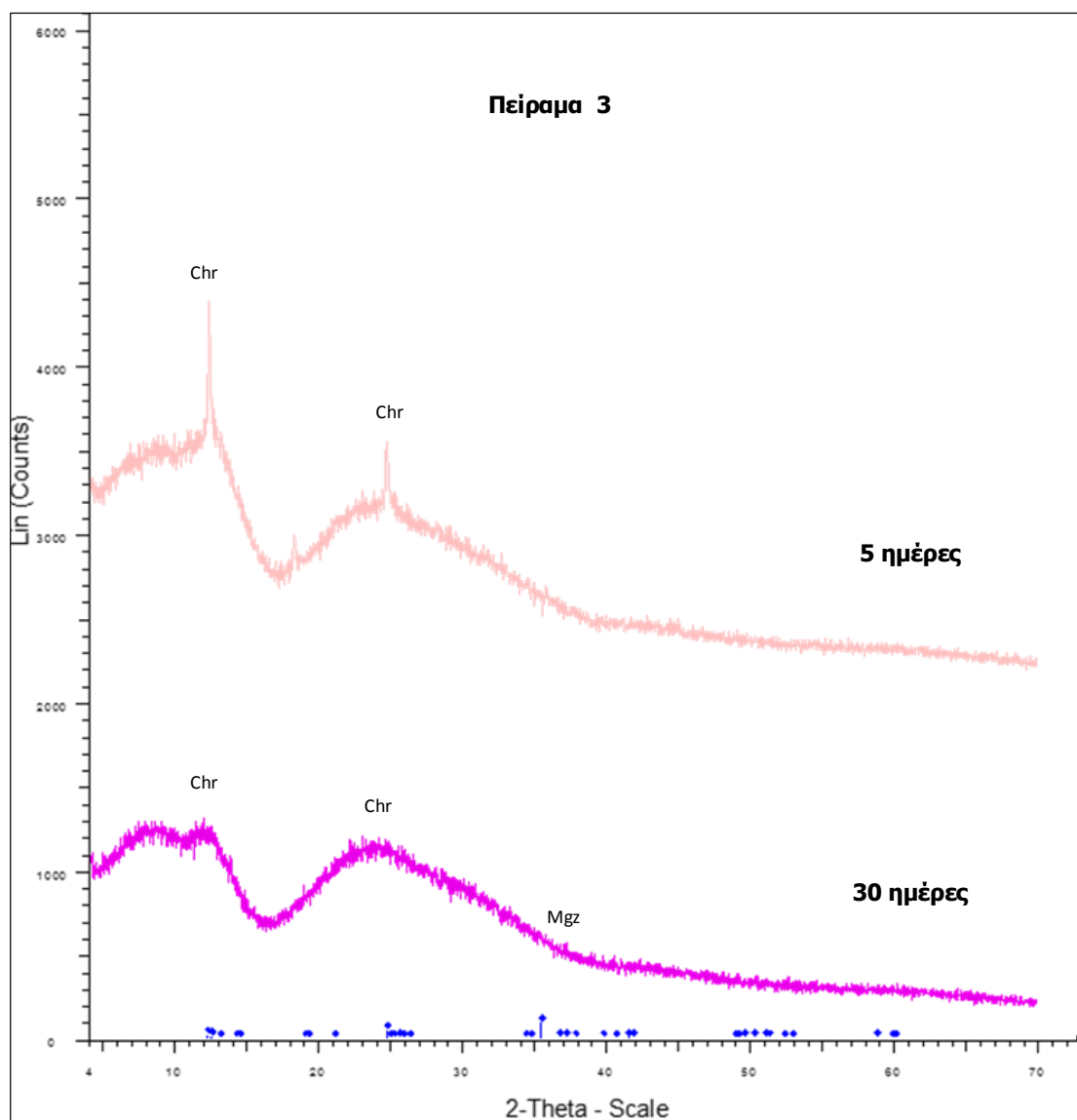


Εικόνα 4.15: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 3 και στοιχειακή ανάλυση μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας

Οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και η στοιχειακή ανάλυση EDS υποδεικνύει αμορφοποίηση του υλικού. Η μορφή του παραμένει ινώδης, αλλά οι ίνες είναι διασπασμένες εξωτερικά. Η σημαντικότερη διαφοροποίηση που προκύπτει από την επεξεργασία του χρυσοτίλη υπό παρουσία Fx, είναι ένα είδος επικάλυψης στις ίνες που λειτουργεί εγκλωβιστικά αποτρέποντας μάλιστα την διασπορά τους τόσο στον αέρα, όσο και σε υγρά διαλύματα. Η στοιχειακή ανάλυση αποδεικνύει την επιτυχία της επικάλυψης, καθώς δεν εμφανίζεται στα λαμβανόμενα αποτελέσματα Mg, αλλά Si που οφείλεται στο εξωτερικό στρώμα της ίνας.

4.4.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Στο διάγραμμα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα έπειτα από 5 και 30 μέρες επεξεργασίας.



Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα XRD Πειράματος 3

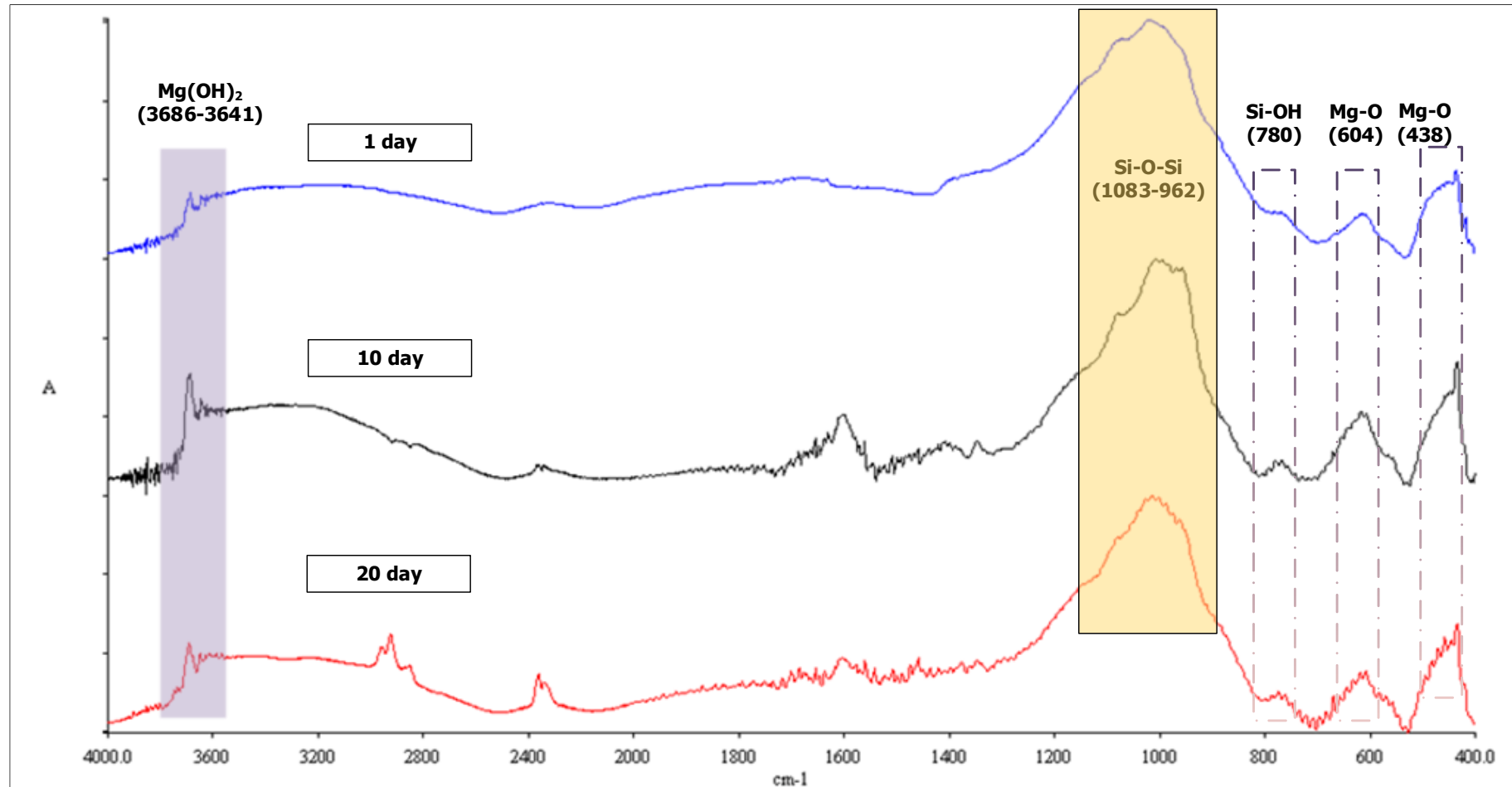
Στο διάγραμμα 4.8 επισημαίνονται οι βασικές κορυφές του χρυσοτίλη που βρίσκονται σε γωνία περίπου $12,5^\circ$ και $24,5^\circ$, αντίστοιχα. Παρατηρείται πλήρης εξομάλυνση των κορυφών του χρυσοτίλη. Η ορυκτολογική ανάλυση αποδεικνύει την πλήρη αμορφοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Επιπλέον, μετά από 30 ημέρες επεξεργασίας, εμφανίζεται για πρώτη φορά το ορυκτό Minguzzite $[K_3Fe^{3+}(CO_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$. Η εμφάνισή του οφείλεται σε αντίδραση που πραγματοποιήθηκε μεταξύ του SurfaPore FX και του σιδήρου που υπάρχει στο χρυσοτιλικό αμίαντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας.

Το Πείραμα 3 έχει επιτύχει την πλήρη αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη, που έχει μετατραπεί σε άμορφο πυριτικό υλικό.

4.5 Πείραμα 4 (4_ChrysWG)

Το πείραμα 4 αποτελείται από διάλυμα καθαρής υδρυάλου και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, με τις αναλογίες σύνθεσης που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση FT-IR προκειμένου να καταγραφούν οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας. Στο διαγραμμα 4.9 που ακολουθεί επισημαίνονται οι περιοχές ενδιαφέροντος.

4.5.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR

Διάγραμμα 4.9 : Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 4, μετά από : α) 1^η ημέρα, β) 10^η ημέρα, γ) 30^η ημέρα

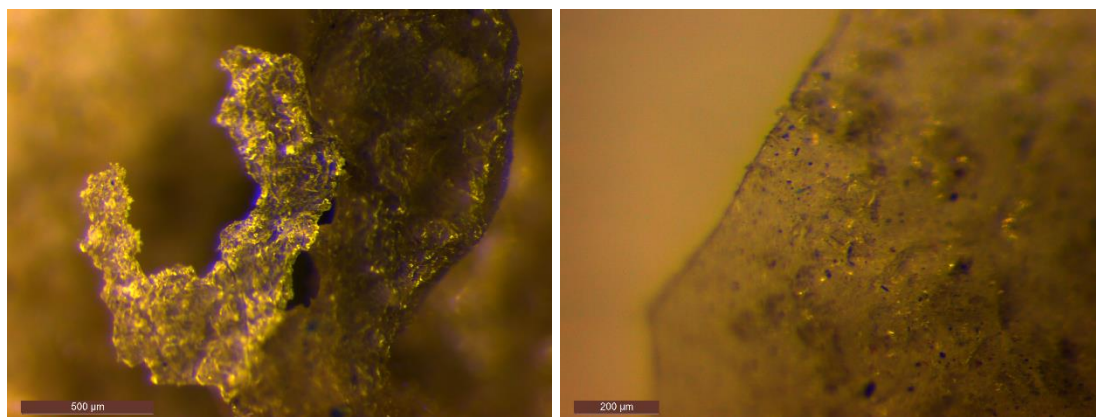
Στο διάγραμμα 4.9 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3689, 3644, 2960, 2935, 2862, 2346, 2340, 1400, 1346, 768, 612 και 434 cm^{-1} . Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:

- **Κορυφές 3689, 3644, 612, 434 cm^{-1} :** Οι εντάσεις των κορυφών του Mg-OH, 3689 και 3644 cm^{-1} , και του Mg-O, 612 και 434 cm^{-1} αντίστοιχα, δείχνουν να μην μειώνονται με την πάροδο του χρόνου.
- **Κορυφές 2960, 2935, 2862 cm^{-1} :** Από την 14^η μέρα επέρχεται ο σχηματισμός των κορυφών 2960, 2935 και 2862 cm^{-1} που εκφράζουν το δεσμό CH_3 .
- **Κορυφές 2360, 2340 cm^{-1} :** Η διπλή κορυφή γύρω στα 2360 και 2340 cm^{-1} αφορά τα τις ρίζες υδροξυλίων της υδρυάλου.
- **Κορυφές 1400 cm^{-1} :** Οι κορυφές που σχηματίζονται στο φάσμα κοντά στα 1400 cm^{-1} αφορούν το δεσμό O-C-O ο οποίος οφείλεται στην υδρύαλο.
- **Κορυφή 1346 cm^{-1} :** Η κορυφή 1346 cm^{-1} οφείλεται στο K-OH της υδρυάλου.
- **Κορυφές 1083, 962 cm^{-1} :** Ενισχύεται από την 1^η κιόλας μέρα η κορυφή των δεσμών Si-O-Si και αυξάνεται με την πάροδο των ημερών, ανέρχοντας στο μέγιστο επίπεδο την 19^η μέρα. Στη συνέχεια διατηρείται σταθερή.

Βάσει των ανωτέρω παρατηρήσεων του ποιοτικού χαρακτηρισμού, προκύπτει το συμπέρασμα, πως στο εν λόγω πείραμα δεν επιτεύχθηκε διάσπαση των ινών, αλλά κάλυψη αυτών. Η υδρύαλος, επικάθισε επί των ινών σαν μια μορφή κόλλας, αποτρέποντας έτσι την αποδέσμευση των ινών. Η διαδικασία αυτή δεν αποτελεί επιτυχημένη αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου, επέρχεται όμως ο εγκλωβισμός των ινών. Οι επόμενες αναλύσεις παρουσιάζονται για την τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων του ποιοτικού χαρακτηρισμού.

4.5.2 Στερεοσκόπιο

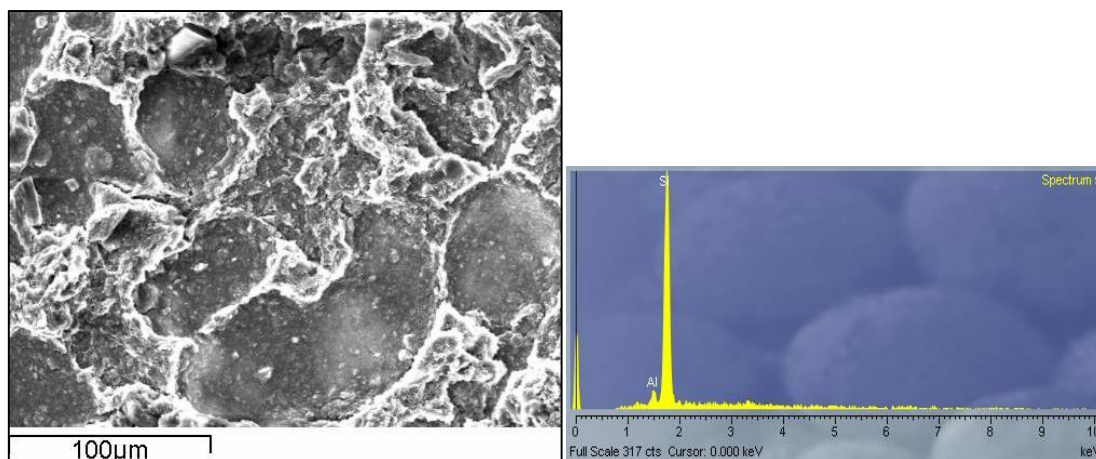
Στις εικόνες 4.16 που ακολουθούν απεικονίζεται το δείγμα μετά την πάροδο 15 ημερών. Η εικόνα του υλικού μετά την κάλυψή του είναι παρόμοια με γυαλί. Ο χρυσοτιλικός αμιάντος έχει δεσμευτεί εντός της υδρυάλου και δεν είναι δυνατή η διαφυγή των ινών του. Έτσι, παρόλο που οι δεσμοί Mg-OH και Mg-O δεν έχουν διασπαστεί, στην λήψη της εικόνας δεν είναι ορατές οι ίνες του χρυσοτίλη.



Εικόνα 4.16: Εικόνες από στερεοσκόπιο του Πειράματος 4 μετά από πάροδο 15 ημερών

4.5.3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

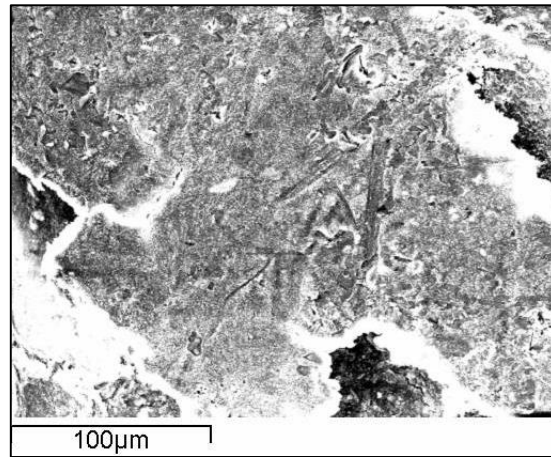
Στις εικόνες 4.17, 4.18 και 4.19 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS.



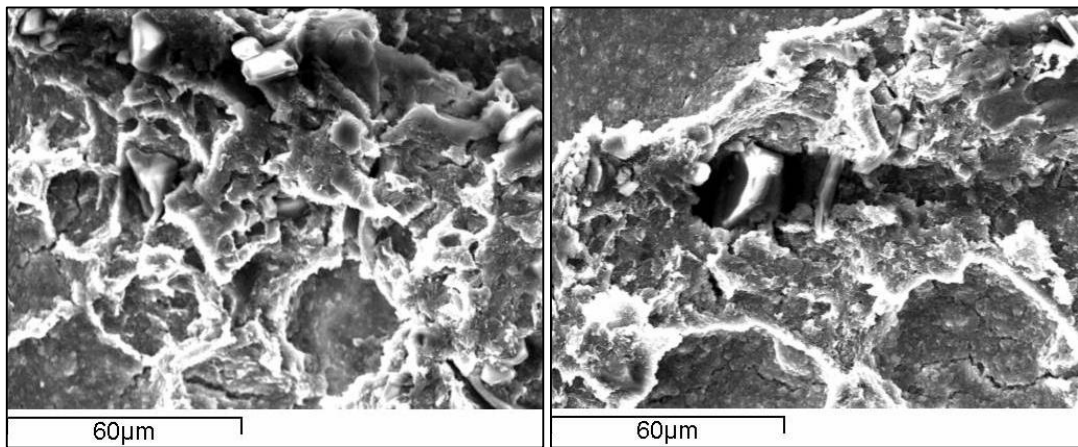
Εικόνα 4.17: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας

Στην εικόνα αυτή είναι ορατή η κάλυψη του υλικού και ο εγκλωβισμός των ινών στο εσωτερικό του. Με στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του υλικού είναι ορατή η υπεροχή του Si που οφείλεται στη σύνθεση της υδρύαλου (K_2O_3Si). Η απουσία Mg, ενώ υπάρχει στην ποιοτική ανάλυση FT-IR, οφείλεται στην υδρύαλο που αποτρέπει την είσοδο της δέσμης ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου σε βαθύτερο επίπεδο.

Σε ένα σημείο του δείγματος αποτυπώθηκε ένα χρυσότυλο, αλλά ακόμη και αυτή ήταν καλυμμένη με υδρύαλο, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.18 που ακολουθεί.



Εικόνα 4.18: Φωτογραφική απεικόνιση ίνας του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας



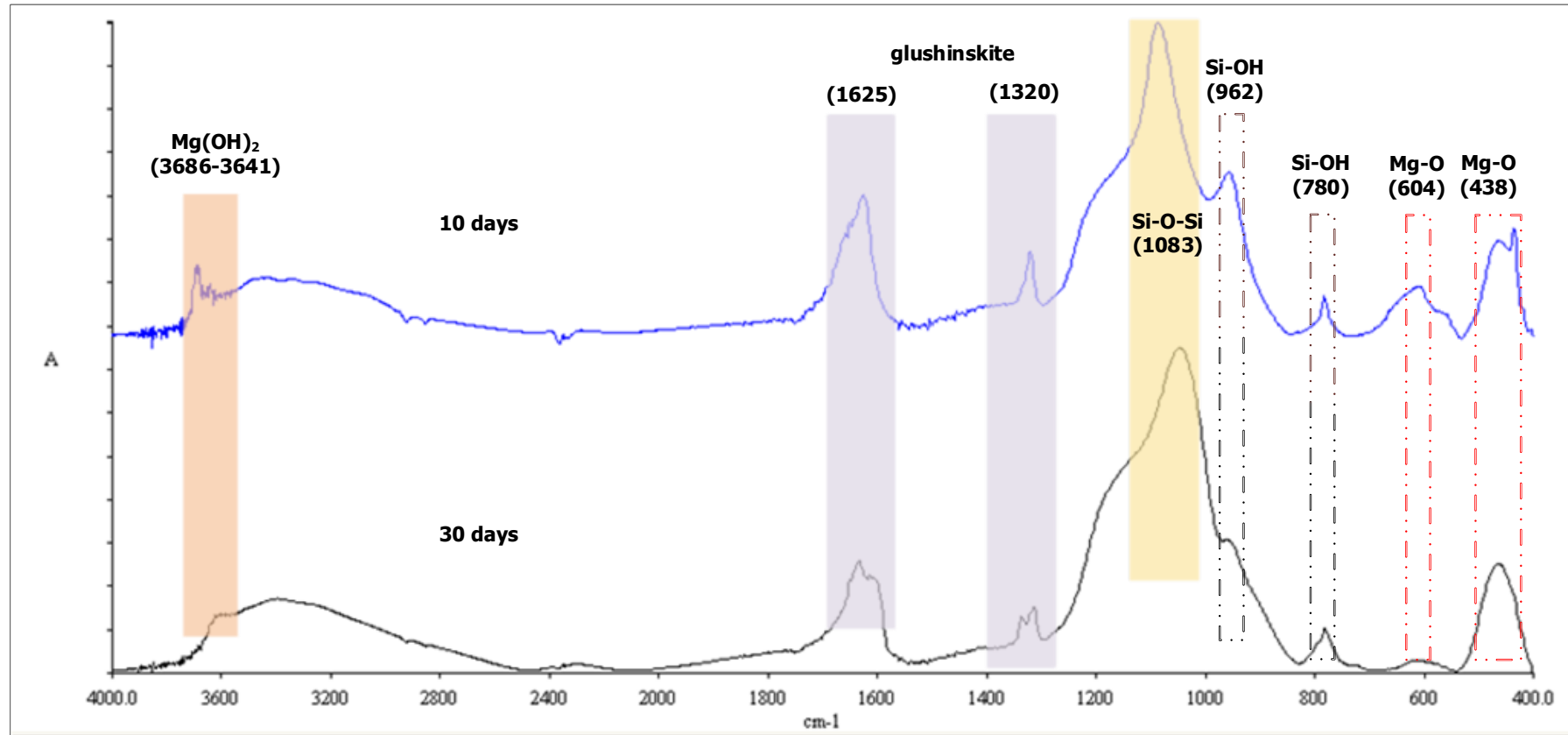
Εικόνα 4.19: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 4 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας

4.6 Πείραμα 5 (5_ChrysOx.AcIdWG)

Το πείραμα 5 αποτελείται από διάλυμα οξαλικού οξέος, καθαρής υδρύαλου και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου, με τις αναλογίες σύνθεσης που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε ως βελτιστοποίηση του πειράματος 4, βάσει των προηγούμενων αποτελεσμάτων. Εφόσον είναι ήδη γνωστή η επιτυχημένη αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου, υπό την επίδραση οξαλικού οξέος, και η κάλυψη των ινών του αμιάντου από την υδρύαλο, έγινε σύνθεση διαλύματος των δύο αυτών υλικών, θεωρώντας ότι ο συνδυασμός τους θα επιφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση FT-IR ανά τρεις ημέρες προκειμένου να καταγραφούν οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται κατά την εξέλιξη της επεξεργασίας. Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα 4.10, στο οποίο επισημαίνονται οι κορυφές ενδιαφέροντος.

4.6.1 Ποιοτικός χαρακτηρισμός FT-IR



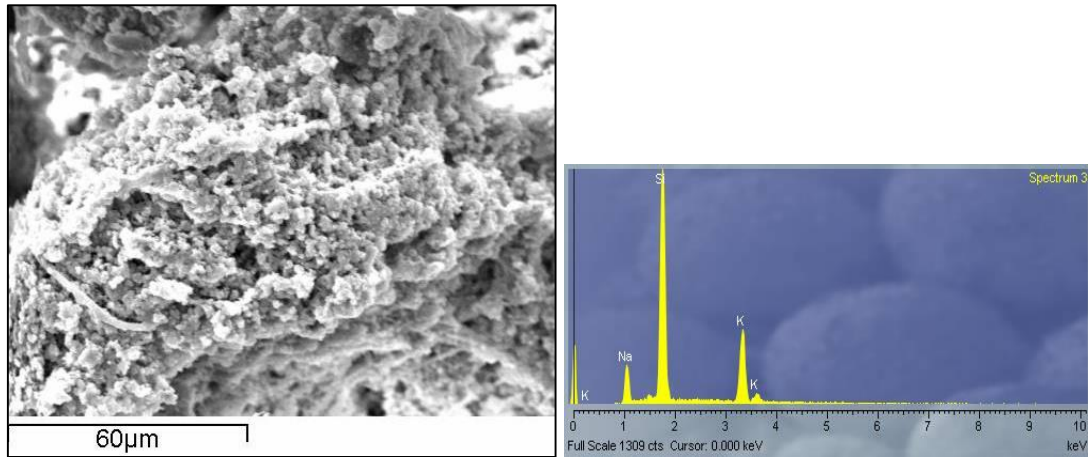
Διάγραμμα 4.10: Υπέρυθρα Φάσματα IR του Πειράματος 5, μετά από : α) 1^η ημέρα, β) 10^η ημέρα, γ) 30^η ημέρα

Στο διάγραμμα 4.10 που προέκυψε, το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης εστιάζεται στις φασματικές κορυφές 3686, 3641, 1625, 1320, 1083, 962, 780, 612 και 438 cm^{-1} . Αναλυτικά λοιπόν, για τις κορυφές αυτές επισημαίνονται τα ακόλουθα:

- **Κορυφές 3686, 3641, 612, 438 cm^{-1}** : Η ένταση της κορυφής 3686 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 438 cm^{-1} στα Mg-O. Παρατηρείται σημαντική μείωση των κορυφών αυτών από την 10^η μέρα. Την 30^η ημέρα οι κορυφές δεν είναι ορατές.
- **Κορυφές 1625, 1320 cm^{-1}** : Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Το οξαλικό μαγνήσιο είναι βιοϋλικό. Παράγεται από την 6^η ημέρα, και όσο εξελίσσεται η πειραματική διαδικασία, αυξάνεται η παραγωγή του.
- **Κορυφή 1083 cm^{-1}** : Ενισχύεται από την 1^η κιόλας μέρα η κορυφή που αντιστοιχεί στο φάσμα των δεσμών Si-O-Si και αυξάνεται με την πάροδο των ημερών, φτάνοντας στο μέγιστο επίπεδο την 19^η μέρα. Από εκεί και ύστερα επέρχεται σταθερότητα.
- **Κορυφές 962, 780 cm^{-1}** : Οι κορυφές 962 και 780 cm^{-1} αντίστοιχα, εκφράζουν το δεσμό Si-O-Mg αλλά και το δεσμό Si-OH. Από την 10^η ημέρα οι κορυφές αυτές αρχίζουν να μειώνονται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδρόλυση έχει ολοκληρωθεί, καθώς και ότι οι δεσμοί Si-O-Mg αρχίζουν και διασπώνται.

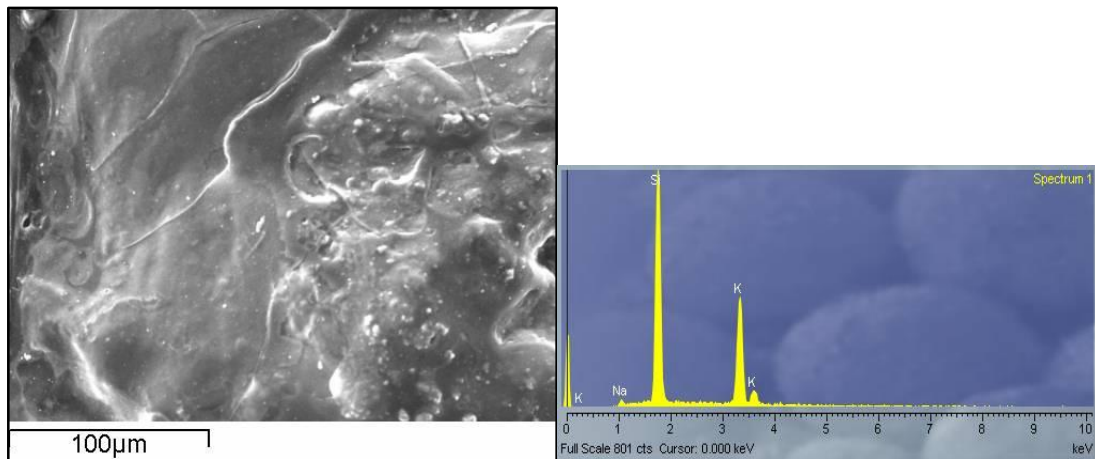
4.6.2 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στις εικόνες 4.20, 4.21, 4.22 και 4.23 που ακολουθούν και λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρουσιάζεται η μορφή του υλικού μετά την επεξεργασία καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS.

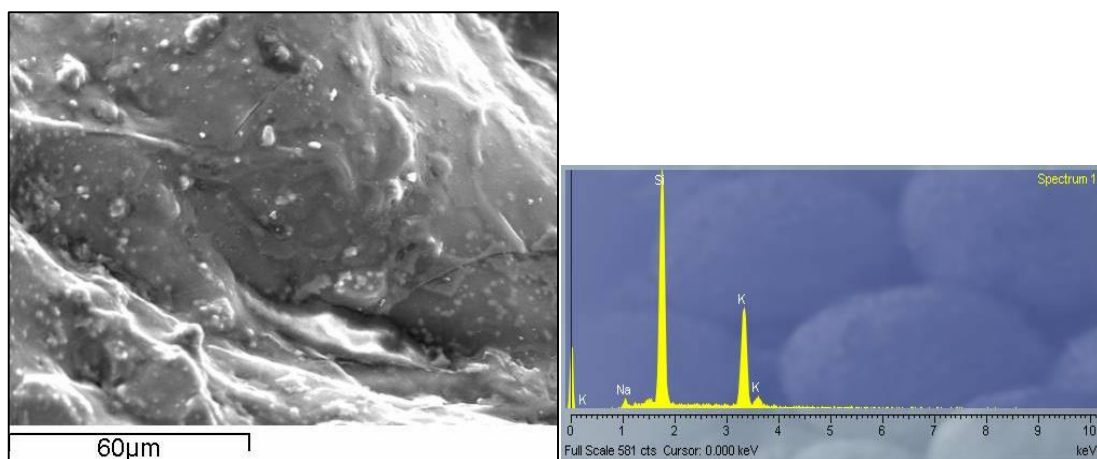


Εικόνα 4.20: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 5 μετά από 10 ημέρες επεξεργασίας

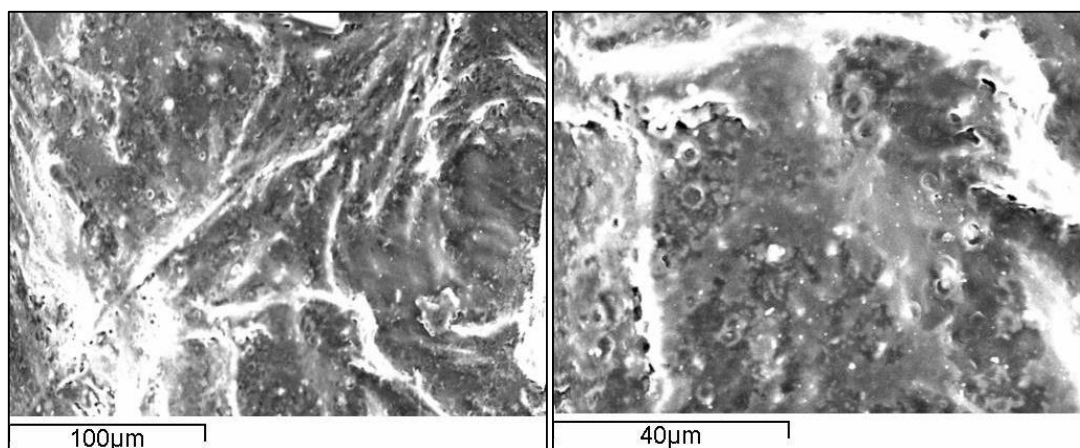
Οι στοιχειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα αφορούν το σύνολο της επιφάνειας του δείγματος. Είναι εμφανής από τα αποτελέσματα της ανάλυσης, η κάλυψη των ινών του χρυσοτίλη, καθώς το πυρίτιο υπερισχύει. Το μαγνήσιο δεν είναι δυνατό να ανιχνευθεί. Το pH του πειράματος ήταν ίσο με 11,15, όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στο και αφού διαφοροποιήθηκε η αρχική σύνθεση, ύστερα από 20 και 30 ημέρες επεξεργασίας. Για καθένα από τα δείγματα που μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, λήφθηκαν φωτογραφίες σε όλη την επιφάνειά τους. Οι πιο αντιπροσωπευτικές παρατίθενται στις εικόνες 4.21, 4.22, 4.23.



Εικόνα 4.21: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 5 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.22: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση Πειράματος 5 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση

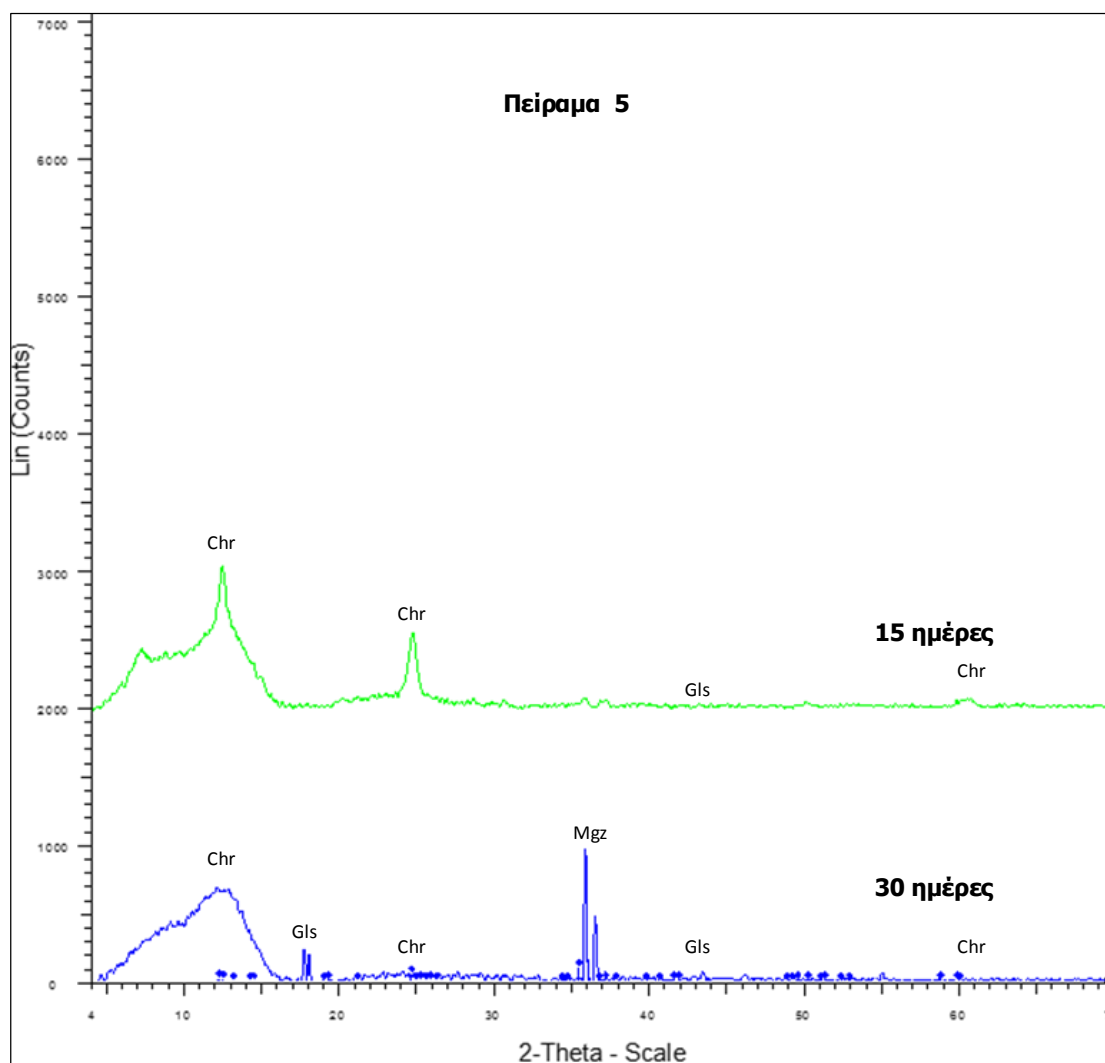


Εικόνα 4.23: Φωτογραφική απεικόνιση του Πειράματος 5 μετά από 30 ημέρες επεξεργασίας

Με την πάροδο των ημερών το υλικό υαλοποιείται και επιτυγχάνεται η κάλυψή του λόγω της επίδρασης της καθαρής υδρύαλου. Το υλικό έχει αμορφοποιηθεί και δεν είναι πλέον ορατές οι ίνες του.

4.6.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Στο διάγραμμα 4.11 για χρονική διάρκεια 15 και 30 μέρες επεξεργασίας, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.11: Διάγραμμα XRD Πειράματος 5

Στο διάγραμμα 4.11 διακρίνονται οι βασικές κορυφές του χρυσοτίλη που βρίσκονται σε γωνία περίπου 12,5° και 24,5°, αντίστοιχα. Παρατηρείται πλήρης εξομάλυνση της κορυφής των 24,5°. Η κορυφή 12,5° έχει μετατραπεί σε αμβλεία γωνία, μικρότερη της αντίστοιχης της 15^{ης} ημέρας. Επιπλέον, μετά από 30 ημέρες επεξεργασίας, εμφανίζεται το ορυκτό Minguzzite $[K_3Fe^{3+}(CO_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$. Η εμφάνισή του οφείλεται σε αντίδραση που πραγματοποιήθηκε μεταξύ της καθαρής υδρύαλου και του σιδήρου που υπάρχει στο χρυσοτιλικό αμίαντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας.

Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν στο Πείραμα 5 οδήγησαν στην επιτυχή αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη, όπως αποδεικνύεται εξάλλου τόσο από την ποιοτική ανάλυση FT-IR, όσο και την ορυκτολογική ανάλυση XRD. Παράλληλα έχει επιτευχθεί πλήρης κάλυψη του υλικού με υδρύαλο αποτρέποντας έτσι την διαφυγή των ινών.

4.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η παρούσα διπλωματική διατριβή είχε ως στόχο την αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου μέσω διεργασιών πυριτοποίησης. Σε προηγούμενες μελέτες, όπως ήδη έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2, κύριο στόχο αποτελούσε η αδρανοποίηση και εξυγίανση του υλικού τόσο με θερμικές όσο και με φυσικές και χημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτοί, χαρακτηρίζονται αφενός από υψηλό κόστος επεξεργασίας και αφετέρου δεν ενδείκνυνται για *in situ* εφαρμογή. Για το λόγο αυτό κύριος στόχος ήταν αρχικά η δέσμευση των ινών και έπειτα η αδρανοποίηση του χρυσοτίλη συνοδευόμενη από μια πιθανή εφαρμογή στο πεδίο.

Ενδιαφέρουσα είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων του διαλύματος οξαλικού οξέος και TEOS (Πείραμα 1) με του διαλύματος TEOS και οξαλικού οξέος (Πειράματα 2). Στην περίπτωση του Πειράματος 1, το οξαλικό μαγνήσιο σχηματίζεται πιο γρήγορα και σε πιο μεγάλη ποσότητα σε σχέση με το οξαλικό μαγνήσιο του πειράματος 2. Η διαφορά μεταξύ των δύο πειραμάτων έγκειται στη σειρά με την οποία αναμίχθηκαν τα υλικά. Στην περίπτωση του Πειράματος 2, αναμίχθηκε ο αμιάντος με το TEOS και έπειτα από 5 ημέρες, προστέθηκε το οξαλικό οξύ (pH=2.65) ενώ στην περίπτωση του Πειράματος 1, αναμίχθηκε πρώτα ο αμιάντος με το οξαλικό οξύ και στην συνέχεια προστέθηκε το TEOS (pH=0). Προκύπτει λοιπόν ξεκάθαρα, ότι το οξαλικό οξύ είναι σε θέση μόνο του να αδρανοποιεί τις ίνες και να μετατρέπει το Mg-OH σε οξαλικό μαγνήσιο, επειδή δημιουργεί και σύμπλοκο. Αντιθέτως, το TEOS χρειάζεται κάποιο καταλύτη προκειμένου να ενεργοποιηθεί. Το ρόλο του καταλύτη στην προκειμένη περίπτωση κατέχει το οξαλικό οξύ. Η διαφοροποίηση των πειραμάτων αυτών, από τα αντίστοιχα πειράματα με d.H₂O και οξαλικό οξύ, οφείλεται στις διεργασίες πυριτοποίησης που επέρχονται με την προσθήκη του TEOS. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD για το Πείραμα 2, απέδειξαν μάλιστα την πλήρη αμορφοποίηση του χρυσοτίλη και τη μετατροπή του σε άμορφο πυριτικό ορυκτό.

Η ανάμιξη οξαλικού οξέος με SurfaPore FX (Πείραμα 3), οδήγησε σε εξαιρετικά αποτελέσματα αναφορικά με την αδρανοποίηση των αμιαντούχων ινών και την πυριτοποίησή τους. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντικατάσταση του SurfaPore Fx με την ακόμη πιο οικονομική καθαρή υδρύαλο. Το διάλυμα καθαρής υδρύαλου (Πείραμα 4), επέφερε μεν κάλυψη των ινών, όχι όμως τη διαλυτοποίησή τους. Σε διάλυμα

ανάμιξης καθαρής υδρυάλου με οξαλικό οξύ (Πείραμα 5), τα αποτελέσματα ήταν όμοια με αυτά του Πειράματος 3, αλλά με χαμηλότερο κόστος.

Μια πρώτη λοιπόν αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την επεξεργασία με τις ανάλογες συνθέσεις των Πειραμάτων 2 και 5 οδηγεί σε άκρως ενδιαφέρουσες συνθήκες αδρανοποίησης και πυριτοποίησης των ινών. Η σύνθεση των διαλυμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε σε περαιτέρω πειράματα επεξεργασίας αμιαντοτσιμέντου ΕΛΛΕΝΙΤ (Β' Μέρος).

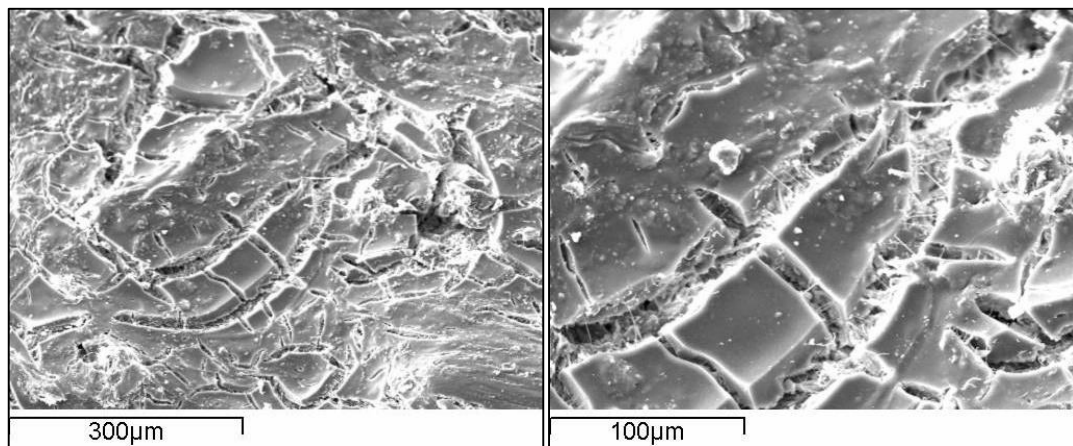
Β' Μέρος: Επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου

Στο Β' Μέρος συγκεντρώνονται όλα τα στοιχεία που αφορούν τον χαρακτηρισμό των αμιαντοτσιμέντων ΕΛΛΕΝΙΤ μετά την επεξεργασία. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και εκτιμάται η δυνατότητα εφαρμογής των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στο πεδίο.

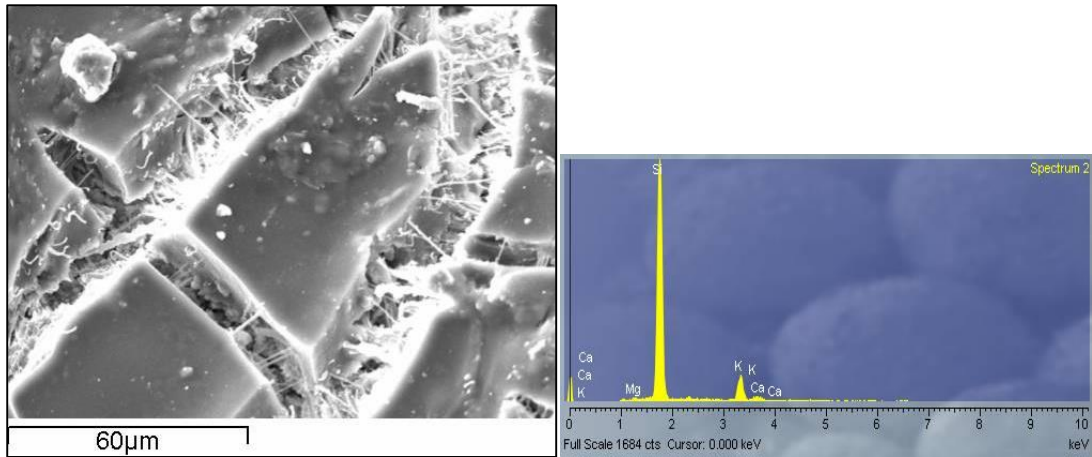
Τα διαλύματα που επέφεραν βέλτιστα αποτελέσματα για κάλυψη και παράλληλα εξυγίανση των ινών του αμιάντου, θεωρήθηκαν τα καταλληλότερα για την επάλειψη του αμιαντοτσιμέντου. Εφαρμόστηκαν στο αμιαντοτσιμέντο με τη μέθοδο και τη σύνθεση που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3. Το κάθε δείγμα μετά την ξήρανση τεμαχίστηκε και αναλύθηκε τόσο η εξωτερική του επιφάνεια, όσο και στο εσωτερικό του υλικού. Ο τρόπος αυτός οδηγεί στη διαπίστωση του κατά πόσο η επεξεργασία έλαβε χώρα μόνο επιφανειακά ή στο σύνολο του αμιαντοτσιμέντου.

4.8 Πείραμα 6: Εφαρμογή οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύνου.**4.8.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).**

Στην εικόνα 4.24 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



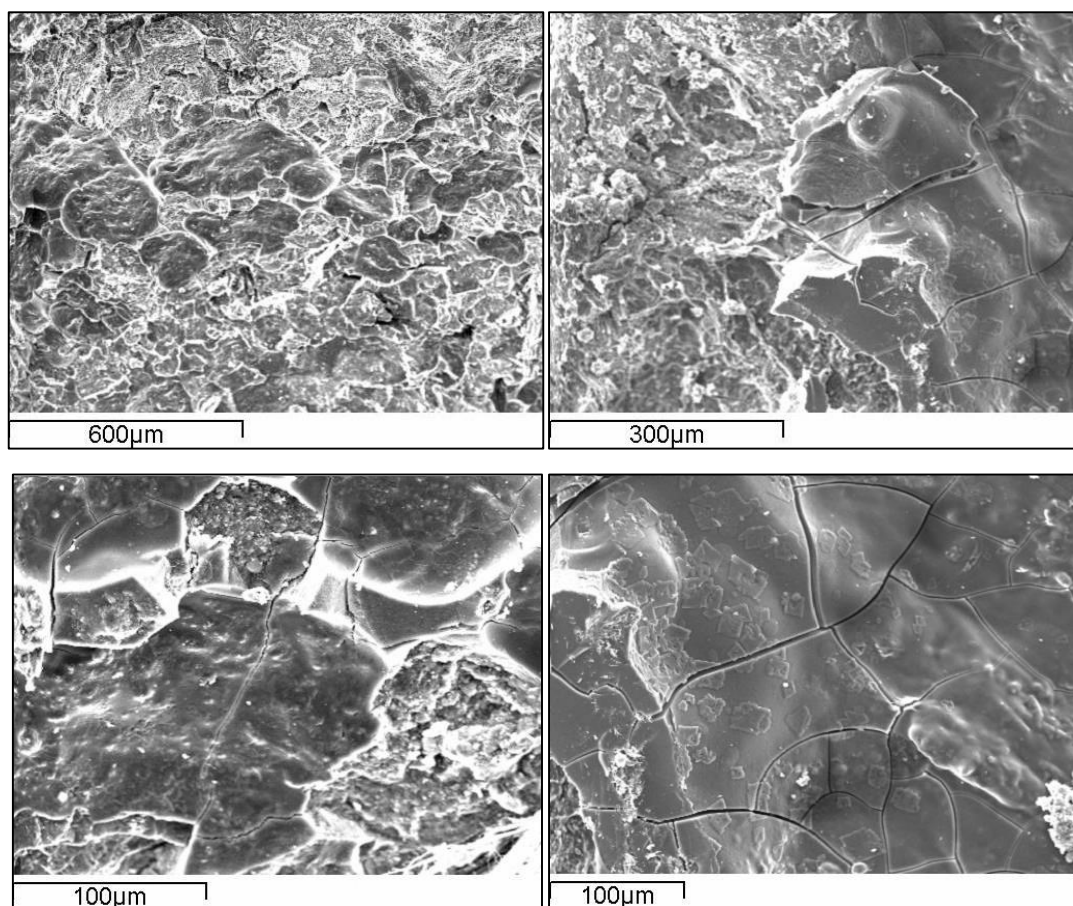
Εικόνα 4.24: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



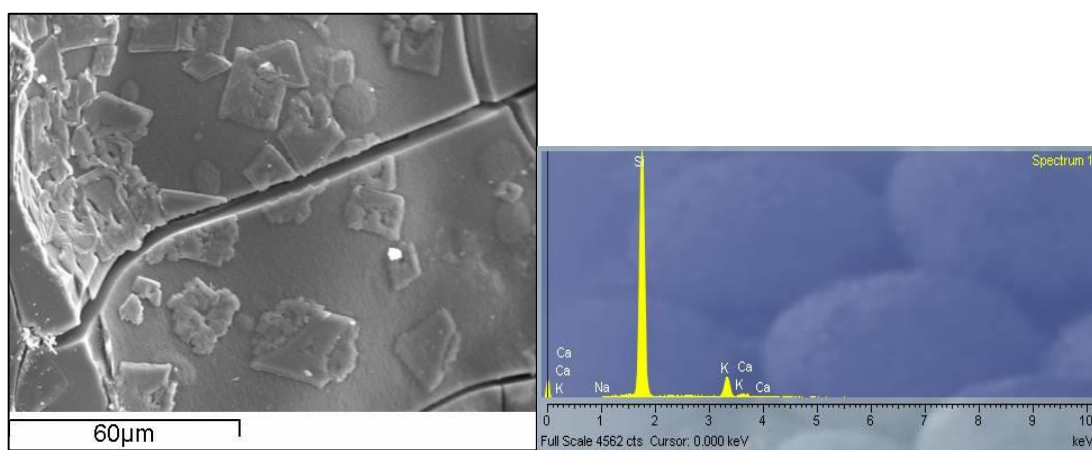
Εικόνα 4.25: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Είναι εμφανής η εικόνα υαλοποίησης του αμιαντοτσιμέντου στην επιφάνειά του. Η εικόνα 4.25 έχει μεγεθυνθεί και αναλυθεί στα σημεία στα οποία παρουσιάζονται ρωγμές. Οι ρωγμές αυτές δημιουργούνται κατά την εξάτμιση του διαλύτη λόγω της διαφοράς της πίεσης στους πόρους του αμιαντοτσιμέντου (Brus et al., 1994; Scherer et al. 1997; Mosquera et al., 2003). Συνοδεύεται από τη στοιχειακή ανάλυση για να διαπιστωθεί η χημική σύσταση των ρωγμών του υλικού. Τα αποτελέσματα είναι θετικά, καθώς ακόμη και εκεί όπου θα μπορούσαν να παρουσιάζονται ίνες, κυριαρχεί το πυρίτιο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι εικόνες 4.26 και 4.27 που απεικονίζουν την εσωτερική πλευρά του αμιαντοτσιμέντου.



Εικόνα 4.26: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.27: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

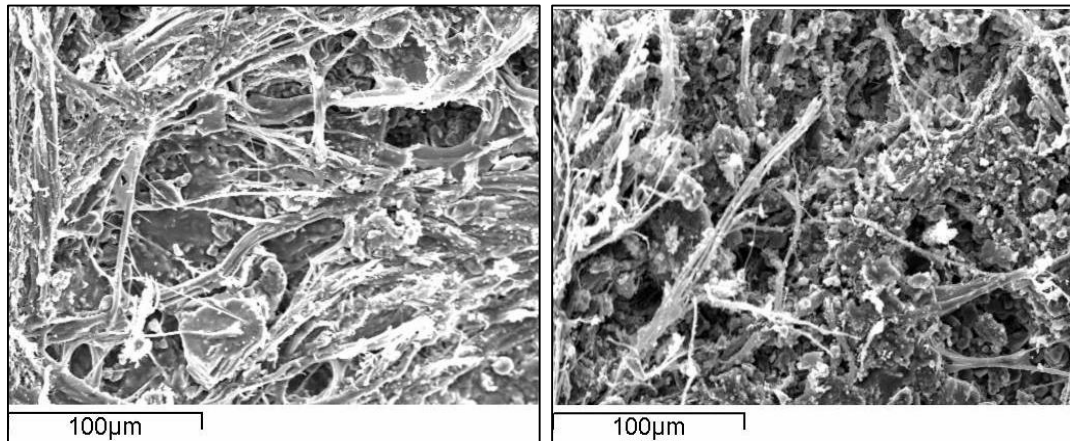
Στις εικόνες 4.26 του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου, η υαλοποίηση είναι ακόμη πιο έντονη. Αυτό οφείλεται στο πορώδες της επιφάνειας του υλικού. Το υψηλό πορώδες της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου έχει ως αποτέλεσμα την διείσδυση και

διάχυση του ρευστού στο εσωτερικό του. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η δέσμευση των ινών στο εσωτερικό και αποτροπή της διαφυγής τους στον αέρα.

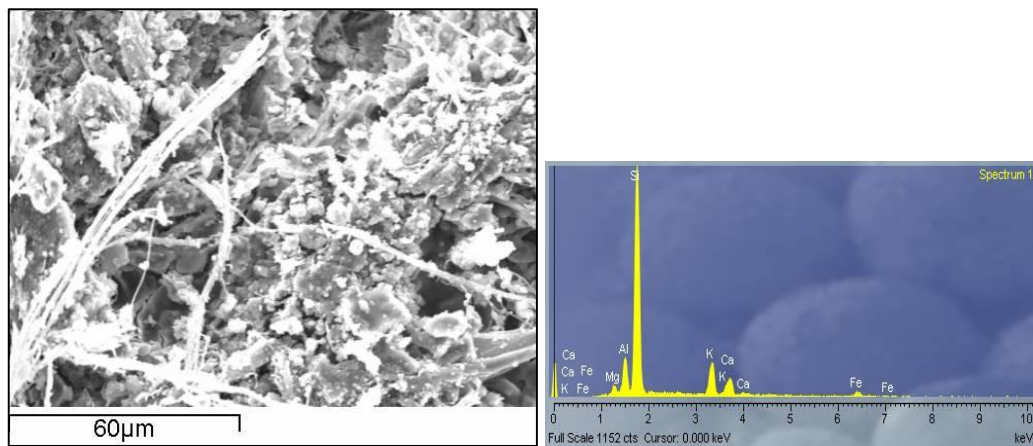
4.9 Πείραμα 7: Εφαρμογή καθαρής υδρύνου και οξαλικού οξέος.

4.9.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Παρουσιάζονται στις εικόνες 4.28 μέχρι 4.31 οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS.

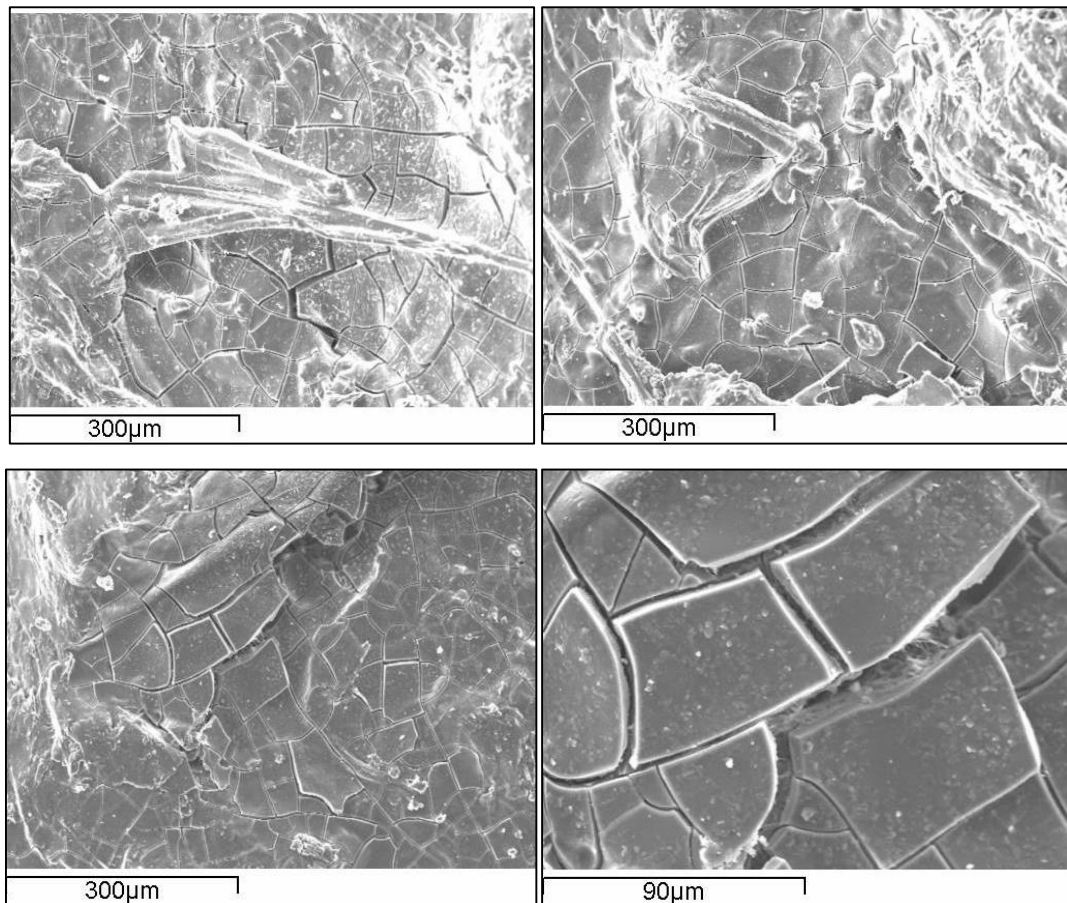


Εικόνα 4.28: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.29: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Παρόλο που η επιφάνεια του δείγματος διατηρεί την ινώδη μορφή, οι ίνες είναι επικαλυμμένες με στρώμα υδρύνου και τείνουν να αμορφοποιηθούν.



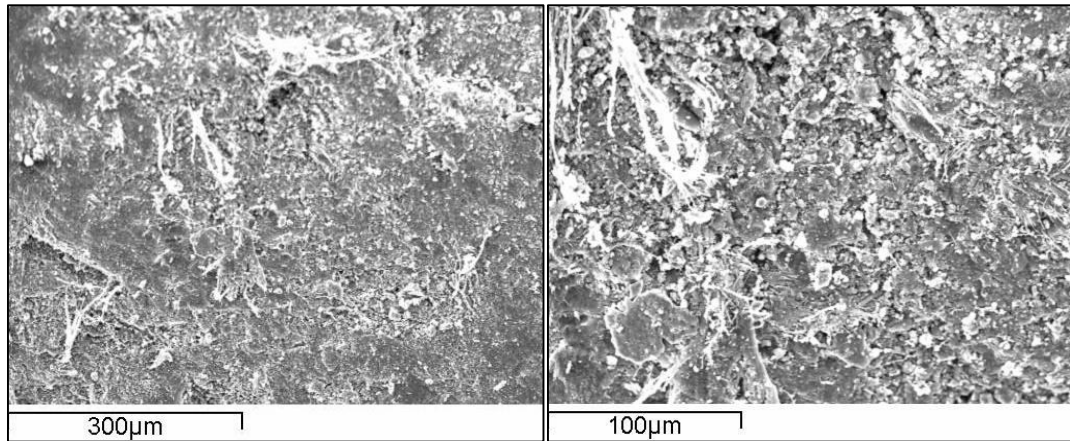
Εικόνα 4.30: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, έτσι και σε αυτό που άλλαξε η σειρά εφαρμογής των αντιδραστηρίων, το εσωτερικό του αμιαντοτσιμέντου έχει αμορφοποιηθεί, σε υαλική δομή. Θεωρείται πως και σε αυτό το πείραμα, το υψηλό πορώδες του υλικού ευθύνεται για τα ληφθέντα αποτελέσματα. Οι ίνες δεν είναι ορατές, το υλικό φαίνεται να έχει καλυφθεί πλήρως, και παρόλες τις ρωγμές δεν έχει πραγματοποιηθεί διαφυγή των ινών.

4.10 Πείραμα 8: Εφαρμογή καθαρής υδρυάλου και οξαλικού οξέος εναλλάξ.

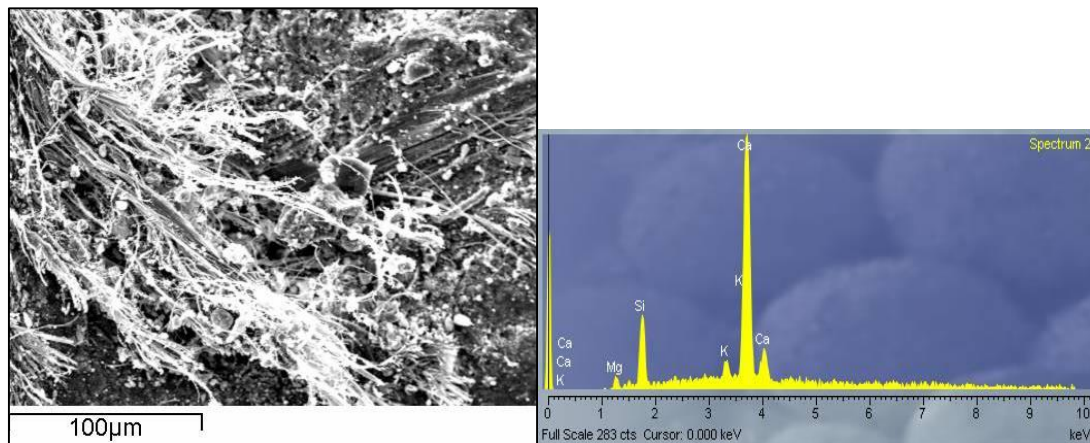
4.10.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Παρουσιάζονται στις εικόνες 4.35 έως 4.36 οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .

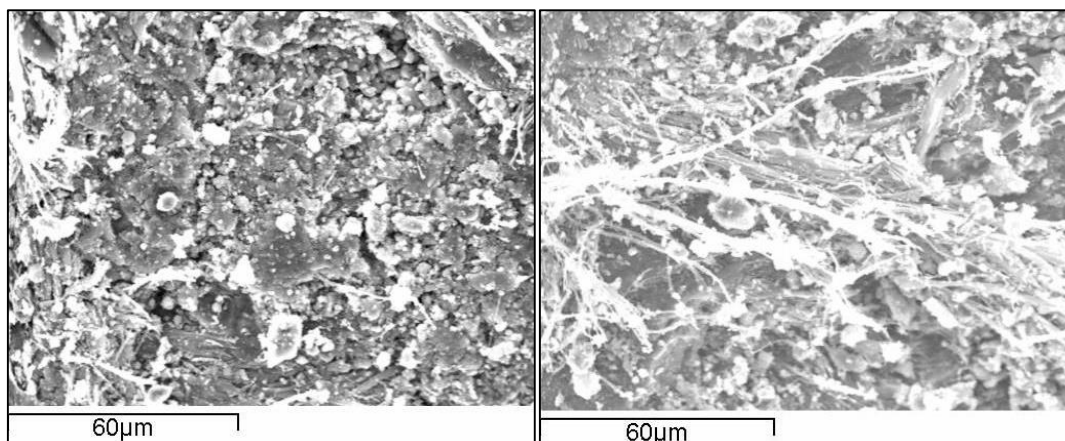


Εικόνα 4.31: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Στην απεικόνιση αυτή (εικόνα 4.31) είναι ορατή η αμορφοποίηση του υλικού σε μεγάλη έκταση του δείγματος, αλλά όχι πλήρης. Η ινώδης μορφή παραμένει. Στην ακόλουθη ανάλυση EDS που έγινε σε όλη την επιφάνεια, κυριαρχεί ο Ca του τσιμέντου καθώς και το Si. Υπάρχει όμως ακόμη Mg που δηλώνει πως η εξωτερική στιβάδα των ινών δεν έχει διαλυτοποιηθεί πλήρως, παρά την κάλυψή τους.

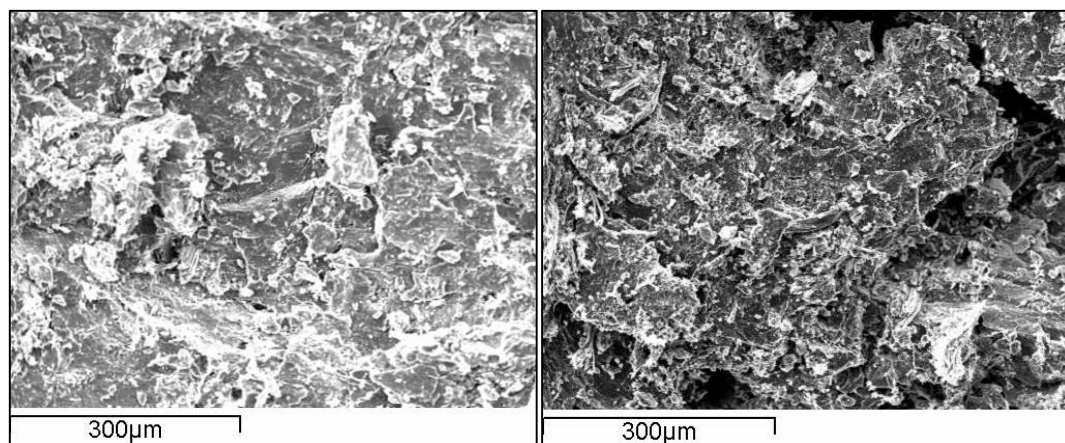


Εικόνα 4.32: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

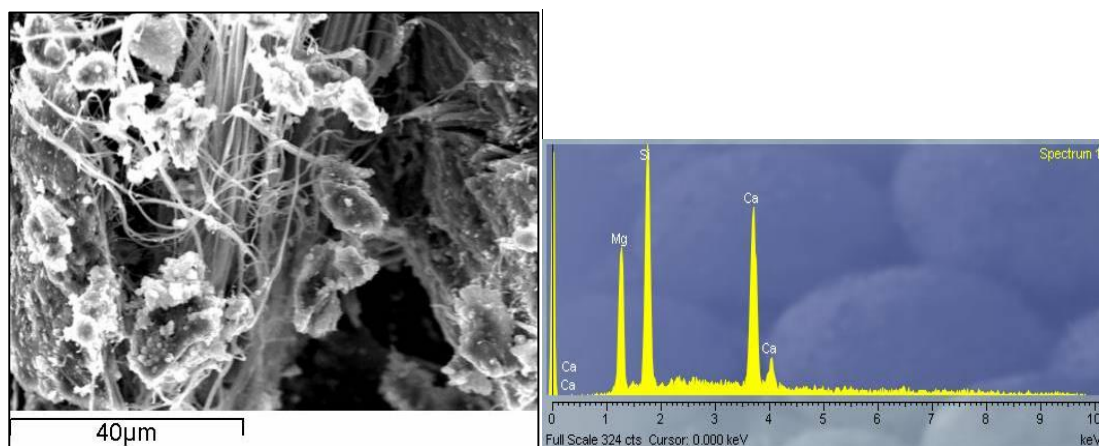


Εικόνα 4.33: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση

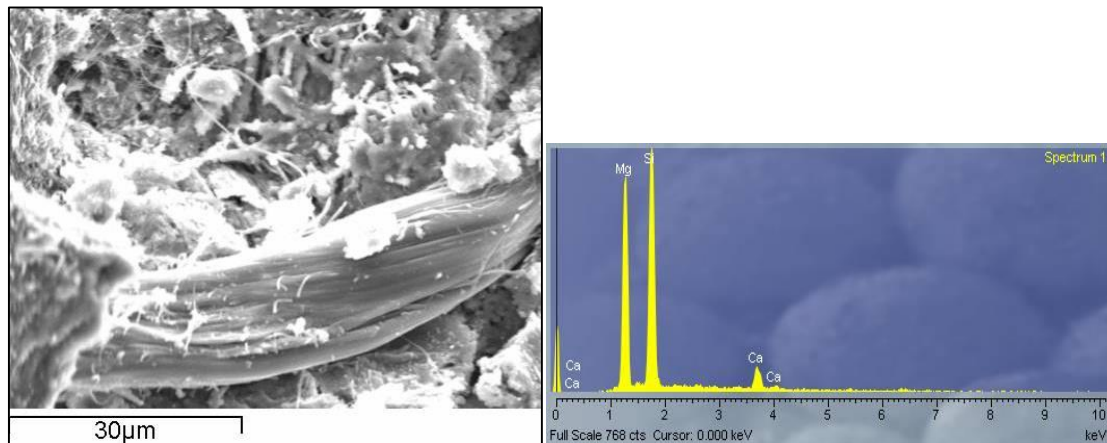
Και σε μικρότερη κλίμακα, όπως στην εικόνα 4.33 άνωθεν, κυριαρχεί το αμορφοποιημένο υλικό έναντι των ινών.



Εικόνα 4.34: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.35: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση



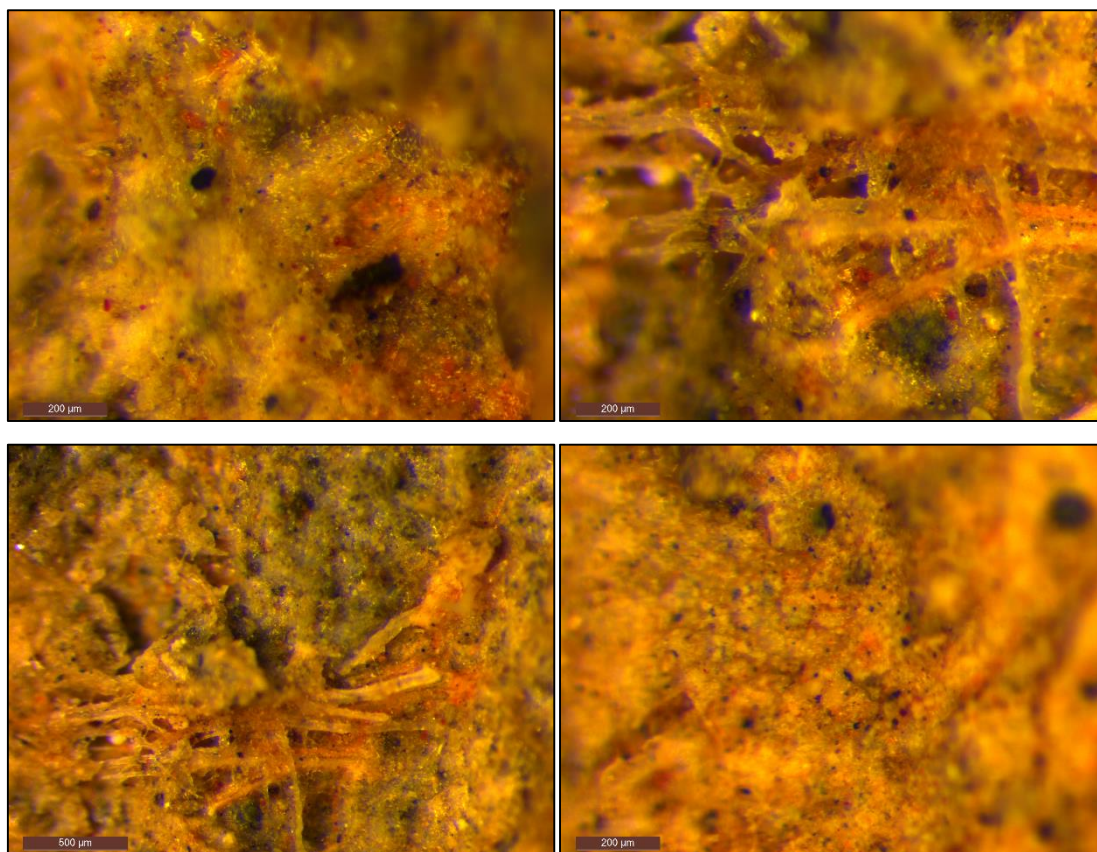
Εικόνα 4.36: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας σε μεγάλη μεγέθυνση

Στο πείραμα αυτό, η εφαρμογή των αντιδραστηρίων έγινε εναλλάξ, ενώ στα δύο προηγούμενα εφαρμοζόταν το κάθε αντιδραστήριο μέχρι να επέλθει κορεσμός και στη συνέχεια το επόμενο. Η εναλλάξ εφαρμογή δεν επέφερε τα βέλτιστα αποτελέσματα συγκριτικά με αυτά της επιμέρους εφαρμογής των αντιδραστηρίων με πινέλο. Στο δείγμα αυτό η υαλοποίηση δεν έλαβε χώρα σε ικανοποιητικό βαθμό. Οι ίνες είναι ορατές και η παρουσία Mg στη στοιχειακή ανάλυση υποδεικνύει την μη διαλυτοποίηση της εξωτερικής στιβάδας βρουσίτη.

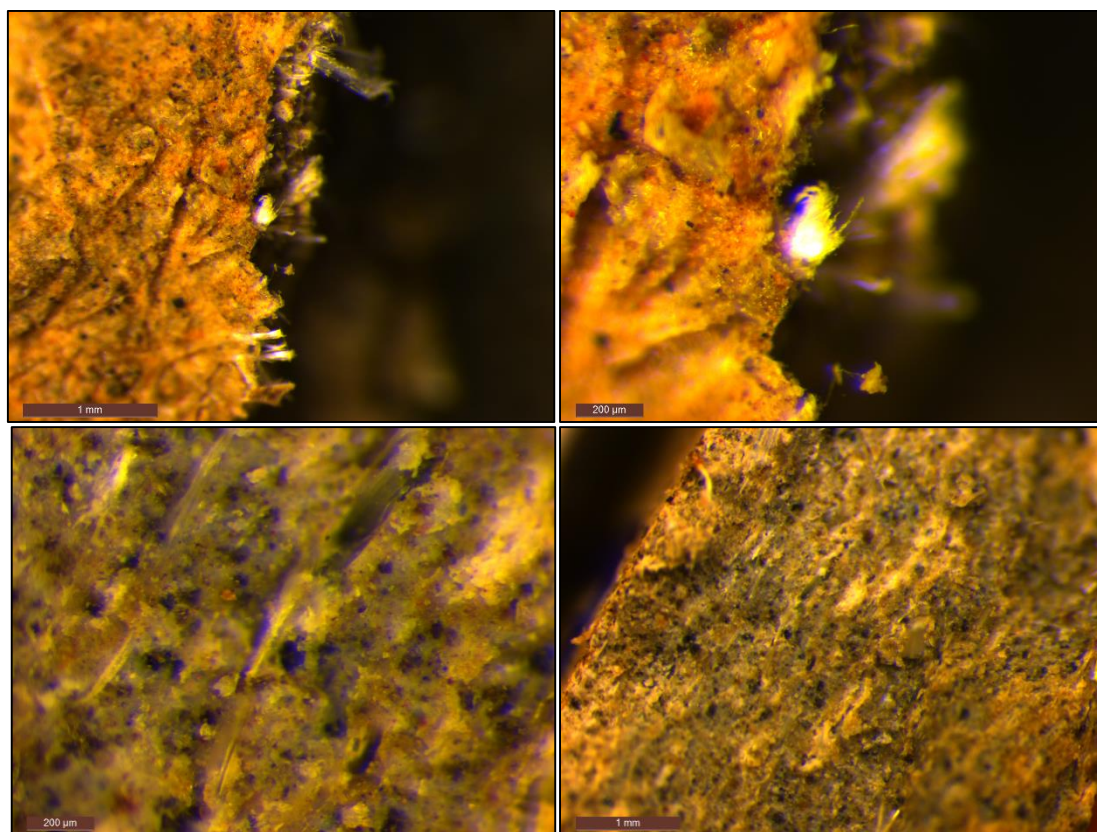
4.11 Πείραμα 9: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο, SurfaPore FX.

4.11.1 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες 4.37 και 4.38 που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 15 ημερών. Στις απεικονίσεις είναι ορατό το υλικό μεγεθυμένο για να διαπιστωθούν οι διαφοροποιήσεις από την αρχική του, ανεπεξέργαστη μορφή. Στις εικόνες 4.37 απεικονίζεται η επιφάνεια του αμιαντοτσιμέντου ως επί το πλείστον αμορφοποιημένη. Στις εικόνες 4.38 απεικονίζεται το εσωτερικό του αμιαντοτσιμέντου και οι ακμές του, στις οποίες εμφανίζονται κάποιες ίνες χρυσοτίλη.



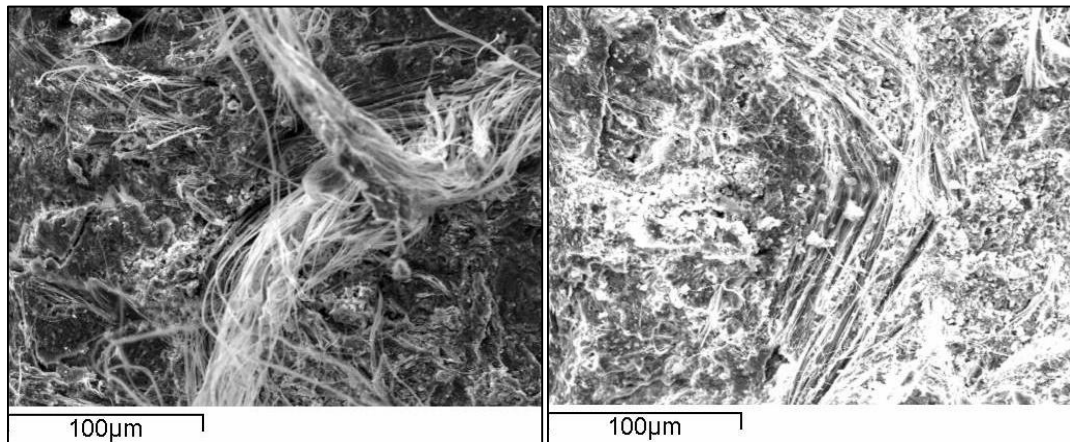
Εικόνα 4.37: Επιφάνεια αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών



Εικόνα 4.38: Εσωτερικό αμιαντοσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών

4.11.2 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στην εικόνα 4.39 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



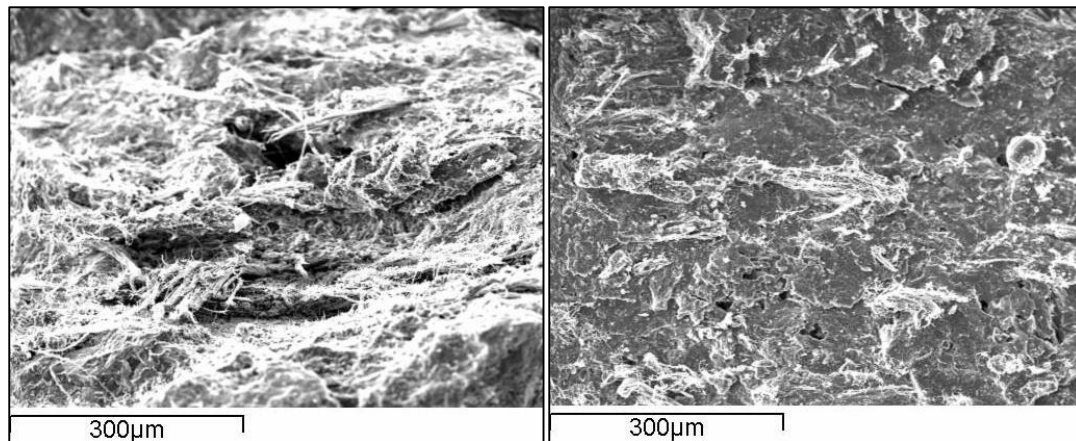
Εικόνα 4.39: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 9 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για την εφαρμογή SurfaPore FX με πινέλο, τα αποτελέσματα παρόλο που δεν είναι ιδανικά, είναι ενθαρυντικά για δοκιμή εφαρμογής στο αμιαντοτσιμέντο και καθαρής υδρυάλου. Αρχικά επιλέχθηκε η εφαρμογή του SurfaPore FX ως αντιδραστήριο, καθώς αποτελεί προϊόν που παράχθηκε στο εργαστήριο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, του Πολυτεχνείου Κρήτης και ήταν άμεση η δυνατότητα προμήθευσής του. Τα ενθαρυντικά αποτελέσματα οδήγησαν στην δοκιμή της καθαρής υδρυάλου στο αμιαντοτσιμέντο, που αποτελεί ακόμη φτηνότερη επιλογή.

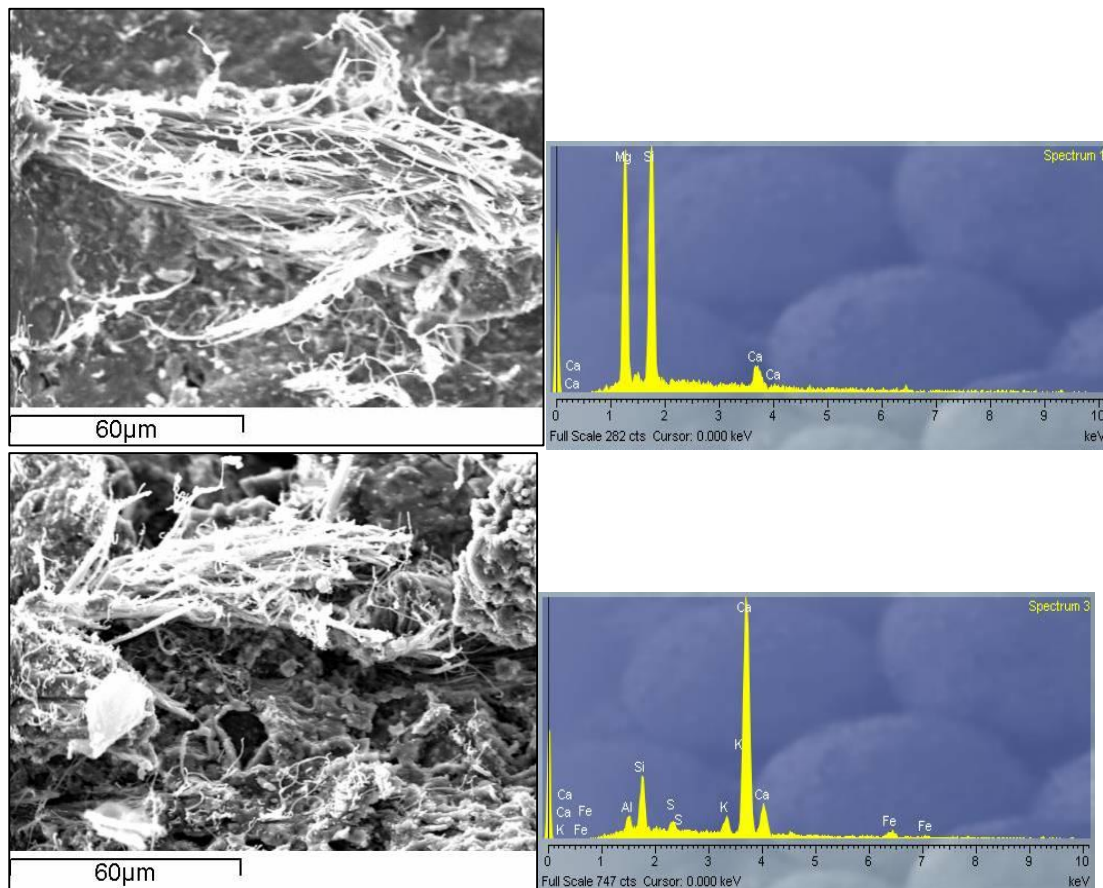
4.12 Πείραμα 10: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο, καθαρής υδρυάλου.

4.12.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στις εικόνες 4.40 και 4.41 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .

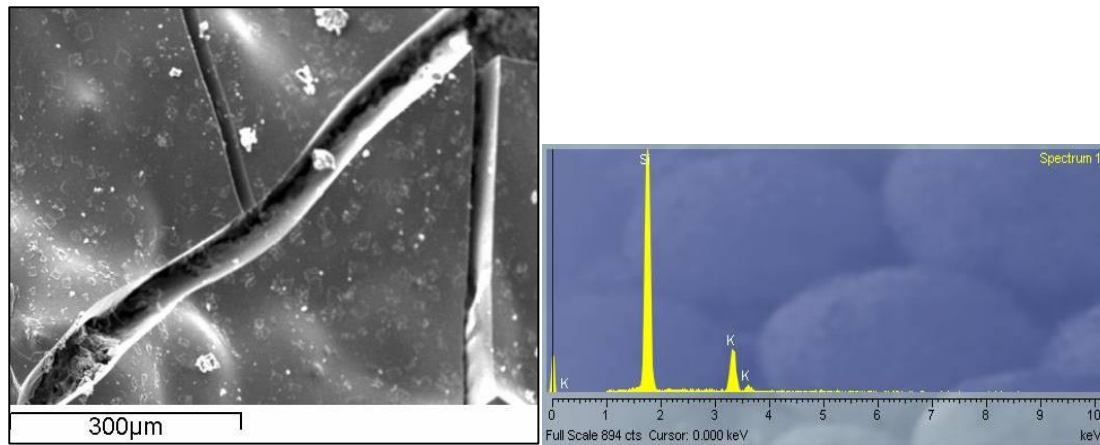


Εικόνα 4.40: Φωτογραφική απεικόνιση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.41: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού, η απεικόνιση σε μικρή κλίμακα δείχνει ότι το υλικό έχει αρχίσει να αμορφοποιείται, αλλά όσο η κλίμακα αυξάνεται, τόσο πιο εμφανείς είναι οι αμιαντούχες ίνες. Η στοιχειακή ανάλυση πιστοποιεί την ύπαρξη Mg, στην εξωτερική στοιβάδα της ίνας.



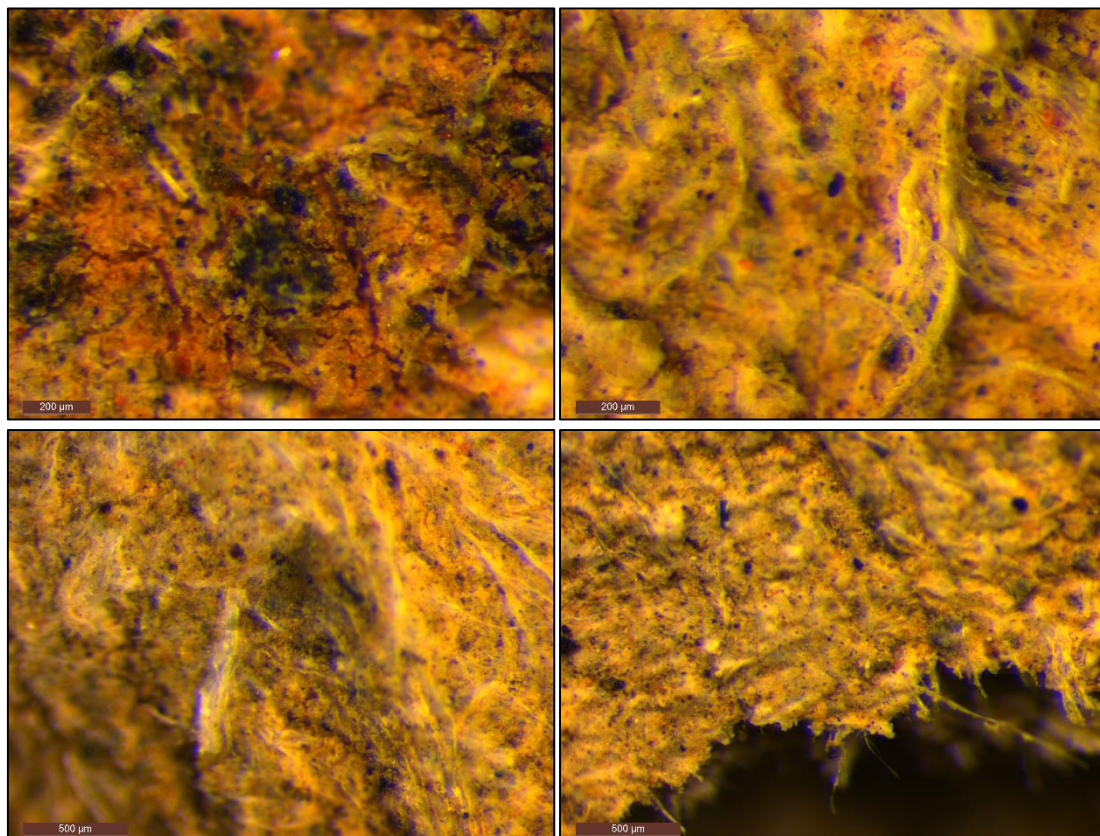
Εικόνα 4.42: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Στο εσωτερικό του αμιαντοτσιμέντου και σε αυτό το πείραμα έχει πραγματοποιηθεί κάλυψη των ινών.

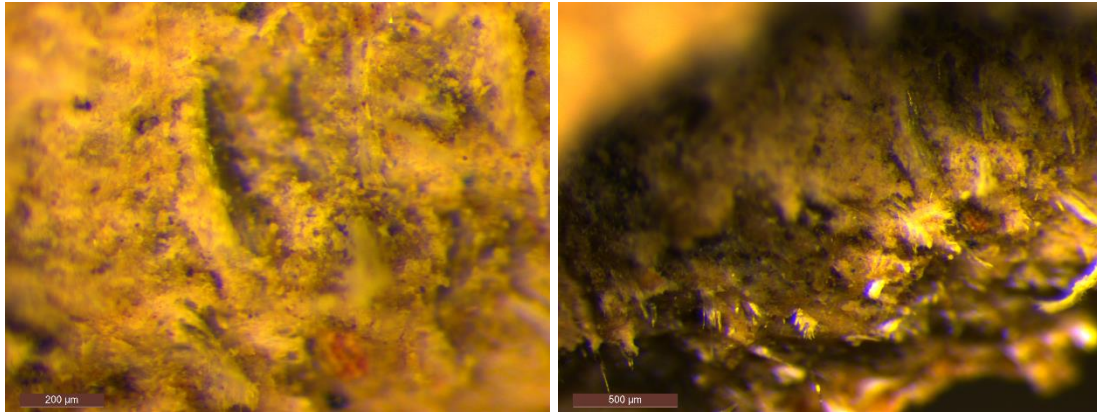
4.13 Πείραμα 11: Εφαρμογή σε αμιαντοτσιμέντο διαλύματος οξαλικού οξέος και TEOS.

4.13.1 Στερεοσκόπιο

Στις εικόνες 4.43 και 4.44 που ακολουθούν έχει αποτυπωθεί με στερεοσκόπιο το δείγμα μετά την πάροδο 15 ημερών.



Εικόνα 4.43: Επιφάνεια αμιαντοτσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών

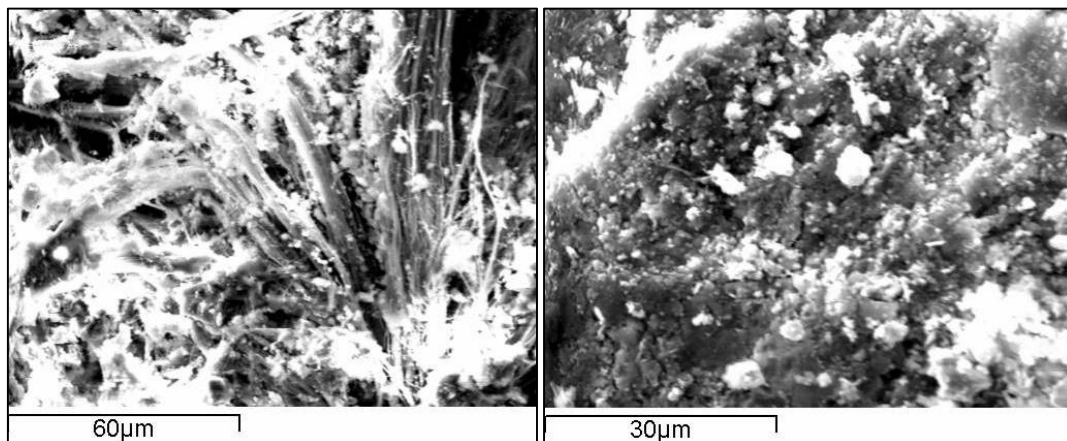


Εικόνα 4.44: Εσωτερικό αμιαντοτσιμέντου μετά από επεξεργασία 15 ημερών

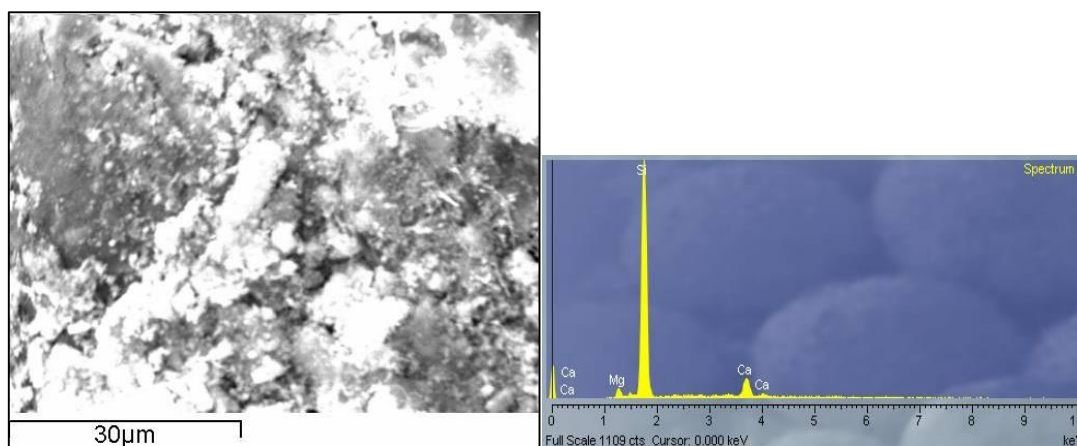
Με τις εικόνες που ελήφθησαν από το στερεοσκόπιο λαμβάνεται ως πληροφορία η έναρξη της αμορφοποίησης του αμιαντοτσιμέντου. Ελάχιστες ίνες είναι εμφανείς, μόνο στις ακμές των δειγμάτων. Η ένδειξη αυτή οδηγεί στην ανάγκη περαιτέρω ανάλυσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, προκειμένου να ληφθεί εικόνα του υλικού σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

4.13.2 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στις εικόνες 4.45 και 4.46 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



Εικόνα 4.45: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 11 μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας



Εικόνα 4.45: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 11 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας

Πράγματι, επαληθεύτηκε η υπόθεση περί αμορφοποίησης του υλικού, που έγινε από τις εικόνες του στερεοσκοπίου. Το αμιαντοτσιμέντο παρουσιάζει αμορφοποιημένη δομή και το Si υπερσχύει έντονα του μαγνησίου σύμφωνα με την ανάλυση EDS. Προκύπτει λοιπόν, ότι με αυτή τη διαδικασία και τη δεδομένη σύνθεση διαλύματος που εφαρμόστηκε στο αμιαντοτσιμέντο, επιτυγχάνεται τόσο η πυριτοποίηση όσο και η αποδόμηση των ινών του αμιαντοτσιμέντου.

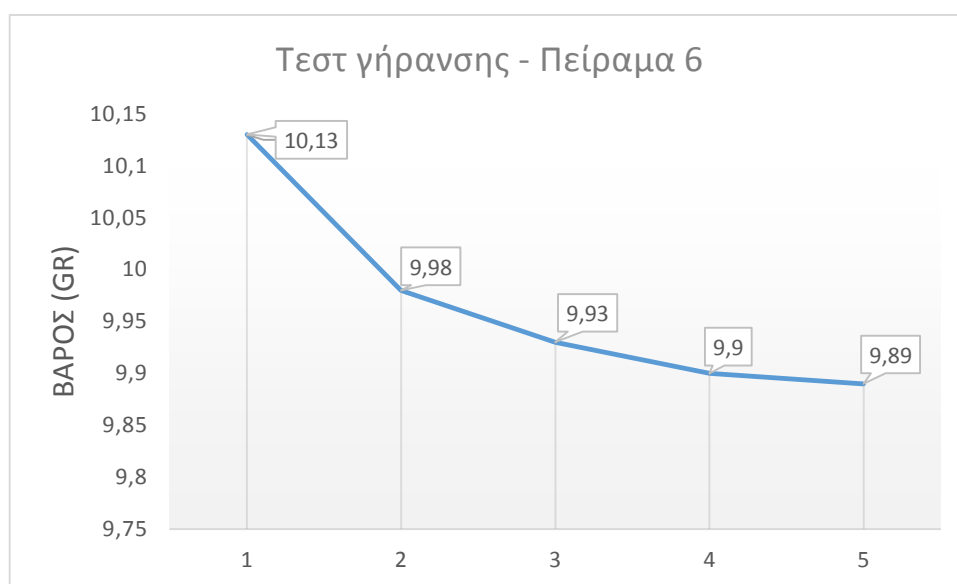
4.14 Τεστ γήρανσης επεξεργασμένου αμιαντοτσιμέντου με άλατα

Το τεστ γήρανσης με άλατα πραγματοποιήθηκε για τα αμιαντοτσιμέντα των πειραμάτων 6, 7, 8, 10. Σκοπός του τεστ γήρανσης, είναι η εκτίμηση της αντοχής των τεσσάρων πειραμάτων που προηγήθηκαν, σε ακραίες συνθήκες. Το τεστ γήρανσης με άλατα υποδεικνύει τη συμπεριφορά του επεξεργασμένου υλικού στην πάροδο του χρόνου σε συνθήκες έντονης αλατότητας. Τα επεξεργασμένα αμιαντοτσιμέντα υπέστησαν 4 κύκλους έκθεσης σε αλατούχο διάλυμα, διάρκειας 2 h έκαστος.

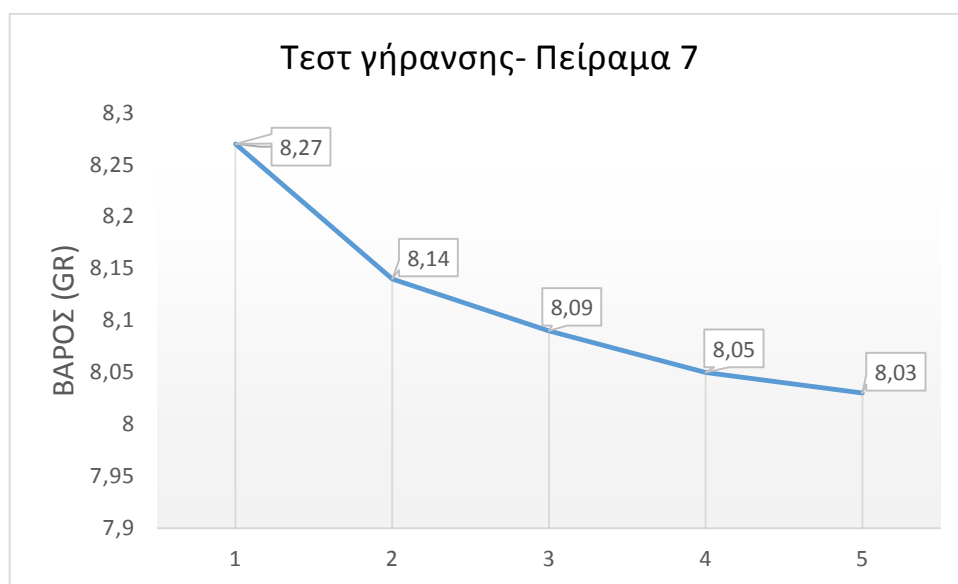
Αρχικά, καθένα από τα δείγματα ξηράθηκαν για 24 h σε θερμοκρασία 105 °C και ζυγίστηκαν. Έπειτα από κάθε δίωρη έκθεση στο αλατούχο διάλυμα, επανατοποθετούνταν για 24 h για ξήρανση σε θερμοκρασία 105 °C και στη συνέχεια ζυγίζονταν για τον προσδιορισμό τυχόν απώλειας βάρους. Στον Πίνακα 4.1 και στα Διαγράμματα 4.10 έως 4.13, παρουσιάζονται οι τέσσερις κύκλοι με την αντίστοιχη απώλεια βάρους.

Πίνακας 4.1: Απώλεια βάρους αμιανοτσιμέντων κατά το τεστ γήρανσης με άλατα

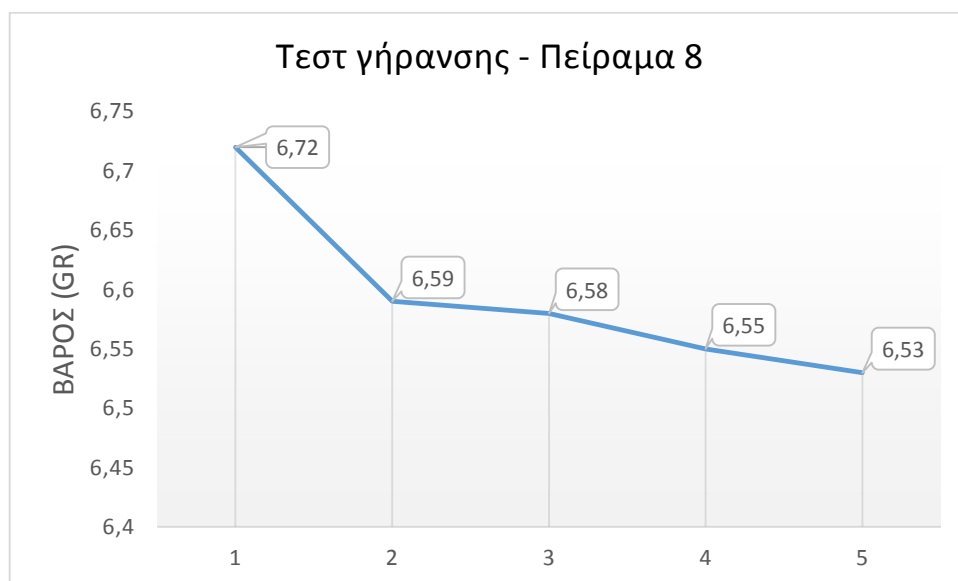
Πείραμα/ Βάρος (gr)	Πείραμα 6	Πείραμα 7	Πείραμα 8	Πείραμα 10
Αρχικό Βάρος	10,13	8,27	6,72	5,14
1 ^{ος} κύκλος	9,98	8,14	6,59	5,05
2 ^{ος} κύκλος	9,93	8,09	6,58	5,03
3 ^{ος} κύκλος	9,90	8,05	6,55	5,01
4 ^{ος} κύκλος	9,89	8,03	6,53	4,99
Συνολική Απώλεια Βάρους (%)	2,36	2,9	2,82	2,91



Διάγραμμα 4.10: Απώλεια βάρους Πειράματος 6



Διάγραμμα 4.11: Απώλεια βάρους Πειράματος 7



Διάγραμμα 4.12: Απώλεια βάρους Πειράματος 8

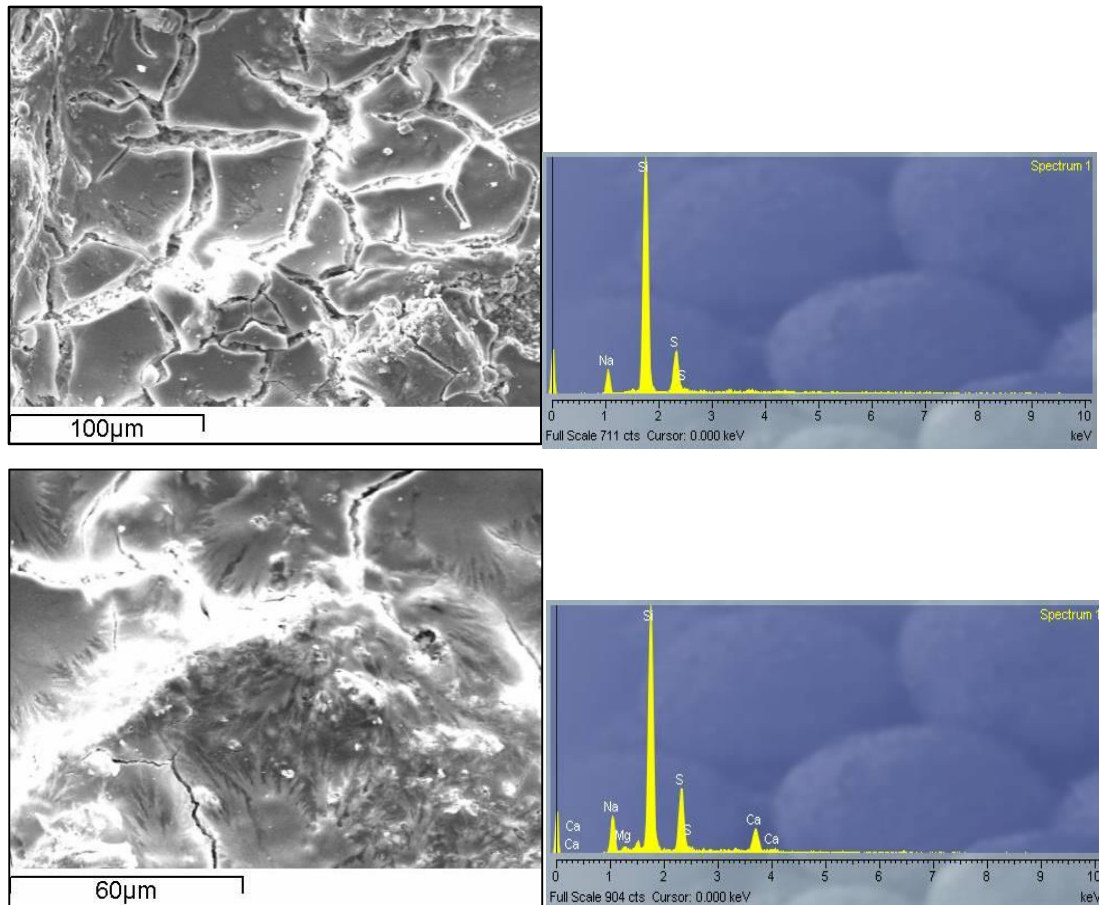


Διάγραμμα 4.13: Απώλεια βάρους Πειράματος 10

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας απώλειας βάρους που προέκυψαν από το τεστ γήρανσης, η οποία κρίνεται ιδιαίτερος χαμηλή, συμπεραίνεται η ανθεκτικότητα του επεξεργασμένου υλικού στην διάβρωση από άλατα. Τη χαμηλότερη απώλεια βάρους παρουσιάζει το Πείραμα 6. Αυτό υποδεικνύει και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

4.14.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

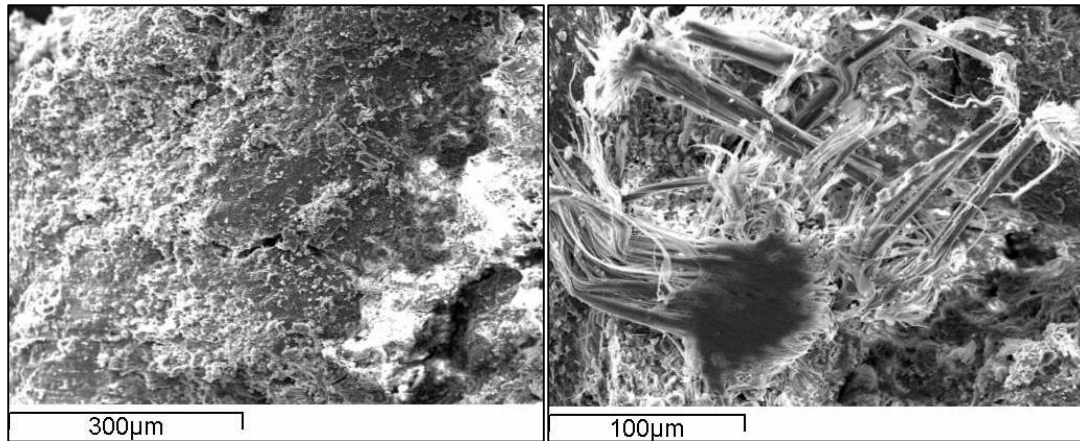
Οι εικόνες 4.46 που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εμφανίζουν τη δομή του υλικού όμοια με αυτή που καταγράφηκε πριν να υποστεί τεστ γήρανσης με άλατα, πλήρως αμορφοποιημένη.



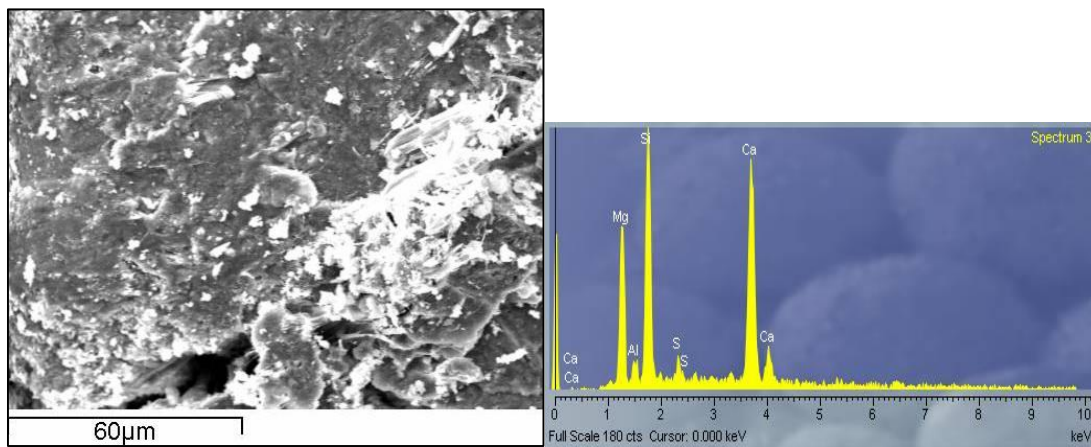
Εικόνα 4.46: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα

Στη στοιχειακή ανάλυση EDS του Πειράματος 6, υπερτερεί το Si, αλλά πλέον είναι εμφανή και τα Na και S, που υπερτερούν στη σύσταση του αλατούχου διαλύματος. Η υαλοποιημένη δομή του υλικού παραμένει ίδια με εκείνη που είχε αποτυπωθεί πριν το τεστ γήρανσης. Επιπλέον, εξακολουθούν να μην είναι ορατές ίνες χρυσουλικού αμιάντου.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για το Πείραμα 7 (εικόνες 4.47 και 4.48), δείχνουν ότι το υλικό στο μεγαλύτερο ποσοστό είναι αμορφοποιημένο. Παρόλα αυτά εντοπίζονται κάποιες ίνες, που στη στοιχειακή ανάλυση εμφανίζονται μεγάλες ποσότητες μαγνησίου. Οι ίνες αυτές εμφανίστηκαν μετά την έκθεση του υλικού σε αλατούχο διάλυμα, αποδεικνύοντας την αδυναμία της σύνθεσης του πειράματος 7, να διατηρήσει τον εγκλωβισμό των ινών σε ακραίες συνθήκες. Το αμιαντοτσιμέντο του Πειράματος 7 λοιπόν, δεν είχε μεγάλη ανθεκτικότητα σε προσβολή από άλατα.

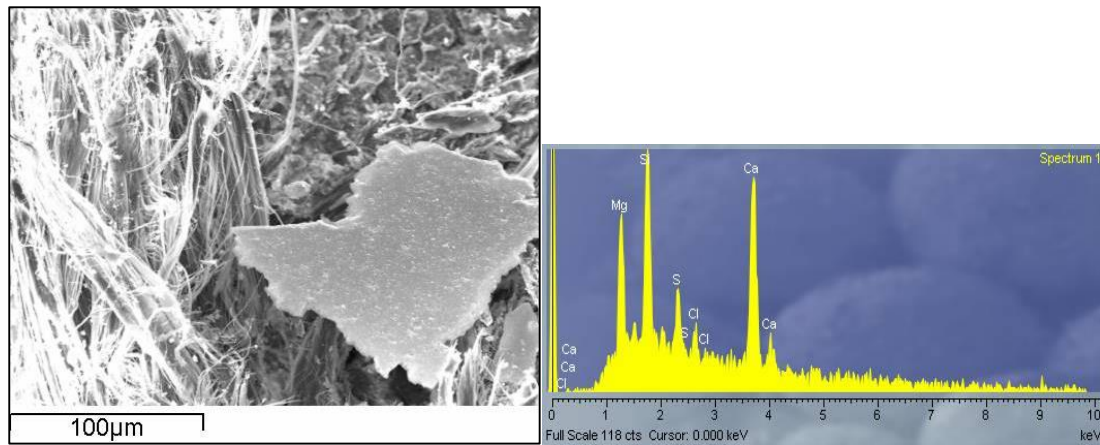


Εικόνα 4.47: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα



Εικόνα 4.48: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 7 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα

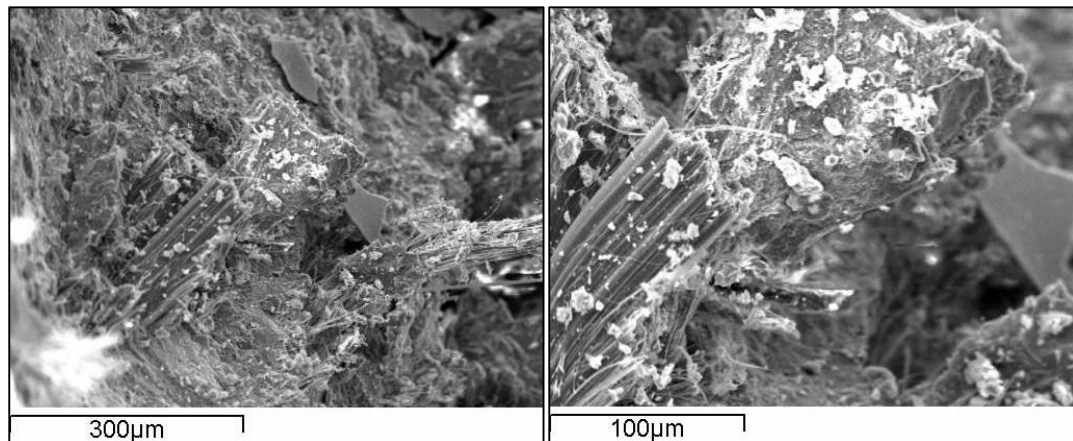
Στην στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το Πείραμα 8 (εικόνες 4.49), εμφανίζονται όμοια ποσοστά Mg, Si, και Ca. Οι ίνες λοιπόν, του χρυσουλικού αμιάντου δεν έχουν διαλυτοποιηθεί. Η σύνθεση του πειράματος 8 είχε επιτύχει εγκλωβισμό, αλλά όχι αδρανοποίηση των ινών, ο οποίος διαβρώθηκε από την έκθεση σε αλατούχο διάλυμα.



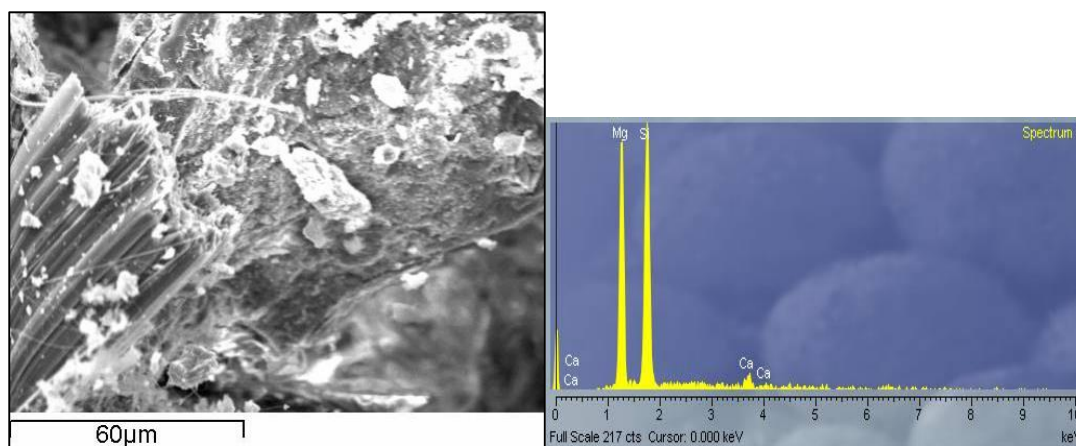
Εικόνα 4.49: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 8 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα

Τέλος, το τεστ γήρανσης πραγματοποιήθηκε για το Πείραμα 10 με αποτελέσματα παρόμοια με τα αντίστοιχα των Πειραμάτων 8 και 9. Παρατίθενται στην Εικόνα 4.50 η απεικόνιση και η στοιχειακή ανάλυση που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης.

Γίνονται λοιπόν ορατές οι ίνες του αμιάντου, χωρίς σημάδια διαλυτοποίησης στο εξωτερικό στρώμα βρουσίτη.



Εικόνα 4.50: Φωτογραφική απεικόνιση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα



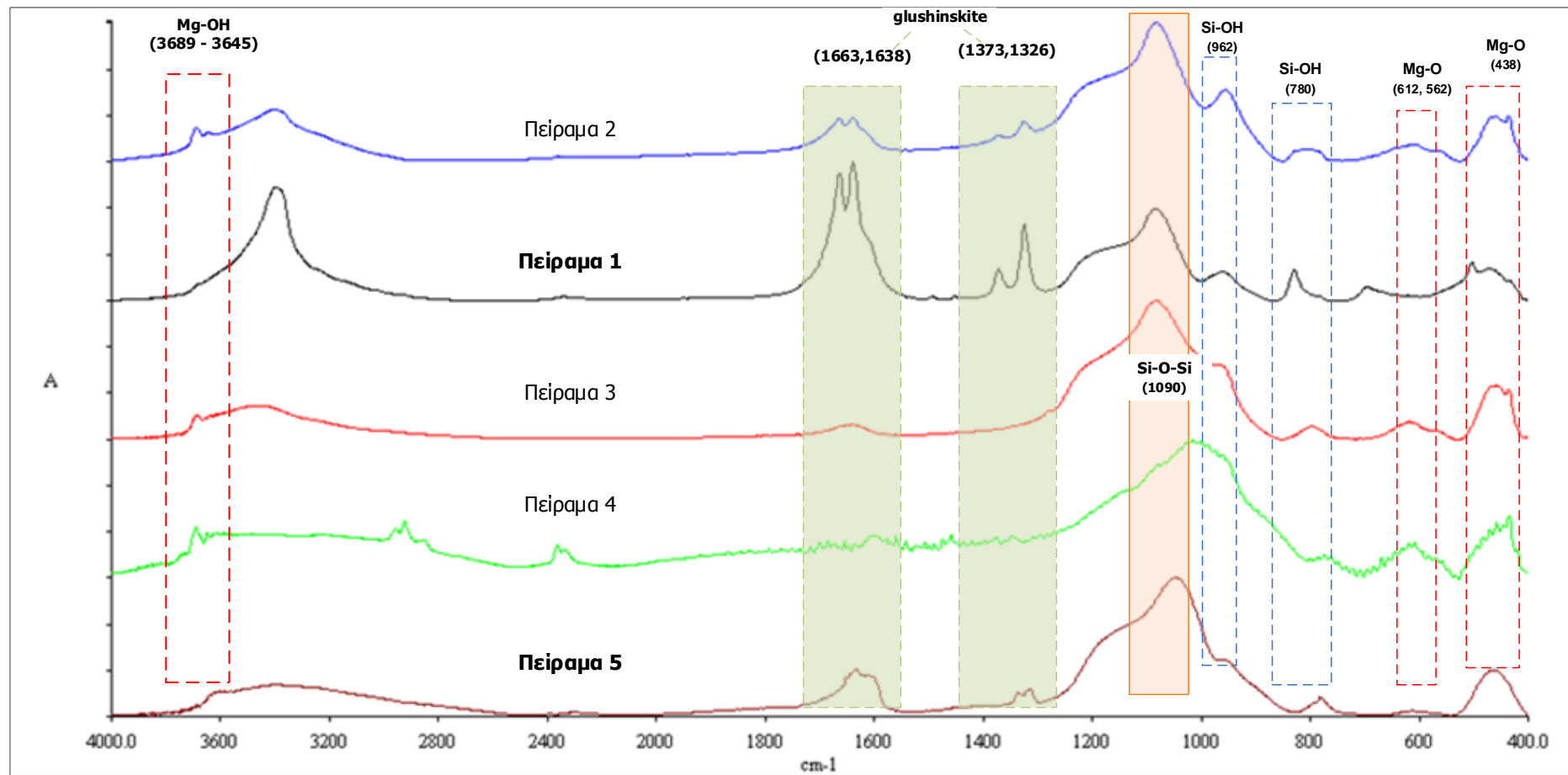
Εικόνα 4.51: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοσιμέντου του Πειράματος 10 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα

Συμπερασματικά, το Πείραμα 6 επιφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα και μετά από την έκθεσή του σε 4 κύκλους γήρανσης με άλατα. Συγκρίνοντας τις Εικόνες 4.32 έως 4.35 και 4.46, παρατηρείται η ίδια μορφή του επεξεργασμένου αμιαντοσιμέντου, δηλαδή ολική απουσία των ινών, και πλήρης αμορφοποίηση του υλικού, που έχει υαλοποιηθεί.

4.15 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

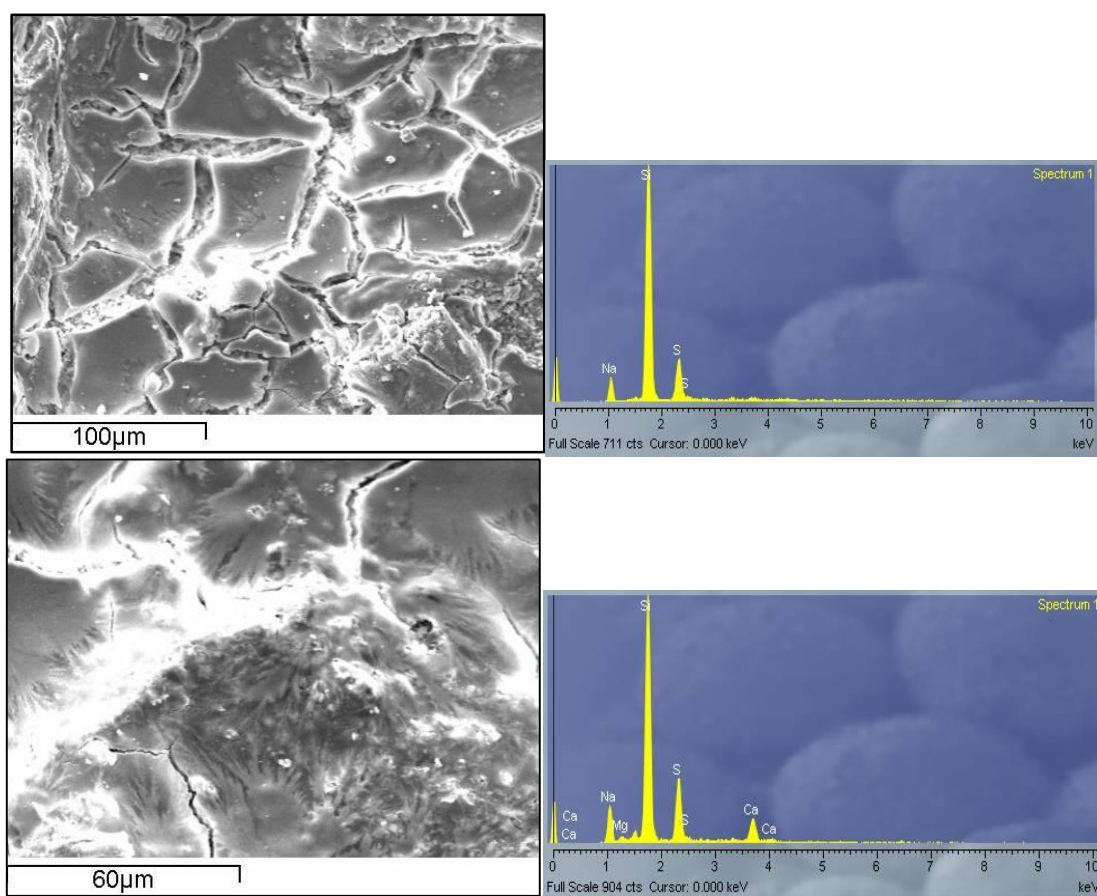
Στόχος της παραγράφου 4.15 είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων και κατ' επέκταση η επιλογή της βέλτιστης σύνθεσης. Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και της ανάλυσης των αποτελεσμάτων για τα πειράματα επεξεργασίας χρυσουλικού αμιάντου, προκύπτουν οι δυο επικρατέστερες συνθέσεις. Αυτές των Πειραμάτων 1 (οξαλικό οξύ με TEOS) και 5 (οξαλικό οξύ με καθαρή υδρόαλο). Στα πειράματα αυτά, επιτεύχθηκε εξίσου γρήγορα η αποσύνθεση των ινών του αμιάντου. Πλεονέκτημα του Πειράματος 1 αποτελεί η συμπαραγωγή του βιο-υλικού γλουσενσκίτη (glushinskite), ενώ του Πειράματος 5, η κάλυψη του υλικού και παράλληλα με την αποσύνθεση των ινών, πραγματοποιείται και ο εγκλωβισμός τους. Η αδρανοποίηση των ινών και στα δύο πειράματα επιτεύχθηκε στις πρώτες 10 ημέρες της πειραματικής διαδικασίας.

Όπως προκύπτει από το συγκριτικό διάγραμμα ανάλυσης FTIR (Διάγραμμα 4.14) οι κορυφές του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και του Mg-O έχουν μειωθεί στο ελάχιστο. Οι δυο αυτές κορυφές αντιπροσωπεύουν το βαθμό διαλυτοποίησης του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη των ινών. Παράλληλα, ενισχύονται οι δεσμοί Si-O-Si , ενώ οι δεσμοί Si-O-Mg μειώνονται αισθητά γεγονός που σχετίζεται με την καταστροφή της εξωτερικής δομής του αμιάντου και την μετατροπή σε άμορφο πυριτικό ορυκτό.



Διάγραμμα 4.14 : Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR

Όσον αφορά τη σειρά πειραμάτων που έλαβαν χώρα με αμιαντοτσιμέντο, τα διαλύματα των Πειραμάτων 6 (οξαλικό οξύ με καθαρή υδρύαλο) και 11 (οξαλικό οξύ με TEOS) έφεραν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Μετά τη διεξαγωγή του τεστ γήρανσης, αποδείχθηκε ότι υπερτερούν τα αποτελέσματα του Πειράματος 6, καθώς η επιτυχημένη αποτοξικοποίηση, με παράλληλη κάλυψη του αμιαντοτσιμέντου, δεν επηρεάζεται από την έκθεση σε αλατούχο διάλυμα. Στη συνέχεια στις εικόνες 4.52 που ελήφθησαν με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης, εμφανίζεται η τελική μορφή του αμιαντοτσιμέντου μετά την επεξεργασία του Πειράματος 6.



Εικόνα 4.52: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση του εσωτερικού του αμιαντοτσιμέντου του Πειράματος 6 μετά από 20 ημέρες επεξεργασίας μετά από 4 κύκλους γήρανσης με άλατα

Συμπερασματικά, για την επεξεργασία καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου βέλτιστο κρίνεται το Πείραμα 5, με το διάλυμα οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου να επιτυγχάνει πλήρη διάσπαση του στρώματος βρουσίτη στις ίνες του χρυσοτίλη. Στην επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου βέλτιστα αποτελέσματα προκύπτουν από το Πείραμα 6 με εφαρμογή των ίδιων αντιδραστηρίων με πινέλο στα τεμάχια του αμιαντοτσιμέντου, επιτυγχάνοντας τόσο την αποτοξικοποίηση των ινών όσο και την κάλυψη του υλικού.

Επιπλέον η σύνθεση του Πειράματος 6 είναι ανθεκτική σε συνθήκες υψηλής αλατότητας.

Κεφάλαιο 5^ο

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζει τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Επιπλέον, προτείνεται η μελλοντική έρευνα που μπορεί να λάβει χώρα ως συνέχεια των επιτυχημένων πειραμάτων.

5. Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η παρούσα διπλωματική διατριβή είχε ως στόχο την αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου μέσω διεργασιών πυριτοποίησης. Σε προηγούμενες μελέτες, κύριο στόχο αποτελούσε η αδρανοποίηση και εξυγίανση του υλικού τόσο με θερμικές όσο και με φυσικές και χημικές μεθόδους, όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2. Οι μέθοδοι αυτές, αφενός χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος και αφετέρου δεν ενδείκνυνται για *in situ* εφαρμογή. Για το λόγο αυτό πέραν της αδρανοποίησης του χρυσοτίλη στόχο αποτέλεσε και η δέσμευση των ινών με πιθανή εφαρμογή στο πεδίο.

Για να μελετηθεί η συνεργιστική δράση των αντιδραστηρίων στην επεξεργασία του χρυσοτίλη, διερευνήθηκε η σειρά με την οποία αναμίχθηκαν. Σε πρώτη φάση, αναμίχθηκε αρχικά ο αμιάντος με οξαλικό οξύ και έπειτα από 5 ημέρες προστέθηκε το TEOS (Πείραμα 1), pH=0. Στην περίπτωση αυτή, το οξαλικό μαγνήσιο σχηματίζεται από τη 2^η μέρα λόγω και της άμεσης συμπλοκοποίησης μέρους του βρουσίτη με το οξαλικό οξύ. Σε δεύτερη φάση, πραγματοποιήθηκε πείραμα στο οποίο αναμίχθηκε ο αμιάντος με TEOS και έπειτα από 5 ημέρες προστέθηκε το οξαλικό οξύ (Πείραμα 2), pH=2.65. Το οξαλικό μαγνήσιο στο Πείραμα 2, εμφανίζεται μετά την 7^η μέρα. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι το οξαλικό οξύ μπορεί να δράσει μόνο του στην αδρανοποίηση των ινών και στη μετατροπή των Mg-OH σε οξαλικό μαγνήσιο, ενώ το TEOS χρειάζεται κάποιο καταλύτη προκειμένου να ενεργοποιηθεί. Το ρόλο του καταλύτη στην προκειμένη περίπτωση κατέχει το οξαλικό οξύ. Η διαφοροποίηση των πειραμάτων αυτών, από τα αντίστοιχα πειράματα με απιονισμένο H₂O και οξαλικό οξύ, οφείλεται στις διεργασίες πυριτοποίησης που επέρχονται με την προσθήκη του TEOS.

Η ανάμιξη οξαλικού οξέος με SurfaPore FX (Πείραμα 3), καταλλήγει σε αποδεκτά αποτελέσματα ως προς την αδρανοποίηση των αμιαντούχων ινών και την πυριτοποίησή τους. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντικατάσταση του SurfaPore Fx με καθαρή υδρύαλο. Το διάλυμα καθαρής υδρύαλου (Πείραμα 4), πέτυχε κάλυψη των ινών, αλλά δεν έλαβε χώρα η διαλυτοποίησή τους. Σε διάλυμα ανάμιξης καθαρής υδρύαλου με οξαλικό οξύ (Πείραμα 5), η πειραματική διαδικασία επέφερε επιτυχημένα αποτελέσματα αποτοξικοποίησης του υλικού. Επιπλέον, με την αντικατάσταση του SurfaPore Fx μειώνεται το κόστος της διαδικασίας, καθώς η υδρύαλος είναι οικονομικότερη.

Η χρήση του οξαλικού οξέος ως αντιδραστήριο οδήγησε στην παραγωγή νέου βιο-ορυκτού, του οξαλικού μαγνησίου. Ο χημικός του τύπος είναι $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και η διεθνής ορυκτολογική του ονομασία είναι Glushinskite. Το ορυκτό αυτό αποτελεί προϊόν αντίδρασης των οξαλικών ιόντων με το Mg του χρυσοτιλικού αμιάντου. Ο Glushinskite αποδεικνύει την αδρανοποίηση των ινών του αμιάντου, καθώς η παραγωγή του οφείλεται στους διασπασμένους δεσμούς Mg-OH και Mg-O. Το προϊόν αυτό θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και είναι πλεονέκτημα της μεθόδου η δημιουργία του. Όπως έχει ήδη αποδειχθεί (Τεώρος, 2014) με θερμική επεξεργασία στους 480 °C, μπορεί να παραχθεί οξείδιο του μαγνησίου MgO, προϊόν που χρήσιμο για βιομηχανικές εφαρμογές. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως η τιμή πώλησης του οξειδίου του μαγνησίου κυμαίνεται περίπου σε 159 €/10 g.

Βέλτιστα θεωρούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την σειρά πειραμάτων στην οποία ο χρυσοτίλης αναμίχθηκε με οξαλικό οξύ και καθαρή υδρύαλο (Πείραμα 5). Ο χρυσοτιλικός αμιάντος καθίσταται πλήρως αποτοξικοποιημένος, ενώ παράλληλα το υλικό έχει εγκλωβιστεί εντός της καθαρής υδρύαλου. Το Πείραμα 1 (οξαλικό οξύ και TEOS) επέφερε επίσης αποτοξικοποίηση των ινών του χρυσοτίλη, αλλά με το Πείραμα 5 επιτυγχάνεται και ο εγκλωβισμός τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το Β' Μέρος, κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε εφαρμογή με πινέλο, των βέλτιστων διαλυμάτων, σε αμιαντοτσιμέντο.

Τα επεξεργασμένα τεμάχια αμιαντοτσιμέντου αναλύθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Βέλτιστα θεωρούνται τα αποτελέσματα εφαρμογής οξαλικού οξέος και έπειτα υδρύαλου στο αμιαντοτσιμέντο (Πείραμα 6). Αρχικά, στο αμιαντοτσιμέντο έγινε επάλειψη των δειγμάτων με διάλυμα οξαλικού οξέος και στη συνέχεια με καθαρή υδρύαλο. Τα ρευστά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οξαλικό οξύ, TEOS, SurfaPore Fx και καθαρή υδρύαλος. Λόγω του υψηλού πορώδους της επιφάνειας του υλικού, τα ρευστά εισχώρησαν στο εσωτερικό του και διαχύθηκαν ομοιόμορφα, προκαλώντας την υαλοποίησή του. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν ήταν ορατή η ινώδης δομή που παρουσιάζει το ανεπεξέργαστο αμιαντοτσιμέντο, αλλά καταγράφηκε η υαλοποιημένη μορφή, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποσότητα Si και έλλειψη Mg. Μετά το τεστ γήρανσης η μορφή του αμιαντοτσιμέντου παρέμεινε αναλλοίωτη.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το Πείραμα 11, με εφαρμογή οξαλικού οξέος και TEOS αποδεικνύουν ότι επέρχεται αδρανοποίηση του αμιαντοσιμέντου με την πάροδο του χρόνου. Οι ίνες του αμιαντοσιμέντου μετά από 15 ημέρες επεξεργασίας, είναι ακόμη ορατές, αλλά έχουν αρχίσει να αποσυντίθενται και εμφανίζουν χαρακτηριστικά διαλυτοποίησης του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη. Η στοιχειακή ανάλυση EDS εντοπίζει Mg, αλλά σε ποσοστά πολύ μικρότερα από αυτά του Si.

5.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Στην Ελλάδα σήμερα υπάρχουν εγκαταλελειμμένοι χώροι που στο παρελθόν στεγάζονταν εργοστάσια παραγωγής αμιαντούχων υλικών. Οι χώροι αυτοί είναι ρυπασμένοι και χρίζουν αποκατάστασης. Λόγω του υψηλού κόστους μεταφοράς των αποβλήτων σε μονάδες επεξεργασίας, είναι επιτακτική η ανάγκη μιας μεθόδου *in situ* αποτοξικοποίησης των αποβλήτων.

- Προτείνεται μελλοντικά να ερευνηθεί πως επιδρά ο χρόνος και οι ακραίες ατμοσφαιρικές συνθήκες στα επεξεργασμένα υλικά. Θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση των ακτίνων UV, των ακραία υψηλών αλλά και χαμηλών θερμοκρασιών, η μακροπρόθεσμη επίδραση των αλάτων. Καθώς στην Ελλάδα υπάρχουν εγκαταλελειμμένα εργοστάσια παραγωγής αμιαντοσιμέντου σε παραθαλάσσιες περιοχές, θεωρείται σημαντικό να μελετηθούν τα ανωτέρω, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η δυνατότητα εφαρμογής των προτεινόμενων μεθόδων στο πεδίο. Εφικτή θα ήταν μια πιλοτική μονάδα στην οποία το αμιαντοσιμέντο εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε καιρικές συνθήκες.
- Παράλληλα, προτείνεται η βελτιστοποίηση της σύνθεσης του διαλύματος εφαρμογής, με στόχο την παρασκευή ενός προϊόντος *in situ* κάλυψης αμιαντοσιμέντου. Τέτοια προϊόντα διατίθενται στην αγορά ήδη. Στόχος είναι η σύνθεση ενός ανταγωνιστικού οικονομικά και περιβαλλοντικά προϊόντος, το οποίο θα μπορεί να εφαρμοστεί σε στέγες αμιάντου ΕΛΛΕΝΙΤ που δεν είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους. Το προϊόν αυτό θα προσφέρει άμεσο εγκλωβισμό των ινών και βραχυπρόθεσμα την αδρανοποίησή τους.

- Προτείνεται τέλος, να μελετηθεί η οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα της όλης διαδικασίας, από τη σύνθεση του προϊόντος, την εφαρμογή του και την επίδραση που θα έχει στο αμιαντοτσιμέντο με Ανάλυση Κύκλου Ζωής.

6.Βιβλιογραφία**Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

Anastasiadou K., Axiotis D., Gidarakos E. (2010a) Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions, *J. Hazard. Mater.* 179, pp. 926–932.

Anastasiadou K., Gidarakos E. (2006) Toxicity evaluation for the broad area of the asbestos mine of Northern Greece, *J. Hazard. Mater. A*, 139, pp. 9–18.

Arakaki, L. N. H., and Airoidi, C., *Qu'ím. Nova* 22, 246 (1999).

Block, J. 2003. Composition and method to remove asbestos. Assignee: W. R. Grace & Co.-Conn., European Patent EP0946447B1.

Block, J., Petrakis, L., Dolhert, L. E., Myers, D. F., Hegedus, L., Webster, R. P., and Kukacka, L. E. 2000. A novel approach for the in-situ chemical elimination of chrysotile from asbestos-containing fireproofing materials. *Environ. Sci. Technol.* 34:2293–2298

Boccaccini A.R., Boccaccini D.N., Pearce D.H., Janczak-Rusch J. (1998) Assessment of thermal shock induced damage in silicon carbide fiber reinforced glass matrix composites, *Mater. Constr.* 251, pp.19–35.

Brunauer S., P.H. Emmett, E. Teller, *Am. Chem. Soc.* 60 (1938), pp. 309

Brus J., Kotlik P., *Studies in Conservation* 41 (1997), pp. 55-59.

Buzio S., Pesando G., Zuppi G.M. (2000) Hydrogeological study on the presence of asbestos fibers in water of Northern Italy, *Water Res.* 34 (6), pp. 1817– 1822.

Cannillo V., Leonelli C., Montorsi M., Romagnoli M., Veronesi P. (2003) Experimental results and numerical modelling of the fracture behaviour of ceramic refractory plates, *Tile Brick Int.* 5, pp. 324 –326.

Cattaneo A., Gualtieri Z.A.F., Artioli Z.G. (2003) Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD, *Phys. Chem. Minerals* 30, pp. 177–183.

Choi I., Smith R.W. (1972) Kinetic Study of Dissolution of Asbestos Fibers in Water, *J. Colloid Interf. Sci.* 40, 2, pp. 253-261.

Da Silva S. P., Wander Ariane P, Bisatto R., Galland G. B., 2011, " Preparation and characterization of chrysotile for use as nanofiller in Polyolefins", *Nanotechnology* 22, 105701.

Donson R.F., Atkinson M.A.L., Levin J.L., 2003, "Asbestos fiber length as related to potential pathogenicity: A critical review", *America Journal Industrial Medicine*, Vol. 44, p. 291- 297.

Ernst, W., and Wai, C. 1970. Mossbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles. *Am. Minera.* 55:1226–1258.

Filini, L., and Calzavacca, L. 1996. Process for inactivating industrial wastes of chrysotile asbestos. Assignee: Fillini, L., Calzavacca, L., European Patent EP0344563B1.

Fonseca, M. G., and Airoidi, C., *J. Mater. Chem.* 9, 1375 (1999).

Gaze R., 2006, “The physical and molecular structure of asbestos”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 132, Issue 1.

Gibbs G. W. (1979) Techniques of asbestos determination-research perspective, in *Short Course in Mineralogical Techniques of Asbestos Determination*, Min. Assoc. Can. 4, pp. 253-279.

Gidakaros, E., Anastasiadou K. (2009) Technical Report: Asbestos Removal & Remediation Acts at the building owned by the Municipality of Chania located at Str. Cyprus, Str. Thes/ki & Str.Dodekanisou, Technical University of Crete, Chania.

Gidakaros E., Anastasiadou K., Koumantakis E., Stappas N., 2008, “Investigative studies for the use of an inactive asbestos mine as a disposal site for asbestos wastes”, *J. Hazard. Mater. A* 153, pp. 955–965.

Gidakaros, E., Anastasiadou K., 2007, “Technical Report: Asbestos Removal & Remediation Acts at the Prefecture and the Court of Law of Chania, Technical University of Crete, Chania

Gualtieri A.F., Giacobbe C., Sardisco L., Saraceno M., Gualtieri L.M., Lusvardi G., (2011) Recycling of the product of thermal inertization of cement–asbestos for various industrial applications, *Waste Manage.* 31, pp. 91–100.

Gualtieri A.F., Boccaletti M. (2011) Recycling of the product of thermal inertization of cement–asbestos for the production of concrete, *Constr. Build. Mater.*, in press.

Gualtieri A.F., Tartaglia A., 2000, “Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, pp.1409–1418.

Gulumian M., 2005, “An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: success and limitations”, *J. Toxicol. Environ. Health Part B Crit. Rev.* 8, 6, pp. 453–483.

Habashi F., 2002, “Asbestos”, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 1–5.

Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwaru M., 2006, “Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation”, *J. Inorg. Organomet. P* 16, 2, pp. 155-160.

- Hair M.I., 1967, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York.
- Health and Safety Executive (1984) Methods for Determination of Asbestos Fibers Using Optical Microscopy, Guidance Note EH-IO. HMSO, London, UK.
- Heasmant L., Baldwint G., 1986, "The destruction of chrysotile asbestos using waste acids", Waste Management & Research 4, pp. 215-223.
- Hessel, P. A., Gamble, J. F., Gee, J. B., Gibbs, G., Green, F. H., Morgan, W. K., and Mossman, B. T. 2000. Silica, silicosis, and lung cancer: a response to a recent working group report. J. Occup. Environ. Med 42:704–720.
- Himmelblau D.M., 1974, "Basic principles and calculations in chemical engineering", 3rd Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, USA.
- Hyatt M., MacRae N. D., Nesbitt H. W., 1982, "Chemical treatment of chrysotile asbestos in laboratory solutions", Environment International, Vol. 7, p. 215 - 220.
- Jeyaratnam, M., and West, N. 1994. A study of heat-degraded chrysotile, amosite and crocidolite by X-ray diffraction. Ann. Occup. Hyg 38:137–148.
- Kindt, L. 2003. Non-ionic foam composition for treating asbestos-containing materials and method of the same. Assignee: W. R. Grace & Co.Conn., Columbia, MD, U.S. Patent 6,589,156.
- Lentz C. W., 1964, "Silicate Minerals as Sources of Trimethylsilyl Silicates and Silicate Structure Analysis of Sodium Silicate Solutions", Inorganic Chemistry 3, pp. 574.
- Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C. (2006) Microwave Thermal Inertisation of Asbestos Containing Waste and its Recycling in Traditional Ceramics, J. Hazard. Mater. B135, pp. 149–155.
- Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. (1999) On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon 37, pp. 1215–1221
- Leyden D. E. and Luttrell H. G., Anal. Chem., 1975, 47, 1612.
- Manning C.B., Vallyathan V., Mossman B.T., (2002), "Diseases caused by asbestos: mechanisms of injury and disease development", A review, International Immunopharmacology 2, p. 191– 200.
- Moran, P. J. S., Rodrigues, J. A. R., Joeques, I., Brenelli, E. C. S., and Leite, R. A., Biocatalysis 9, 321 (1994).
- Marinaccio A., Montanaro F. Mastrantonio M., Uccelli R., Altavista P., Nesti M., Costantini A.S., Gorini G., 2005, "Predictions of mortality from pleural mesothelioma

in Italy: a model based on asbestos consumption figures supports results from age-period-cohort models”, *Int. Journal Cancer*, 115, p.142- 147.

Morgan, A., and Holmes, A. (1983). Distribution and characteristics of amphibole asbestos fibres, measured with the light microscope, in the left lung of an insulation worker. *Br. J. Ind. Med.* 40:45–50.

Morgan, A., and Holmes, A. (1985). The enigmatic asbestos body: Its formation and significance in asbestos-related disease. *Environ. Res.* 38:283–292.

Morgan, A., and Holmes, A. (1986). Solubility of asbestos and man-made mineral fibers in vitro and in vivo: Its significance in lung disease. *Environ. Res.* 39:475–484.

Mosquera M. J., Pozo J., Esquivias L., *Journal of SolGel Science and Technology* 26 (2003), pp. 1227-1231

Nash, T., Allison, A., and Harington, J. 1966. Physico-chemical properties of silica in relation to its toxicity. *Nature* 210:259–261.

Nolan R.P., Langer A.M., Ross M., Wicks F. J, Martin R.F., 2001, “The health effects of chrysotile asbestos”, *The Canadian Mineralogist*, Sp. Publication 5.

Oberdorster, G., Boose, C., Pott, F., and Pfiffer, U. 1980. "In vitro" dissolution rates of trace elements from mineral fibres. In *The in vitro effects of mineral dusts*, eds. Brown, R., Chamberlain, M., Davies, R., and Gormley, I., pp. 183–189. London: Academic Press

Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F. (2003) *Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste*, *Waste Manage.* 23, pp. 209 – 218.

Pecsok R.L., Shields L.D., Cairns T., McWilliam I.G., 1980, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, Β΄ Έκδοση, Γ.Α. Πνευματικός (εκδ.), Αθήνα

Roach Huw D., Gareth J. D., Attanoos R., Crane M., Haydn A., Sian Ph., 2002, “Asbestos: When the Dust Settles—An Imaging Review of Asbestos related Disease”, *Department of Radiology, University Hospital of Wales, RadioGraphics*, 22,S167–S184.

Roskill Information Services Ltd (1986) *The Economics of Asbestos*, 5th Edition, London, UK.

Sarvaramini, Larachi F., 2011, “Mossbauer Spectroscopy and Catalytic Reaction Studies of Chrysotile-Catalyzed Steam Reforming of Benzene”, *J. Phys. Chem.*, 115, 6841–6848.

Schreier H., 1989, “Asbestos in the natural environment”, *Studies in environmental science*, Elsevier Science Publishers.

Scherer G. W., Wheeler G.S., in: A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (Eds.), *Proceedings of 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean (Rhodes)*, vol. 3 (1997), pp. 355

Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., 1998, “Decomposition of Chrysotile Asbestos by Fluorosulfonic Acid”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, p. 79-88.

Turci F., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Fubini B., 2007, A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 15, 4, pp. 420–427.

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

Veblen D.R., Wylie A.G. (1993) Mineralogy of amphiboles and 1:1 layer silicates, *Health Effects of Mineral Dusts*, *Rev. Mineral Geochem.* 28, pp. 61-137.

WHO, 1996, *Guidelines for drinking – water quality*, 2nd ed. Vol. 2. *Health Criteria and other Supporting Information*. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WHO, 1986, Asbestos and other natural mineral fibers, in *Environmental Health Criteria 53*, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Wicks F. J., O'Hanley D.S., 1988, *Serpentine Minerals: Structure and Petrology*, *Rev. Mineral Geochem.* 19, pp. 91-159.

Wilson M.J., Jones D., “Lichen weathering of minerals and implications for pedogenesis. Residual deposits:surface related weathering processes and materials”, Ed.Wilson R.C.L. Special publication of the Geological Society, London. Blackwell (1983), pp. 5-12

Zaremba T. Peszko M., 2008, “Investigation of the Thermal Modification of Asbestos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 92, pp. 873 - 877.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αναστασιάδου Κ., 2004, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης», Πολυτεχνείο Κρήτης .

Αναστασιάδου Κ., 2011, Διδακτορική Διατριβή, «Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπο/υπερκρίσιμες συνθήκες», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Αξιώτης Δημοσθένης, 2009, Διπλωματική εργασία «Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Βέργος Γ., 2009, Σήματα και Φασματικές Μέθοδοι στη Γεωπληροφορική – Σημειώσεις Μαθήματος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Γιδαράκος Ε., 2006, Επικίνδυνα Απόβλητα, Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Καλομενίδης Γ., (2012), Υπεζωκοτικές Συλλογές - Διερεύνηση και αντιμετώπιση, Νοσοκομείο «Αττικόν»

Κ.Ε.Π.Ε.Κ – Κέντρο Πρόληψης Επαγγελματικού Κινδύνου Μακεδονίας Θράκης, 2003, «Αμιάντος», Τμήμα Υγιεινής και Ασφάλειας.

Κουμαντάκης Ε., 2007, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) – Εκτίμηση της ρύπανσης» , Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κυρκιλή Δ., 2012, Πτυχιακή Εργασία, «Διερεύνηση για την ύπαρξη ινών αμιάντου σε οφιολιθικά πετρώματα του Γοματίου (Αν. Χαλκιδική) και στην πρώην βιομηχανία Ινοτσιμέντ Α.Ε. στο Δρέπανο Αχαΐας», Πανεπιστήμιο Πατρών.

Μούσιος Επ., 2010, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Μελέτη Στερεοποίησης - Σταθεροποίησης αποθέσεων χρυσοτιλικού αμιάντου (προερχομένων από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος – ΜΑΒΕ)», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μπάκα Θ., 2005, «Καλοήθειες παθήσεις του υπεζωκότα από έκθεση στον αμιάντο», Νοσοκομείο «Ευαγγελισμός»

Πρατσόλη Σ., 2006, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Εκτίμηση επικινδυνότητας αμιάντου στην περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. της Ν. Λαμψάκου Ευβοίας και στην ευρύτερη περιοχή», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τετώρος Ι., 2014, Πτυχιακή Εργασία, «Χημική επεξεργασία χρυσοτιλικού αμιάντου με οργανικά οξέα και ανάκτηση των παραπροϊόντων», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Διαδικτυακή βιβλιογραφία

<http://www.anelixi.org/oikologiki-arxitektoniki/domisi-pilou/argilos-domikos-pilos/argilika-orukta/>

http://www.eliasch.metal.ntua.gr/students/petrology/H01_mineralogySilicates.pdf

http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10

[http://www.mL.si.gov.cy/mL.si/dli/dli.nsf/All/248B0AD129F4F64CC2257168003765BC/\\$file/amiantos.pdf](http://www.mL.si.gov.cy/mL.si/dli/dli.nsf/All/248B0AD129F4F64CC2257168003765BC/$file/amiantos.pdf)

http://www.btconnecthosting.com/amencon/property_owners.html

<http://www.advantagehomeinspection.net/the-inspector-said-there-was-asbestos-in-the-house-we-want-to-buy/>

<http://www.mesotheliomalungs.org/>

http://www.iatrikionline.gr/Respiratory_35/8.htm

<http://www.iatronet.gr/ygeia/iatriki-ergasias/article/365/amiantos-asbestos.html>

www.lung.gr

http://www.pneumonologia.gr/articlefiles/20061108_Kakoths_mesothlioma_ypezokota2.pdf

<http://www.localidea.co.uk>

<http://www.physics.ntua.gr/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

1. Αναλυτικές μέθοδοι

1.1 Φυσικές αναλυτικές μέθοδοι – Στερεοσκόπιο

Για την στερεοσκοπική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το στερεοσκόπιο Leica M125 έγχρωμης ψηφιακής αποτύπωσης σε πραγματικό χρόνο. Η καλή ανάλυση του φακού παρέχει εικόνες με μεγάλη ευκρίνεια και λεπτομερή ακρίβεια. Το στερεοσκόπιο συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο προβάλλονται οι εικόνες των παρατηρούμενων δειγμάτων. Η ταχύτητα μετάδοσης των εικόνων ανέρχεται στα 25 καρέ ανά δευτερόλεπτο, καθιστώντας έτσι άμεση την εμφάνιση των εικόνων στην οθόνη. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα επιλογής εστίασης και μεγέθυνσης στο δείγμα. Με τη χρήση του λογισμικού του υπολογιστή μπορεί να πραγματοποιηθεί ευθυγράμμιση και μεγέθυνση της εικόνα 10 φορές, έτσι ώστε να γίνεται αντιληπτή η διαστασιολόγηση και η γεωμετρία του παρατηρούμενου υλικού. Επιπλέον, παρέχεται στο χρήστη η δυνατότητα αλλαγής της φωτεινότητας, της ισορροπίας του λευκού και της αντίθεσης των χρωμάτων.



Εικόνα 1.1: Στερεοσκόπιο Leica M125

Προετοιμασία δείγματος :Τα δείγματα του καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου που εξετάστηκαν, αποτελούνται από ιζήματα που διαχωρίστηκαν από το υπερκείμενο με φυγοκέντριση. Ξηράθηκαν για 24h σε θερμοκρασία 105 °C. Τα ιζήματα δεν υπέστησαν επιπλέον επεξεργασία πριν την σάρωση με το στερεοσκόπιο. Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου ακολούθησαν την ίδια προεργασία ξήρανσης.

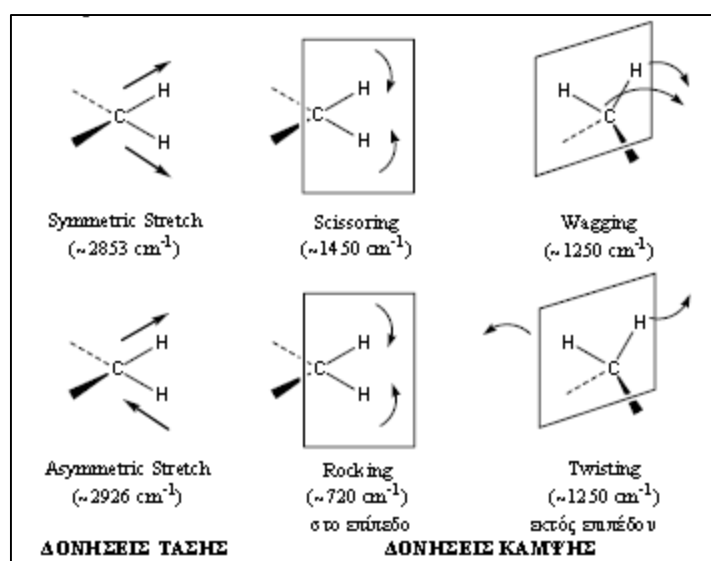
1.2 Χημικές αναλυτικές μέθοδοι

1.2.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η ευκολία στη λήψη φασμάτων και η δυνατότητα άμεσης σύγκρισης με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων, καθιστά την υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared

Spectroscopy IR), ιδιαίτερα σημαντική τεχνική στην Οργανική Χημεία. Χρησιμοποιείται ευρέως τόσο κατά τη σύνθεση όσο και για την πιστοποίηση καθαρότητας διαφόρων οργανικών ενώσεων.

Η αρχή της λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα, από το υλικό στο οποίο αυτή προσπίπτει. Αναλυτικότερα, η παροχή υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, προκαλεί δονήσεις ή κάμψεις στους δεσμούς των μορίων των ενώσεων μιας ουσίας με μόνιμη διπολική ροπή. Ως αποτέλεσμα προκύπτει η απορρόφηση ενός ποσοστού των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια τα ουσίας. Πέρα από τις δονήσεις και τις κάμψεις που προκαλούνται, η ουσία υπόκειται και σε άλλες μορφές παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή πραγματοποιεί ψαλιδωτή κίνηση (scissoring) (Εικόνα 3.9) (Βεργανελάκη, 2011).



Εικόνα 1.2: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών με τις αντίστοιχες περιοχές απορροφήσεών τους στο υπέρυθρο φάσμα.

Δύο είναι οι κατηγορίες στις οποίες διαχωρίζεται το υπέρυθρο. Η μία αφορά τις συχνότητες των ομάδων (4.000 έως 1.400 cm⁻¹), και η άλλη την περιοχή αποτύπωσης (1.400 έως 400 cm⁻¹). Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών περιοχών του υπέρυθρου έγκειται στο ότι στη πρώτη, οι κύριες ζώνες απορροφήσεως οφείλονται στη δόνηση ομάδων που αποτελούνται από δύο άτομα, ενώ στη δεύτερη, οι κύριες ζώνες σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, εφ' όσον κάθε άτομο επιδρά και με όλα τα άλλα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή η

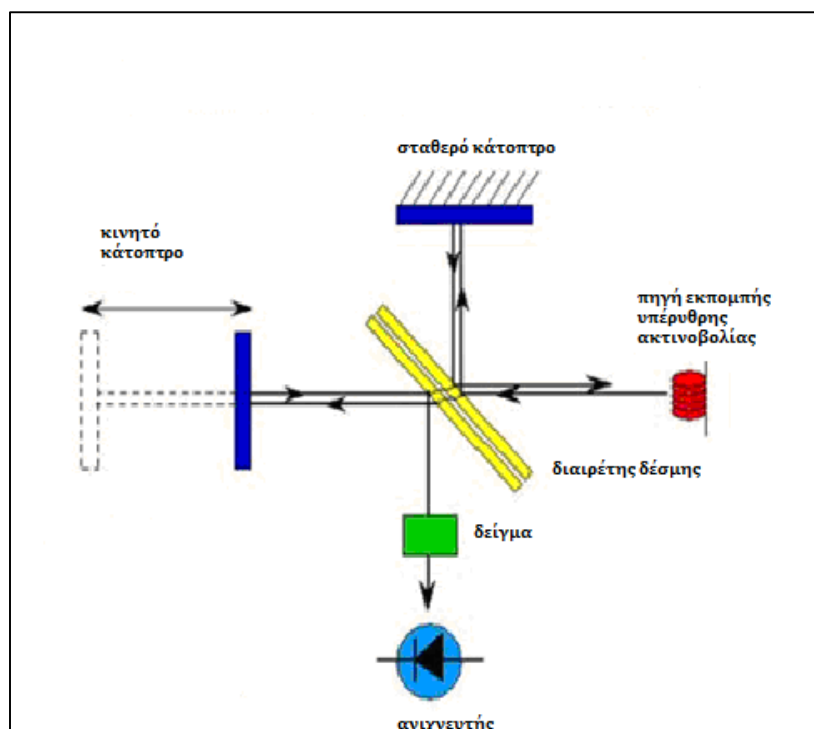
λήψη πληροφοριών σχετικά με βασικά χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως για παράδειγμα τη διάταξη των ατόμων του στο χώρο, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους, αλλά και τη φύση τους (Α.Π. Βαλαβανίδης, 2006, M.I. Hair, 1967, Pecsok et al., 1980).

Η ποιότητα του αποτελέσματος που λαμβάνεται από την ανάλυση εξαρτάται τόσο από την ποιότητα της ουσίας (έλλειψη υγρασίας, καθαρότητα υλικού) όσο και από τον τρόπο παρασκευής του προς ανάλυση δείγματος.

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

Ο μετασχηματισμός Fourier, από το όνομα του Γάλλου μαθηματικού Jean Baptiste Joseph Fourier, είναι μία μεθοδολογία ανάπτυξης σε σειρά μιας συνεχούς συνάρτησης ή ενός διακριτού δείγματος τιμών. Η σειρά, ή διαφορετικά το άθροισμα που προκύπτει από την ανάλυση αυτή, είναι ένας συνδυασμός τριγωνομετρικών όρων ή εκθετικών μιγαδικών συναρτήσεων. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος (Γ. Βέργος, 2011)

Πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στον διαιρέτη δέσμης και χωρίζεται σε δύο ίσες δέσμες (Εικόνα 4.5). 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 αλληλοεπιδρούν 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 $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Βεργανελάκη, 2011).



Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή

Προετοιμασία Δείγματος: Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει τη δυνατότητα να αναλύει δείγματα που βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν μόνο στερεά δείγματα, τα οποία πρώτα είχαν υποστεί ξήρανση για 24h σε 105 °C. Περιγράφεται λοιπόν, η διαδικασία παρασκευής του δείγματος.

Ζυγίζονται 100mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1mg από το εκάστοτε προς ανάλυση δείγμα. Τηρείται η αναλογία 100/1. Το δείγμα τοποθετείται σε γουδί, όπου γίνεται ανάμιξη και λειοτρίβηση των υλικών. Έπειτα το δείγμα τοποθετείται σε πρέσα, όπου του ασκείται πίεση 10 – 14 tones για 3min. Από τη διαδικασία αυτή λαμβάνεται ταμπλέτα με διάμετρο 1,2cm και πάχος 0,3cm.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό, μοντέλο Perkin – Elmer system 1000.

1.3 Πετρογραφικές μέθοδοι ανάλυσης.

1.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen. Από την αρχή έγινε κατανοητό ότι επρόκειτο για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å (1 Angstrom = 0.1 nm). Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και

ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων) (Klug et al., 1974, Wilson, 1987).

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Röntgen, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της διάθλασης και της ανάκλασης (Pecsok et al., 1980).

Η περιοδικότητα των ατόμων ενός κρυσταλλικού σώματος, του δίνουν τη δυνατότητα της επανεκπομπής μιας προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου. Σε ένα κρυσταλλικό σώμα λοιπόν, περιθλώνται οι ακτίνες X, σε αντίθεση με ένα άμορφο σώμα, το οποίο διαχέει τις ακτίνες, δηλαδή τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Για κάθε ενδιάμεση μορφή ενός σώματος, από την κρυσταλλική έως την άμορφη, εμφανίζονται όλες οι διαβαθμίσεις από το τέλειο φάσμα περίθλασης, έως το ασαφές προφίλ διάχυσης. Για τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιείται το φασματόμετρο ακτίνων X, που ονομάζεται και περιθλασιόμετρο. Αυτό μετρά και καταγράφει την ένταση των ακτίνων που περιθλώνται.

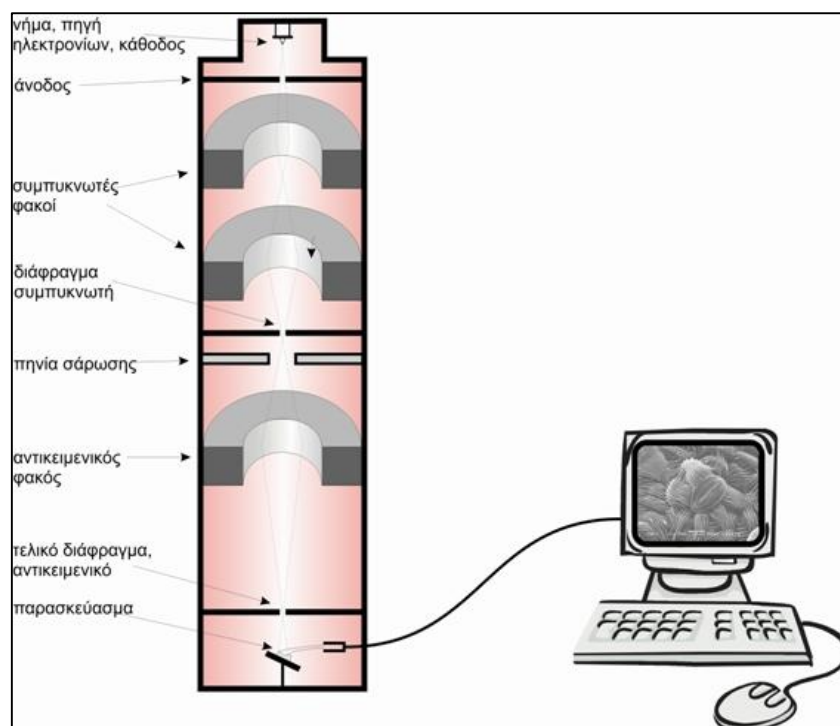
Οι ακτίνες X παράγονται από λυχνία χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του 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 θ (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ γωνίας θ , του μήκους κύματος λ και των ακτίνων X και της διαπλεγματικής απόστασης d , δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασιόμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε ήταν Siemens D 500 diffractometer (Cu – Ka).

Προετοιμασία Δείγματος: Τα δείγματα δεν υπέστησαν ιδιαίτερη προετοιμασία. Μετά από 24h ξήρανσης, σε θερμοκρασία 105°C τοποθετήθηκαν σε ειδικά σκεύη που χρησιμοποιούνται για την τοποθέτηση στο περιθλασίμετρο ακτίνων X.

1.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με ανάλυση έως και 10-20 nm και μεγάλο βάθος πεδίου, όπου μία ηλεκτρονοδέσμη εξερευνά το προς ανάλυση δείγμα για να ανιχνευθεί η παραγόμενη δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται σε μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας από 0 έως 50 keV, η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος προκαλώντας την εκπομπή σήματος από αυτό. Ένα πηνίο οδήγησης κατευθύνει την λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων με τρόπο τέτοιο, ούτως ώστε η σάρωση να γίνεται με περιοδικό τρόπο (<http://www.physics.ntua.gr/>).



Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και της διάταξης των εξαρτημάτων του.

Το σήμα που εκπέμπεται αποτελείται από δευτερογενή (Secondary Electrons) και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons). Οι ενέργειες των πρώτων κυμαίνονται από 2 έως 5eV, ενώ οι ενέργειες των δεύτερων κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης έως περίπου 50eV. Επιπλέον, εκπέμπονται ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X αλλά και φωταύγεια. Το εκπεμπόμενο σήμα δεν είναι σταθερής έντασης αλλά κυμαινόμενη, εξαρτώμενο την περιοχή σάρωσης. Πάνω σε μια φθορίζουσα

οθόνη καθοδικής λυχνίας, εμφανίζεται σε μεγέθυνση απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος η οποία σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη σάρωση του δείγματος.

EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry): Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα, προσπίπτει σε κρύσταλλο πυριτίου και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Με κατάλληλη ενίσχυση των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ανιχνευτές δύναται να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11 (Na) έως 92 (U).

Η μέθοδος EDS, είναι μια στοιχειακή, ημιποσοτική ανάλυση που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που αποτελούν το εξεταζόμενο δείγμα. Επιτυγχάνει την ποιοτική και ποσοτική (με ακρίβεια 2-5%) μικροανάλυση του δείγματος (ο αναλυόμενος όγκος είναι σφαίρα των 2μm) επιτρέποντας τη χαρτογράφηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων στοιχείων στο δείγμα.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν FEI - Quanta Inspect D8334.

Προετοιμασία του δείγματος: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα της ελάχιστης προετοιμασίας του δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την παροχή αποτελέσματος υψηλής ποιότητας με αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων.

Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγωγίμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγωγίμων επικαλυπτικών στρώματων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγωγίμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από γραφίτη ή λευκόχρυσο.

Τα δείγματα της παρούσας μελέτης επικολλήθηκαν στις ειδικές βάσεις (stubs), με λεπτό στρώμα γραφίτη. Σε μερικά μόνο δείγματα για τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε επικόλληση με χρήση λευκόχρυσου.