



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική Εργασία

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΜΕΣΩ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΠΥΡΙΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ**

Ιωάννα-Μαρία Παπαγγελή

Εξεταστική Επιτροπή: Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Νόννη-Παγόνα Μαραβελάκη, Αν. Καθηγήτρια

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής

Αναπληρωματικός: Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής

-Χανιά 2015-

Ευχαριστίες

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

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ευχαριστίες αρμόζουν επίσης και στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης κα Νόνη Μαραβελάκη για την επιστημονική της καθοδήγηση και την παροχή του χώρου και των πόρων για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και στον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού προσωπικού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την σημαντική βοήθεια του στο κομμάτι της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD.

Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η συνεργασία και η βοήθεια της υποψήφιας διδάκτορος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κας Αικατερίνης Βαλουμά μαζί με την οποία εκπονήθηκε το σύνολο των πειραμάτων. Εκτός από την συνεργασία, την ευχαριστώ για τις ωραίες στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο και για όλη της τη θετική ενέργεια, ακόμα και σε στιγμές δυσκολίας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου που δεν έπαψε στιγμή να πιστεύει σε εμένα και να με στηρίζει σε κάθε μου επιλογή, προσφέροντάς μου απεριόριστη αγάπη.

Περίληψη

Ο αμιάντος, λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων του και του χαμηλού κόστους του αποτέλεσε την ιδανική λύση ως μονωτικό και κατασκευαστικό υλικό για πολλές δεκαετίες. Παγκοσμίως, η χρήση του αμιάντου ήταν εκτενέστατη με περισσότερες από 3000 εφαρμογές, το οποίο παράλληλα οδήγησε σε μεγάλη παραγωγή αμιαντούχων αποβλήτων.

Το μεγαλύτερο σε όγκο παραγωγής αμιαντούχων προϊόντων εργοστάσιο στην Ελλάδα λειτούργησε από το 1961 έως το 1990 στη Νέα Λάμψακο Ευβοίας και ήταν υπεύθυνο για την παραγωγή 30.000 τόνων αμιαντοτσιμέντου ανά έτος. Μετά το πέρας της λειτουργίας του δεν πραγματοποιήθηκε καμία παρέμβαση αποκατάστασης του χώρου με αποτέλεσμα να παραμένει ρυπασμένη η περιοχή με αμιαντούχα απόβλητα τόσο στους χώρους του πρώην εργοστασίου όσο και στη γειτονική παραλία.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας αμιαντούχων αποβλήτων, όπως θερμικές, χημικές, μηχανικές κ.ά. Προκειμένου, λοιπόν, να πραγματοποιηθεί μελέτη αποκατάστασης της περιοχής, η παρούσα διπλωματική εργασία ερευνά τις δυνατότητες αποτοξικοποίησης αμιαντοτσιμέντου μέσω διεργασιών πυριτοποίησης, με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών επίτευξής της.

Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου συλλέχθηκαν από την περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε στη Ν. Λάμψακο Ευβοίας. Ως βασικό αντιδραστήριο επιλέχθηκε το διένυδρο οξαλικό οξύ $[(C_2H_2O_4) \cdot 2H_2O]$, το οποίο χαρακτηρίζεται ως μέτριας ισχύος οργανικό οξύ, φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν καθαρή υδρύαλος (K_2SiO_3) και τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS). Και τα τρία υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια στην πειραματική διαδικασία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και είναι χαμηλού κόστους.

Για τον χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων έλαβαν χώρα αναλύσεις FTIR, XRD και SEM που έδειξαν πώς οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου έκθεσης σε ακτινοβολία μικροκυμάτων είναι $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 20 min. Σε αυτές τις συνθήκες,

παρατηρήθηκε πως το εξωτερικό στρώμα βρουσίτη $Mg(OH)_2$ στην επιφάνεια των ινών του αμιάντου έχει διασπαστεί, προκαλώντας μετατροπή του χρυσοτίλη σε άμορφο πυριτικό ορυκτό.

Τέλος, ως προς την επιλογή των αντιδραστηρίων, ικανοποιητικά κρίθηκαν τόσο τα αποτελέσματα με τη χρήση της υδρύαλου σε συνδυασμό με το οξαλικό οξύ, όσο και του TEOS. Στην περίπτωση της χρήσης υδρύαλου παρατηρήθηκε αποτοξικοποίηση του δείγματος και εγκλωβισμός των ινών, ενώ στην περίπτωση της χρήσης TEOS με το οξαλικό, παρατηρήθηκε αμορφοποίηση του υλικού με συμπαραγωγή του βιο-ορυκτού γλουσενσκίτη ως παραπροϊόν.

Abstract

Asbestos, due to its excellent properties and low cost was a great solution as insulation and construction material for many decades. Globally, the use of asbestos was extensive with more than 3000 applications, which together lead to a significant production of asbestos waste.

The largest in volume production factory of asbestos-containing products in Greece was in operation from 1961 to 1990 in Evia Island and it was responsible for production of 30,000 tonnes of asbestos containing materials per year. After the operation, there was no recovery studies of the area thus remains contaminated of asbestos waste materials such in the former factory and the nearest coast.

Various asbestos waste treatment methods have been developed, such as thermal, chemical, mechanical, etc. Therefore, in order to determine a restoration study of the area, this thesis explores the possibilities of asbestos detoxification through silylation processes, using microwave radiation in order to find the optimal conditions achieved.

Asbestos containing materials samples were collected from the area of former ELLENIT SA factory in Evia Island. As a basic reagent has been selected dihydrate oxalic acid $[(C_2H_2O_4) \cdot 2H_2O]$, which is characterized as moderate toxicity, organic acid, environmentally and human friendly. Furthermore, pure water glass (K_2SiO_3) and tetra-ethoxy-silane (TEOS) were used. All three materials that were chosen as reagents in the experimental process are environmentally friendly and inexpensive.

In order to characterize the effects, FTIR, XRD and SEM analysis were occurred, that indicated that optimum temperature and time of exposure to microwave radiation is 150 °C for 20 min. In these conditions, it was observed that the external layer of brucite $Mg(OH)_2$, the surface of asbestos fibers has been disrupted, causing conversion of chrysotile amorphous silicate mineral.

Finally, as regards the choice of reagents, the results using water glass in combination with oxalic acid and TEOS were considered as satisfactory. In case of using water glass, detoxification of the sample and encapsulation of the fibers was observed, while in case of TEOS in combination with oxalic acid, it was observed that asbestos cement was transformed into amorphous material and the production of bio-mineral glushinskite as byproduct.

Περιεχόμενα

1. AMIANTΟΣ ΩΣ ΟΡΥΚΤΟ.....	1
1.1. Τα πυριτικά ορυκτά.....	1
1.2. Είδη πυριτικών ορυκτών	2
1.3. Κατηγορίες αμιάντου	4
1.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες αμιαντούχων ορυκτών.....	5
1.4.1. Χρυσοτιλικός αμιάντος.....	7
1.5. Χρήσεις αμιάντου.....	9
1.5.1. Ιστορική αναδρομή	9
1.5.2. Βιομηχανικές μορφές αμιάντου	10
1.6. Παραγωγή προϊόντων αμιαντοτσιμέντου στην Ελλάδα.....	14
1.7. Εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε στη Ν. Λάμψακο	14
1.7.1. Η εταιρία	14
1.7.2. Γεωγραφικά χαρακτηριστικά.....	16
1.7.3. Κλιματολογικές συνθήκες	18
1.7.4. Οι χώροι του πρώην εργοστασίου	19
1.8. Υφιστάμενες μελέτες αποκατάστασης ρυπασμένων πεδίων	21
2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	22
2.1. Διάθεση σε ΧΥΤΕΑ.....	22
2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας	24
2.2.1. Φυσικές διεργασίες	25
2.2.2. Χημικές διεργασίες.....	28

2.2.3.	Σταθεροποίηση-στερεοποίηση.....	31
2.2.4.	Υδροθερμική επεξεργασία.....	31
2.2.5.	Διεργασίες πυριτοποίησης.....	32
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	33
3.1.	Δειγματοληψία	35
3.2.	Έλεγχος φυτοτοξικότητας.....	38
3.2.1.	Όργανα και υλικά.....	39
3.2.2.	Πειραματική διαδικασία	39
3.3.	Επεξεργασία με ακτινοβολία μικροκυμάτων	41
3.3.1.	Ξήρανση των δειγμάτων	41
3.3.2.	Κονιοποίηση δειγμάτων.....	41
3.3.3.	Παρασκευή υδατικού διαλύματος οξαλικού οξέος.....	42
3.3.4.	Παρασκευή πειραματικών συνθέσεων	45
3.3.5.	Φούρνος ακτινοβολίας μικροκυμάτων (MARS 6)	46
3.4.	Τεχνικές εργαστηριακών μετρήσεων και προετοιμασία δειγμάτων	48
3.4.1.	Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	48
3.4.2.	Ορυκτολογική ανάλυση (XRD).....	49
3.4.3.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	51
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	53
4.1.	Ανεπεξέργαστος χρυσοτιλικός αμίαντος και αμιαντοτσιμέντο	54
4.1.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	54
4.1.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	54
4.1.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	55
4.2.	Πείραμα 1 (180 °C, 40 min).....	56
4.2.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	56

4.2.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	60
4.2.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	62
4.3.	Πείραμα 2 (160 °C, 30 min)	63
4.3.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	63
4.3.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	67
4.3.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	69
4.4.	Πείραμα 3 (150 °C, 20 min)	71
4.4.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	71
4.4.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	76
4.4.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	81
4.5.	Πείραμα 4 (150 °C, 10 min)	83
4.5.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	83
4.5.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	86
4.5.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	88
4.6.	Πείραμα 5 (140 °C, 20 min)	90
4.6.1.	Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR	90
4.6.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	93
4.6.3.	Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM	95
4.7.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων	96
4.8.	Τεστ φυτοτοξικότητας.....	97
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
5.1.	Συμπεράσματα-συζήτηση	99
5.2.	Προτάσεις μελλοντικής έρευνας	100
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	101
6.1.	Διεθνής Βιβλιογραφία	101

6.2.	Ελληνική βιβλιογραφία	105
6.3.	Διαδικτυακή βιβλιογραφία.....	106

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1.1: Δομή Τετράεδρου SiO ₄ (geo.auth.gr, 2004).....	2
Εικόνα 1.2: : Μακροσκοπικές εικόνες αμιαντούχων ορυκτών (α) Χρυσοτίλης, (β) Κροκιδόλιθος, (γ) Αμοσίτης, δ) Ανθοφυλλίτης, ε) Τρεμολίτης, στ) Ακτινόλιθος (Νικολάου, 2009).....	5
Εικόνα 1.3: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].	8
Εικόνα 1.4: Εφαρμογή ψεκασμένου αμιάντου (flickr.com)	11
Εικόνα 1.5: αριστερά σκεπή από αμιαντοτσιμέντο και δεξιά γάντια από υφασμένο αμίαντο.....	12
Εικόνα 1.6: Το παλιό εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ την εποχή λειτουργίας του στο πάνω μέρος και φωτογραφίες από την τωρινή κατάσταση της περιοχής του πρώην εργοστασίου στο κάτω μέρος.....	15
Εικόνα 1.7: Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης καθώς και της γύρω περιοχής [https://maps.google.com/]	17
Εικόνα 1.8: Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής μελέτης (κίτρινο πλαίσιο) και της ευρύτερης αυτής περιοχής (ΦΥΛΛΟ : ΧΑΛΚΙΣ, Κλίμακα : 1:50.000, Πηγή : Γ.Υ.Σ.)..	18
Εικόνα 1.9: Αμιαντούχα απόβλητα στο χώρο του πρώην εργοστασίου.....	20
Εικόνα 1.10: Διάσπαρτα κομμάτια αμιαντοτσιμέντου κατά μήκος της παραλίας	20
Εικόνα 2.1:Απόθεση αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ (Gidarakos et al., 2008).....	24
Εικόνα 3.1: Λάκκοι βάθους 30 cm, οι οποίοι σκάφθηκαν κατά μήκος της γειτονικής στο εργοστάσιο παραλίας, κατά την πρώτη δειγματοληψία	36
Εικόνα 3.2: Επιφάνεια εδάφους στην περιοχή του παλιού εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε	37
Εικόνα 3.3: Διάσπαρτα μικρά και μεγάλα κομμάτια αμιαντούχων αποβλήτων στην περιοχή του παλιού εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε	37
Εικόνα 3.4: Η προετοιμασία των δειγμάτων αναφοράς του τεστ φυτοτοξικότητας	41
Εικόνα 3.5: Διένυδρο οξαλικό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του υδατικού διαλύματος	42
Εικόνα 3.6: Σχηματική απεικόνιση του MARS 6 και της διάταξης των εξαρτημάτων του (http://www.cem.hu/).....	47

Εικόνα 3.7: Τα vessels και ο φούρνος ακτινοβολίας μικροκυμάτων Mars 6, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα.....	48
Εικόνα 3.8: Περιθλασιόμετρο XRD, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων	51
Εικόνα 3.9: Σχηματική απεικόνιση SEM και της διάταξης των εξαρτημάτων του [Τετώρος, 2014].....	53
Εικόνα 4.1: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση ανεπεξέργαστου δείγματος αμιαντοτσιμέντου.....	56
Εικόνα 4.2: Φωτογραφική απεικόνιση (10μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 1 (180°C, 40 min), αμιαντοτσιμέντου με οξαλικό οξύ	62
Εικόνα 4.3: Φωτογραφική απεικόνιση (60μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 (160°C, 30 min), με προσθήκη απιονισμένου νερού	70
Εικόνα 4.4: Φωτογραφική απεικόνιση (30μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 (160°C, 30 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου	70
Εικόνα 4.5: Φωτογραφική απεικόνιση (60μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος	81
Εικόνα 4.6: Φωτογραφική απεικόνιση (60μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη TEOS	81
Εικόνα 4.7: Φωτογραφική απεικόνιση (30μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου	82
Εικόνα 4.8: Φωτογραφική απεικόνιση (100μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη απιονισμένου νερού.....	88
Εικόνα 4.9: Φωτογραφική απεικόνιση (30μm) του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος	89
Εικόνα 4.10: Φωτογραφική απεικόνιση (100μm) του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS.....	89
Εικόνα 4.11: Φωτογραφική απεικόνιση 100μm και 10μm του Πειράματος 5 (140°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος	95
Εικόνα 4.12: Τα τριβλία με το υπό εξέταση χρώμα μετά το πέρας των 3 ημερών.....	97

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Κατηγοριοποίηση ινών αμιάντου (Κουμαντάκης, 2007)	4
Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης	35
Διάγραμμα 4.1: Ανάλυση FTIR ανεπεξέργαστου αμιαντοτσιμέντου.....	54
Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση XRD ανεπεξέργαστου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου	55
Διάγραμμα 4.3: Ανάλυση FTIR αμιαντοτσιμέντου με οξαλικό οξύ, στους 180°C για 40 min	57
Διάγραμμα 4.4: Ανάλυση FTIR καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με απιονισμένο νερό στους 180°C για 40 min	58
Διάγραμμα 4.5: Ανάλυση FTIR καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με 0.08 gr οξαλικού οξέος στους 180°C για 40 min	59
Διάγραμμα 4.6: Ανάλυση XRD Πειράματος 1 (180°C, 40 min) με χρυσοτιλικό αμίαντο και την προσθήκη 0.08 gr οξαλικού οξέος	60
Διάγραμμα 4.7: Ανάλυση XRD Πειράματος 1 (180°C, 40 min) με χρυσοτιλικό αμίαντο και την προσθήκη 0.16 gr οξαλικού οξέος	61
Διάγραμμα 4.8: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού	63
Διάγραμμα 4.9: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	64
Διάγραμμα 4.10: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου.....	65
Διάγραμμα 4.11: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	66
Διάγραμμα 4.12: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	67
Διάγραμμα 4.13: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου.....	68
Διάγραμμα 4.14: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	69
Διάγραμμα 4.15: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού	71

Διάγραμμα 4.16: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	72
Διάγραμμα 4.17: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	73
Διάγραμμα 4.18: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη TEOS	74
Διάγραμμα 4.19: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου.....	75
Διάγραμμα 4.20: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού	76
Διάγραμμα 4.21: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	77
Διάγραμμα 4.22: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	78
Διάγραμμα 4.23: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη TEOS	79
Διάγραμμα 4.24: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου.....	80
Διάγραμμα 4.25: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού	83
Διάγραμμα 4.26: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	84
Διάγραμμα 4.27: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	85
Διάγραμμα 4.28: Ανάλυση XRD Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	86
Διάγραμμα 4.29: Ανάλυση XRD Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	87
Διάγραμμα 4.30: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού	90

Διάγραμμα 4.31: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	91
Διάγραμμα 4.32: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	92
Διάγραμμα 4.33: Ανάλυση XRD Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος.....	93
Διάγραμμα 4.34: Ανάλυση XRD Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS	94
Διάγραμμα 4.35: Αποτελέσματα δείκτη βλάστησης	98
Διάγραμμα 4.36: Αποτελέσματα συντελεστή αναστολής βλάστησης.....	98

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου (Αξιώτης, 2009)	9
Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων	43

1. ΑΜΙΑΝΤΟΣ ΩΣ ΟΡΥΚΤΟ

Με τον όρο αμίαντος (asbestos) εννοούμε μια ομάδα ινωδών ορυκτών τα οποία από χημικής άποψης είναι ένυδρες πυριτικές ενώσεις με κρυσταλλική δομή. Απαντάται σε δύο μορφές, σερπεντινικός και αμφιβολιτικός. Ανάλογα με το είδος τους, μπορεί να περιέχουν μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca) ή νάτριο (Na).

Και τα δύο ονόματα asbestos και amiante όπως είναι γνωστός ο αμίαντος παγκοσμίως είναι ελληνικής προέλευσης. «Asbestos» από τη λέξη άσβεστος, επειδή δεν καίγόταν κατά τη χρήση του στα λυχνάρια και «αμίαντος» από το ότι δεν “υφίστατο μίανσιν”(Νικολάου 2009).

Είναι γνωστός για τις σπουδαίες φυσικές και χημικές του ιδιότητές: υψηλή μηχανική αντοχή (τετραπλάσια του χάλυβα), ελαστικότητα, αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίας (100-1700 °C), στα διαβρωτικά χημικά (όξινα και αλκαλικά διαλύματα), αντίσταση στον ηλεκτρισμό και μεγάλη θερμομονωτική ικανότητα. Οι ιδιότητες αυτές δύσκολα εντοπίζονται συγκεντρωμένες σε οποιοδήποτε άλλο υλικό.

Υπάρχει σε αφθονία στα 3/4 περίπου του στερεού φλοιού της Γης, η μεγαλύτερη, όμως, ποσότητα σε εκμεταλλεύσιμα μεγέθη βρίσκεται στα επιφανειακά ορυχεία του Quebec στον Καναδά, στη Βραζιλία, στην πρώην Σοβιετική Ένωση, στη Ζιμπάμπουε και στη Ν. Αφρική. Απαντάται επίσης στην Κίνα, στην Ιταλία, στην Κύπρο, στις Η.Π.Α. και στην Αυστραλία (Pigg, 1994, Lemen et al., 1994). Στην Ελλάδα υπάρχει στην Κοζάνη, στην Ήπειρο, στην Εύβοια, στην Άνδρο, στην Ανάφη, στη Σάμο και στη Σταμάτα Αττικής.

1.1. Τα πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά αποτελούν τη μεγαλύτερη σε όγκο κατηγορία μεταλλευμάτων. Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσής τους είναι το οξυγόνο και το πυρίτιο, στοιχεία που αφθονούν στη γήινη επιφάνεια. Τα πυριτικά ορυκτά ως βάση τους έχουν τα τετράεδρα πυριτίου (SiO_4)⁻⁴. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1, πρόκειται για ένα κεντρικό ιόν

πυριτίου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν ένα τετράεδρο σε μορφή κανονικής πυραμίδας με ακμή 2,72 Å και απόσταση των τεσσάρων ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) από το κέντρο ίση με 1.60 Å. Οι αποστάσεις αυτές ελάχιστα μεταβάλλονται στις διάφορες πυριτικές ενώσεις. Τα κύρια δομικά συστατικά των πυριτικών ορυκτών είναι τα ιόντα πυριτίου (Si^{4+}), αργιλίου (Al^{3+}) και οξυγόνου (O^{2-}). Επίσης, άλλα κατιόντα, όπως το μαγνήσιο (Mg^{2+}), ο δισθενής ή τρισθενής σίδηρος (Fe^{2+}), (Fe^{3+}), το δισθενές μαγγάνιο (Mn^{2+}) και το τετρασθενές τιτάνιο (Ti^{4+}), είναι δυνατόν να συμμετάσχουν στη δομή των πυριτικών ορυκτών (Αναστασιάδου, 2004).



Εικόνα 1.1: Δομή Τετράεδρου SiO_4 (geo.auth.gr, 2004)

1.2. Είδη πυριτικών ορυκτών

Βάσει της αναλογίας Si:O που έχουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, τα πυριτικά ορυκτά (Silicate Group) διακρίνονται στις κατηγορίες που ακολουθούν:

1. Μεμονωμένα: **Ορθοπυριτικά, ή αλλιώς Νησοπυριτικά ορυκτά (Nesosilicates).**
2. Σε ζεύγη: **Διπυριτικά, ή αλλιώς Σωροπυριτικά ορυκτά (Sorosilicates).**
3. Σε δακτυλίου: **Κυκλοπυριτικά ορυκτά (Cyclosilicates).**
4. Σε απλές ή διπλές αλυσίδες: **Ινοπυριτικά ορυκτά (Inosilicates).**

5. Σε φύλλα: **Φυλλοπυριτικά ορυκτά (Phyllosilicates).**
6. Σε τρισδιάστα πλέγματα τετραέδρων: **Τεκτοπυριτικά ορυκτά (Tectosilicates).**

Τα διάφορα είδη αμιάντου ανήκουν στις κατηγορίες των **Ινοπυριτικών**, αν πρόκειται για την ομάδα των αμφιβόλων και των **Φυλλοπυριτικών** ορυκτών, στην περίπτωση των σεπρεντινών. Συγκεκριμένα, οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες υποομάδες.:

- i. Τα ινοπυριτικά ορυκτά και
- ii. Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά

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 σεπρεντινών (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).

1.3. Κατηγορίες αμιάντου

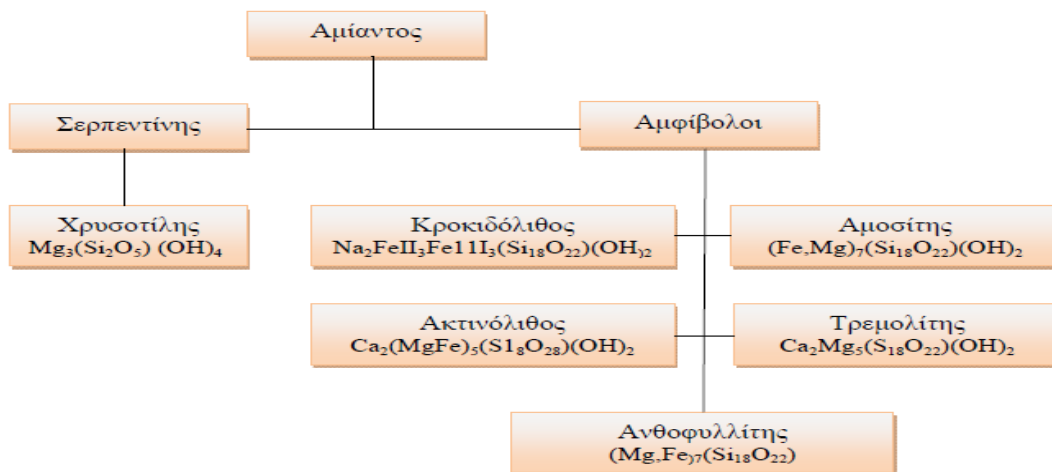
Ορυκτολογικά διακρίνονται δύο τύποι αμιάντου: ο **αμφιβολιτικός**, η σύσταση του οποίου ποικίλει μέσα σε ευρέα όρια και ο **χρυσοτιλικός** (ομάδα σερπεντινών) που είναι ο πιο διαδεδομένος, αφού καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής και έχει σταθερή χημική σύσταση.

Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται:

- ο Ακτινόλιθος, με χημικό τύπο $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- 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 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- ο Αμοσίτης, με χημικό τύπο $(\text{Fe}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- και ο Κροκιδόλιθος, με χημικό τύπο $(\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Ο Χρυσοτιλικός αμιάντος, ο οποίος ανήκει στη δεύτερη κατηγορία, έχει χημικό τύπο $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$.

Στην εικόνα 1.2 φαίνεται μακροσκοπικά όλα τα είδη αμιαντούχων ορυκτών.



Διάγραμμα 1.1: Κατηγοριοποίηση ινών αμιάντου (Κουμαντάκης, 2007)



Εικόνα 1.2: : Μακροσκοπικές εικόνες αμιαντούχων ορυκτών (α) Χρυσοσίλης, (β) Κροκιδόλιθος, (γ) Αμοσίτης, (δ) Ανθοφυλλίτης, (ε) Τρεμολίτης, (στ) Ακτινόλιθος (Νικολάου, 2009)

1.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες αμιαντούχων ορυκτών

- Αντοχή σε εφελκυσμό

Η εγγενής αντοχή σε εφελκυσμό μιας ενιαίας ίνας αμιάντου με βάση τη δύναμη των Si-O-Si δεσμών θα πρέπει να κυμαίνεται γύρω στα 10 GPa. Ωστόσο η βιομηχανικές ίνες εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές, λόγω της παρουσίας διάφορων τύπων των δομών ή χημικών ελαττωμάτων. Η μετρούμενη αντοχή σε εφελκυσμό των χρυσοσιλικών ινών έχει αναφερθεί από 1.1 έως 4.4 GPa. Ο ακριβής προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου είναι δύσκολος, δεδομένου ότι η μέτρηση πραγματοποιείται σε ένα συγκεκριμένο σύνολο ινών και επηρεάζεται από ασυνέχειες σε ορισμένες από τις ίνες, εγκλείσματα άλλων ορυκτών, κλπ. Η αντοχή εφελκυσμού του αμοσίτη και του

κροκιδόλιθου είναι συγκρίσιμη με εκείνη του χρυσοτίλη. Στους αμφιβόλους, η αντοχή σε εφελκυσμό επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περικετικότητα σε σίδηρο.

Κατάταξη των ειδών αμιάντου με βάση τη αντοχή σε εφελκυσμό

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

Αντοχή σε προσβολή από οξέα

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

- Σκληρότητα

Η σκληρότητα των ινών αμιάντου είναι συγκρίσιμη με εκείνη των κρυσταλλικών ή υαλωδών πυριτικών αλάτων. Σε σύγκριση με τις ίνες γυαλιού, οι αμφιβολιτικές ίνες έχουν παρόμοιες τιμές σκληρότητας, ενώ ο χρυσοτίλης δείχνει χαμηλότερες τιμές σκληρότητας. Οι συντελεστές τριβής των ινών είναι επίσης διαφορετικοί για το χρυσοτίλη και τις αμφιβόλους (όταν μετράται σε σχέση με το ίδιο υλικό). Σε σύγκριση με ίνες γυαλιού, οι συντελεστές τριβής μειώνονται με τη σειρά:

χρυσοτίλης > αμφίβολοι > ίνες γυαλιού

- Ηλεκτρική αντίσταση

Η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση των ινών αμιάντου είναι ευρέως γνωστή και έχει αξιοποιηθεί κατάλληλα σε ηλεκτρικές εφαρμογές μόνωσης. Σε γενικές γραμμές, η αντίσταση του χρυσοτίλη είναι χαμηλότερη από εκείνη των αμφιβόλων, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας, λόγω της διαθεσιμότητας των διαλυτών ιόντων.

- Μαγνητικές ιδιότητες

Όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες, η εσωτερική μαγνητική επιδεκτικότητα του καθαρού χρυσοτίλη είναι πολύ αδύναμη. Ωστόσο, η παρουσία των συναφών ορυκτών όπως ο μαγνήτης, καθώς και τα ιόντα υποκταάστασης (Fe, Mn), αυξάνουν την μαγνητική επιδεκτικότητα σε τιμές γύρω στο $1,9 \text{ με } 3,5 \times 10^{-6} / \text{gram Oersted (g Oe)}$. Στις αμφιβόλους, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι πολύ υψηλότερη, κυρίως λόγω της υψηλής

περιεκτικότητας σε σίδηρο. Συνήθως, ο αμοσίτης και ο κροκιδόλιθος παρουσιάζουν $69-71 \times 10^{-6} / \text{g Oe}$.

1.4.1. Χρυσοτιλικός αμιάντος

Ο χρυσοτιλικός, με τον οποίο θα ασχοληθούμε στη συγκεκριμένη διπλωματική, είναι ο πιο κοινός εμπορικά χρησιμοποιημένος τύπος αμιάντου. Έχει λευκό χρώμα με ίνες εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές. Οι ίνες του έχουν μήκος από 10 έως 40mm. Το τελικό προϊόν του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι μία ελικοειδής εύκαμπτη λευκή ίνα, η οποία έχει τη δυνατότητα να υποδιαιρείται σε μικρότερες. Το 1976 αποτελούσε το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (Wagner et al., 1986).

Η ονομασία «χρυσοτίλης» προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις, «χρυσός» και «τίλλω» (= μαδώ), λόγω των χρυσοκίτρινών του ινών. Αμιάντος ονομάστηκε επειδή είναι απρόσβλητος από την φωτιά (αμιάντος πυρί) και η αγγλική του ονομασία προέρχεται από την ελληνική λέξη άσβεστος δηλαδή αυτός που δεν καίγεται. Ονομάζεται αλλιώς και λευκός αμιάντος, ενώ υπολογίζεται πως πάνω από το 90% των προϊόντων αμιάντου παγκοσμίως, αποτελούνται από χρυσοτίλη (Τετώρος, 2014).

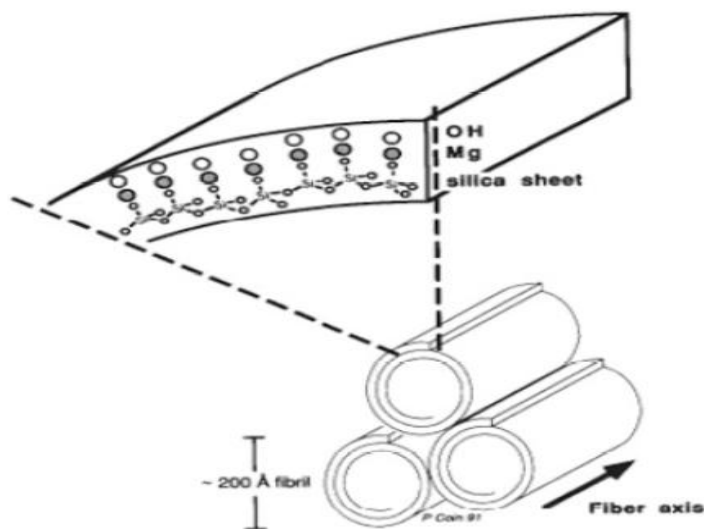
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο ιδιότητες του χρυσοτίλη και τις οποίες δεν εμφανίζουν τα υπόλοιπα αμιαντούχα ορυκτά, η διαλυτότητα και η θερμική υποβάθμιση.

- **Διαλυτότητα:** Ο χρυσοτίλης είναι αδιάλυτος στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητά του εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Οι όξινες συνθήκες σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες αναγκάζουν τις ίνες χρυσοτίλη να διαλύονται σχετικά γρήγορα (Schreir, 1989). Ενώ άλλες μορφές ινών αμιάντου είναι αρκετά ανθεκτικές στα οξέα, ο χρυσοτίλης περιγράφεται ως διαλυτός σε οξύ (Kirk - Othmer, 1985), με μια απώλεια βάρους έως και 56% (ενώ λόγω της εξίσου απώλειας αντίθετων ιόντων, η δομή του παραμένει αμετάβλητη). Εντούτοις μόνο 1% περίπου διάλυση παρατηρείται στις συνήθεις συνθήκες (US Department of Health and Human Services, 1995). Η διαλυτότητα του χρυσοτίλη σε όξινες συνθήκες είναι αναμενόμενη από τη χημική δομή του, η οποία αποτελείται από τα τετραεδρικά στρώματα του πυριτικού άλατος που σχηματίζουν φύλλα. Μεταξύ των στρωμάτων αυτών βρίσκονται στρώματα υδροξειδίου του μαγνήσιου (στρώματα βρουσίτη). Στους περισσότερους σερπεντίνες τα στρώματα πυριτικών αλάτων

και βρουσίτη είναι μικτά και παράγουν δομές με αναμεμιγμένα φύλλα (mixed layers). Στις ποικιλίες αμιάντου τα στρώματα βρουσίτη και πυριτικών τετραέδρων κάμπτονται σε σωλήνες που παράγουν τις ίνες. Το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά είναι διαλυτό στα αραιά οξέα (Budavari et al., 1989).

- **Θερμική υποβάθμιση:** Οι χρυσотиλικές ίνες υπόκεινται σε θερμική αποσύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η θερμική αποσύνθεση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: Στην πρώτη φάση γίνεται αποϋδροξυλίωση (dehydroxylation) ή απώλεια νερού στους 600-780 °C και έπειτα στους 800-850 °C λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης δομών, όπου το άνυδρο προϊόν διαχωρίζεται σε φορστερίτη (Mg_2SiO_4) και χαλαζία (SiO_2). Οι αντιδράσεις αυτές είναι μονόδρομες (HSDB, 1998). Ο φορστερίτης θεωρείται μη καρκινογόνος σε ζωικές μελέτες, είναι μη ινώδης και δεν προκαλεί αμιάντωση στους ανθρώπους (π.χ. Anderson, 1995, Jones et al., 1996).

Στην εικόνα 1.3 φαίνεται η δομή της ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου.



Εικόνα 1.3: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου με τομή που μοιάζει με κυλινδρικό σωλήνα [Sugama et al., 1998].

Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται επιγραμματικά οι ιδιότητες του χρυσοτιλικού αμιάντου κατά τις αντιδράσεις διάσπασης, καθώς και η αντίστασή του σε οξέα και βάσεις.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες χρυσοτιλικού αμιάντου (Αζιώτης, 2009)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ
Αντίσταση σε οξέα	Ευπρόσβλητος από ισχυρά οξέα. Το ιόν του μαγνησίου διαλύεται πλήρως με την πάροδο του χρόνου.
Αντίσταση σε βάσεις	Πολύ ανθεκτικός, εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων και υψηλών θερμοκρασιών
<u>Αντιδράσεις διάσπασης</u>	
Αποϋδροξυλίωση	600-780°C
Καταστροφή δομής	900-1200°C
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	3640-3780
Μείωση αντοχής σε εφελκυσμό (στους 538°C)	40% σε 3 λεπτά
Μέγιστο μέγεθος ίνας (mm)	40
Φορτίο σε υδατικό διάλυμα	Θετικό
Δείκτης διάθλασης	1.50-1.55
Ελαστικότητα	Άριστη
Θερμοκρασία τήξης (°C)	1521
Σκληρότητα (Mohs)	2.5-4.0
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	2.4-2.6
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	10-80
Ειδική θερμότητα (J/kg/°K)	1113

1.5. Χρήσεις αμιάντου

1.5.1. Ιστορική αναδρομή

Από την αρχαιότητα ακόμα ο αμιάντος είχε χρησιμοποιηθεί ευρέως. Η πρώτη καταγεγραμμένη εφαρμογή του έλαβε χώρα στη Φιλανδία το 2500 π.Χ όπου χρησιμοποιήθηκε ανθοφυλλίτης για την ενίσχυση σκευών από πηλό και για την αγγειοπλαστική.

Άλλες πηγές αναφέρουν ότι ο αμιάντος ανακαλύφθηκε από τους αραχίους Έλληνες πριν από δύο χιλιάδες χρόνια. Χρησιμοποιήθηκε ως υλικό για την ενδυμασία των σκλάβων, καθώς και για την κατασκευή φιτιλιών και πετσετών. Ο Στράβων, Έλληνας γεωγράφος του πρώτου αιώνα, προσδιόρισε το πρώτο κοίτασμα αμιάντου στην Εύβοια..

Στο τέλος του 17^{ου} αιώνα ο Μεγάλος Πέτρος της Ρωσίας ξεκίνησε την Παρασκευή χαρτιού από ίνες χρυσοτίλη από τις αποθέσεις στα Ουράλια Όρη. Ουσιαστικά,

όμως, η εξορυκτική δραστηριότητα σε βιομηχανική κλίμακα ξεκίνησε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα στην Ιταλία για την παρασκευή υφάσματος από αμιάντο. Η κατανάλωση όμως ήταν ακόμα μικρής κλίμακας σε σχέση με τον 20ο αιώνα. Με την αυξανόμενη βιομηχανοποίηση της παγκόσμιας οικονομίας, δημιουργήθηκαν νέα προϊόντα τα οποία εκμεταλλεύονταν τις ιδιότητες του αμιάντου. Καθώς η βιομηχανία αμιαντούχων προϊόντων αναπτυσσόταν ραγδαία, επομένως και η ζήτηση, δημιουργήθηκαν προβλήματα όσον αφορά την προσφορά πρωτογενούς υλικού καθώς η Ιταλία, η μεγαλύτερη εξαγωγός στον κόσμο έως τότε, δεν μπορούσε να καλύψει τις συνολικές ανάγκες. Η ανακάλυψη μεγάλων κοιτασμάτων σε Καναδά, Ρωσία και Νότια Αμερική στα τέλη του 19ου αιώνα επέφερε λύση στο πρόβλημα (Us Geological Survey, 2003).

Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ο αμιάντος χρησιμοποιήθηκε συστηματικά σε στρατιωτικές εφαρμογές, για πυροπροστασία και μόνωση. Στα πλοία χρησιμοποιήθηκε σε μονωτικό για λέβητες, δεξαμενές και αγωγούς μεταφοράς ατμού και ζεστού νερού καθώς και σε αυτοκίνητα, αεροσκάφη και τρένα για δίσκους συμπλεκτών και σιαγόνες τροχοπέδησης. Στη χώρα μας ο αμιάντος χρησιμοποιήθηκε ευρέως και κυρίως με τη μορφή του αμιαντοτσιμέντου (Πρατσόλη, 2006).

1.5.2. Βιομηχανικές μορφές αμιάντου

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

– **Ψεκασμένος αμιάντος (Sprayed Asbestos):** Υλικό σε μορφή σπρέι που δημιουργεί στρώματα πάχους 10 – 150mm. Η επικάλυψη με αμιάντο αποτελούσε κυρίως θερμομόνωση, πυροπροστασία, ηχομόνωση.

– **Μόνωση από αμιάντο (Lagging):** Μονωτικές πλάκες σε τοίχους, θαλάμους, πόρτες, στέγες, κυρίως στο εσωτερικό εγκαταστάσεων για πυροπροστασία, ηχομόνωση και θερμομόνωση αλλά και εξωτερικά για προστασία από τις καιρικές συνθήκες. Σε άλλες μορφές ή χύμα σε σωληνώσεις, λέβητες, πλοία, φούρνους, κάτω από δάπεδα ή σε τοίχους για μόνωση (Τετώρος, 2014).

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

– **Αμιαντοτσιμέντο (Asbestos cement):** Το αμιαντοτσιμέντο αποτελεί ένα σύνθετο βιομηχανικό προϊόν, μίγμα τσιμέντου και αμιάντου, το οποίο όταν είναι σε ξηρή κατάσταση έχει πυκνότητα μεγαλύτερη από 1 τόνο/m³ (ΥΕΚΑ, 2003). Πρόκειται για ένα σκληρό υλικό, με ελαφρώς γκρι χρώμα, που περιέχει ίνες αμιάντου σε ποσοστό 10-15% (το Ελληνικό αμιαντοτσιμέντο συνήθως περιέχει 9-12%). Οι ίνες αμιάντου αποτελούν ένα πλέγμα το οποίο προσδίδει στο αμιαντοτσιμέντο την απαιτούμενη αντοχή. Ο αμιάντος είναι ισχυρά εγκλωβισμένος μέσα στο τσιμέντο με φυσικοχημικές δυνάμεις, επομένως είναι μικρός ο κίνδυνος αποδέσμευσης των ινών του όταν το αμιαντοτσιμέντο δε διαταράσσεται. Με αυτή την κατηγορία θα ασχοληθούμε και στην παρούσα διπλωματική εργασία.



Εικόνα 1.4: Εφαρμογή ψεκασμένου αμιάντου (flickr.com)



Εικόνα 1.5: αριστερά σκεπή από αμιαντοτσιμέντο και δεξιά γάντια από υφασμένο αμίαντο

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες προϊόντων αμιαντοτσιμέντου.

- ❖ Η πρώτη περιλαμβάνει δομικά στοιχεία όπως κυματοειδείς ή επίπεδες πλάκες (ημισυμπιεσμένες και υπερσυμπιεσμένες) και φύλλα αμιαντοτσιμέντου, αεραγωγούς, σωλήνες και κάμψεις για καπνοδόχους, διακοσμητικά πλακάκια, δεξαμενές, λεκάνες αποστράγγισης, γλάστρες, ζαρντινιέρες κλπ.
- ❖ Η δεύτερη αποτελείται αποκλειστικά από αμιαντοσωλήνες πίεσης για άρδευση, ύδρευση και αποχέτευση.

Η πλειονότητα των προϊόντων αμιαντοτσιμέντου περιέχει χρυσοτίλη, αλλά μερικά παλιά προϊόντα όπως σωλήνες πίεσης, πλάκες και φύλλα, μπορεί να περιέχουν τους πιο επικίνδυνους τύπους αμιάντου (κροκιδόλιθο και αμοσίτη).

Τα προϊόντα αμιαντοτσιμέντου συχνά μπορεί να βρεθούν πίσω από υλικά τα οποία δεν περιέχουν αμίαντο ή ακόμη και να καλυφθούν με διακοσμητικά ή άλλες επιστρώσεις, και για το λόγο αυτό δεν είναι πάντοτε εύκολα αναγνωρίσιμα. Επίσης μπορεί να βρεθούν σε σύνδεση με άλλα υλικά που περιέχουν αμίαντο. Για παράδειγμα, η στέγη από αμιαντοτσιμέντο μιας αποθήκης μπορεί να φέρει επικάλυψη από ψεκασμένο αμίαντο. Η

παρουσία τέτοιων υλικών μεταβάλλει σημαντικά τον κίνδυνο που συνδέεται με την εργασία σε τέτοιες συνθήκες υλικών. Αυτό γίνεται διότι οι επικαλύψεις που έχουν δημιουργηθεί με τη διαδικασία του ψεκασμού αποτελούν εύθρυπτα στρώματα χωρίς συνεκτικότητα, τα οποία εύκολα διαταράσσονται, οδηγώντας σε πολύ υψηλές εκθέσεις σε ίνες αμιάντου (Πρατσόλη, 2006).

Ο χρόνος ζωής του αμιαντοτσιμέντου κυμαίνεται μεταξύ 20-30 χρόνια. Αυτό σημαίνει ότι μετά το πέρας του χρόνου ζωής το υλικό, εξαιτίας φυσικής φθοράς, απελευθερώνει πιο εύκολα ίνες αμιάντου. Η αύξηση της οξύτητας, με την παρουσία θεικών και ανθρακικών ιόντων μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα του υλικού και να απομακρύνει όλα τα χημικά συστατικά του τσιμέντου από το επιφανειακό στρώμα του υλικού που είναι εκτεθειμένο. Τόσο η διάρκεια της έκθεσης, όσο και η οξύτητα του περιβάλλοντος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό διάλυσης καθώς το στρώμα του τσιμέντου «ξεπλένεται» αφήνοντας εκτεθειμένες τις ίνες του αμιάντου στον αέρα. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου που προέρχονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων είναι υπεύθυνες για την πρόκληση της όξινης βροχής. Συνεπώς οι ενώσεις θεικού και θειώδους που σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις με το τσιμέντο (π.χ. θειικό ασβέστιο) καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τα αρχικά συστατικά που οδηγεί σε περαιτέρω διάβρωση της επιφάνειας του τσιμέντου αυξάνοντας το ρυθμό της απομάκρυνσης του από το επιφανειακό στρώμα του υλικού (Burdett, 2006). Ο ρυθμός της διάβρωσης της επιφάνειας του αμιαντοτσιμέντου εκτιμήθηκε σε 0,024 mm/έτος στο φυσικό περιβάλλον και περίπου 1mm/έτος σε αστικά περιβάλλοντα. Άλλες συνθήκες περιβάλλοντος μπορούν επίσης να επιδράσουν στο ρυθμό της διάβρωσης του αμιαντοτσιμέντου. Η παρουσία στον αέρα ιόντων χλωρίου (π.χ. κοντά στη θάλασσα) ή σε ένα κλίμα που το υλικό παραμένει συνεχώς υγρό (π.χ. σε πύργους ψύξης των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) υπάρχουν αναφορές για αυξημένη αποσάθρωση του τσιμέντου. Από την άλλη, η παρουσία χλωρίδας πάνω στην επιφάνεια του υλικού όπως βρύα, λειχήνες μπορούν να αποτρέψουν την απελευθέρωση των ινών στον αέρα. Ωστόσο, υπό αυτές τις συνθήκες συχνά, διατηρείται η υγρασία και μακροπρόθεσμα μπορεί να αυξήσει την διάβρωση του αμιαντοτσιμέντου (Burdett, 2006).

1.6. Παραγωγή προϊόντων αμιαντοτσιμέντου στην Ελλάδα

Στον Ελλαδικό χώρο λειτούργησαν συνολικά τρία εργοστάσια παραγωγής αμιαντούχων προϊόντων. Το πρώτο και μεγαλύτερο εργοστάσιο αμιάντου στην Ελλάδα λειτούργησε στη Νέα Λάμψακο Εύβοιας από το 1961–1990 (ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε.) με δυναμικότητα παραγωγής 50.000 τόνους αμιαντοτσιμέντου ετησίως, εκ των οποίων το 70% εξαγόταν στο εξωτερικό. Ένα δεύτερο εργοστάσιο από την ίδια εταιρεία ξεκίνησε στη Γέφυρα Θεσσαλονίκης το 1968. Προοδευτικά όλες οι μονάδες του εργοστασίου της ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. μεταφέρθηκαν εκεί, όπου και λειτουργούσε τα τελευταία χρόνια με την επωνυμία «TRASTIC ENTERPRISES Ltd.» με παραγωγή 20.000 τόνους ετησίως.

Το τρίτο εργοστάσιο λειτούργησε στην Πάτρα από το 1969 (ΑΜΙΑΝΤΙΤ Α.Ε.) και το 1994 μετονομάστηκε ως ΙΝΟΤΣΙΜΕΝΤ Α.Ε. με παραγωγή 2.000 τόνους ετησίως τα τελευταία χρόνια λειτουργίας. Η ένωση βιομηχανιών και αμιαντοτσιμέντου Ελλάδας στο παρελθόν αποτελείτο από τις εταιρείες ΕΛΛΕΝΙΤ- ΑΜΙΑΝΤΙΤ - ΕΒΠΑ – ΕΥΕΛΙΤ με δυνατότητα παραγωγής 300.000 τόνους ετησίως και από την εταιρεία – ορυχείο ΜΑΒΕ (Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας), θυγατρική της ΕΤΒΑ.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου, το οποίο προέρχεται από την περιοχή του πρώην εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε στη Ν. Λάμψακο Ευβοίας. Η εκτεταμένη ρύπανση της περιοχής οδήγησε στην ανάγκη διερεύνησης προκειμένου να εντοπιστεί περιβαλλοντικά και οικονομικά ορθός τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος. Για να γίνει πλήρως αντιληπτό το είδος και το μέγεθος του προβλήματος ακολουθεί μια γενικότερη περιγραφή της υφιστάμενης κατάστασης της περιοχής μελέτης.

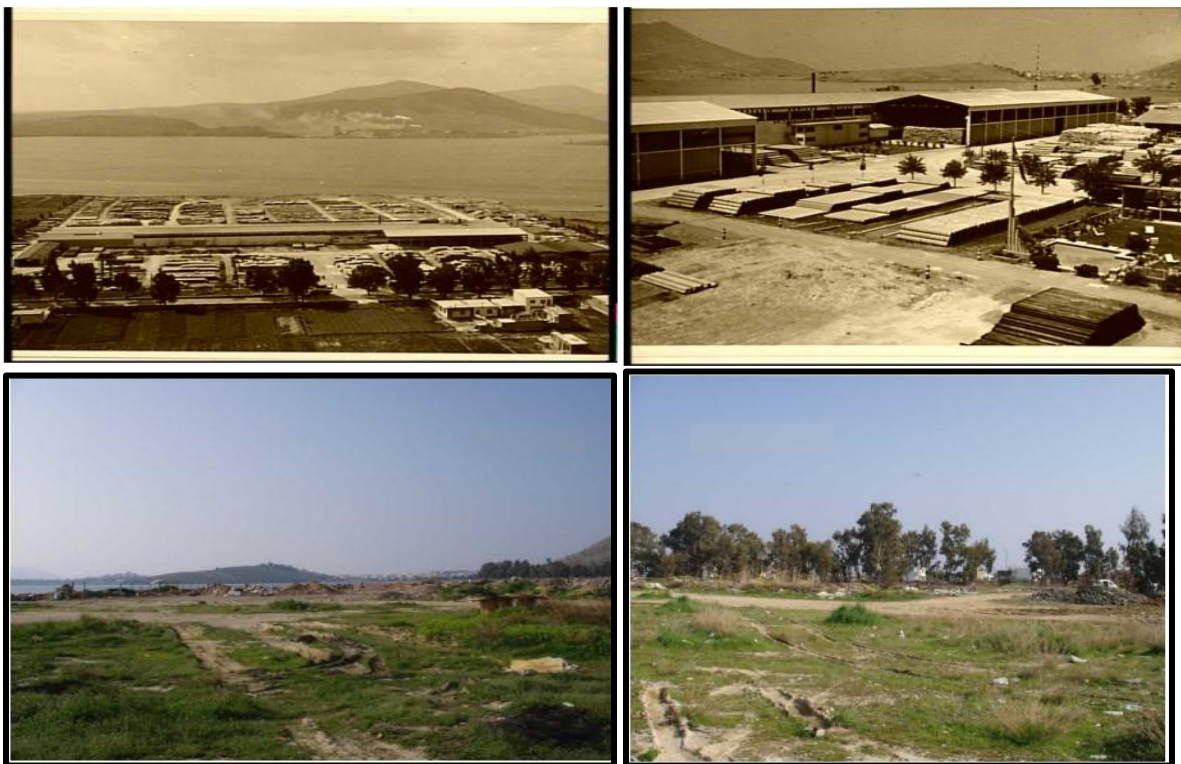
1.7. Εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε στη Ν. Λάμψακο

1.7.1. Η εταιρία

Το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. στη Ν. Λάμψακο Ευβοίας (Εικόνα 1.6), ιδρύθηκε το 1961 και έπαψε να λειτουργεί το 1990. Στο διάστημα των 30 ετών συνεχόμενης παραγωγής προϊόντων αμιαντοτσιμέντου, η εταιρία απασχόλησε 350 – 400 μόνιμους εργαζόμενους.

Το εργοστάσιο αποτελούνταν από έξι τμήματα παραγωγής:

- Τμήμα επίπεδων πλακών
- Τμήμα αυλακωτών πλακών
- Τμήμα σωλήνων ύδρευσης-αποχέτευσης
- Τμήμα κυρτών πλακών
- Τμήμα ειδικών σχημάτων (καμπύλες κλπ)
- Τμήμα ανθοδοχείων



Εικόνα 1.6: Το παλιό εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ την εποχή λειτουργίας του στο πάνω μέρος και φωτογραφίες από την τωρινή κατάσταση της περιοχής του πρώην εργοστασίου στο κάτω μέρος.

Το είδος του αμιάντου που χρησιμοποιούνταν ήταν κυρίως :

α) χρυσοτίλης, τον οποίο προμηθεύονταν από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) της Κοζάνης (ποσοστό > 60 %)

- β) κροκιδόλιθος και
- γ) αμοσίτης από την Αφρική

Η κύρια σύσταση του αμιαντοτσιμέντου ήταν αμίαντος, νερό και τσιμέντο, το οποίο εξήγαγε στην Κύπρο, το Ντουμπάι και διάφορες χώρες της Αφρικής. Το εργοστάσιο δε διοχέτευε προϊόντα στην αγορά της Ευρώπης.

Ωστόσο, λόγω της ελλειπούς ενημέρωσης των εργαζομένων σχετικά με τους κινδύνους του αμιάντου και λόγω της απουσίας των απαραίτητων μέτρων προστασίας (χρήση προστατευτικών масκών), συνολικά διακόσιοι άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους υποφέροντας από αμιάντωση και άλλες μορφές καρκίνου. Το πρώτο κρούσμα εμφανίστηκε το 1973, και τελικά το 1986, μετά από πολλές δικαστικές διαμάχες, άρχισαν να εφαρμόζονται κατάλληλα μέτρα (μάσκες, γάλα μαζί με τα γεύματα κλπ) με αφορμή αποφάσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Οι μετρήσεις αέρα που έγιναν το 1985 στους χώρους του εργοστασίου έδωσαν το αποτέλεσμα των 100 ινών / cm³, συγκέντρωση μεγαλύτερη κατά δεκάδες από το επιτρεπτό όριο (2 ίνες / cm³ για οκτάωρη έκθεση ενός ενήλικα σε χώρους εργασίας σύμφωνα με τον παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας).

Ο αμίαντος δεν έπληξε μόνο τους ίδιους τους εργαζομένους, αλλά και τις οικογένειες αυτών, καθώς μεταφέρονταν μέσω των ρούχων αλλά και του σώματός τους στα σπίτια τους. Πιθανώς ακόμη να έπληξε και κατοίκους της ευρύτερης περιοχής της Ν. Λαμψάκου, μιας και τα βράδια, άφηναν τα φουγάρα ελεύθερα να «διοχετεύουν» με αμίαντο τις γύρω περιοχές, ρυπαίνοντάς τις σταδιακά. Έχουν καταγραφεί αρκετά κρούσματα καρκίνου των πνευμόνων σε κατοίκους της Ν. Λαμψάκου από τότε (Πρατσόλη, 2006).

1.7.2. Γεωγραφικά χαρακτηριστικά

Η υπό μελέτη περιοχή, του πρώην εργοστασίου της ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε., έχει έκταση περίπου ίση με 40 στρέμματα. Ανήκει στην ευρύτερη περιοχή του Ληλάντιου Πεδίου, ονομαστή πεδιάδα στη Χαλκίδα και την Ερέτρια και τοποθετείται περίπου 0,5 km Βορειοδυτικά της

κωμόπολης της Ν. Λαμψάκου και 2,5 km Νοτιοανατολικά από την πόλη της Χαλκίδας, και πρωτεύουσα του νομού Ευβοίας (Εικόνα 1.7).

Οι πρώην εγκαταστάσεις απέχουν ελάχιστα μέτρα από τις ακτές του Ευβοϊκού Κόλπου, ενώ παράλληλα, στην ακριβώς αντίπερα πλευρά του κόλπου, εδρεύει το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου Χαλκίδας. Όπως διακρίνεται από τον τοπογραφικό χάρτη της Γεωγραφικής Υπηρεσίας Στρατού (Εικόνα 1.8), η περιοχή μελέτης καθορίζεται από το απόλυτα ήπιο ανάγλυφο, μιας και υψομετρικά βρίσκεται στο επίπεδο της θάλασσας ($Z=0\text{m}$). Το ανάγλυφο της ευρύτερης περιοχής καθορίζεται από το Βαθροβούνι, με μέγιστο υψόμετρο 189m. Τόσο η πόλη της Χαλκίδας, όσο και η Ν. Λάμψακος απέχουν λιγότερο από 0,5km από τους πρόποδες του λόφου.



Εικόνα 1.7: Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης καθώς και της γύρω περιοχής

[<https://maps.google.com/>]



Εικόνα 1.8: Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής μελέτης (κίτρινο πλαίσιο) και της ευρύτερης αυτής περιοχής (ΦΥΛΛΟ : ΧΑΛΚΙΣ, Κλίμακα : 1:50.000, Πηγή : Γ.Υ.Σ.)

1.7.3. Κλιματολογικές συνθήκες

Το κλίμα της περιοχής επηρεάζει τη ρύπανση, κυρίως του αέρα, και εξαρτάται από την υγρασία και τον άνεμο. Η υγρασία εμποδίζει τις αιωρούμενες ίνες να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα, και ο άνεμος όταν φυσά με μεγάλη ένταση μπορεί να μεταφέρει το πρόβλημα μιας ρυπασμένης περιοχής έως και πολλά χιλιόμετρα μακριά. Στη συνέχεια, παρατίθενται στατιστικά στοιχεία που αφορούν την υγρασία και τους ανέμους στις εγκαταστάσεις.

Από μετρήσεις που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν (Πρατσόλη, 2006), μπορούν να προκύψουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα πολύ υψηλά ποσοστά υγρασίας που χαρακτηρίζουν την περιοχή, και που είναι δυνατό να αγγίζουν σχεδόν το 78 %, σε συνάρτηση με την σχετικά αδύναμη ένταση των ανέμων (1-4 Beaufort) που πνέουν στην περιοχή, δρουν θετικά στην περίπτωση

της ρύπανσης της ατμόσφαιρας της εν λόγω περιοχής. Εμποδίζουν, δηλαδή, τις όποιες αιωρούμενες αμιαντούχες ίνες να παραμείνουν στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Για να καθίσταται ευκολότερα δυνατή η συγκράτηση των αιωρούμενων ινών στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητη: α) η παντελής απουσία υγρασίας και β) η παρουσία ισχυρών πνεόντων ανέμων.

- Οι Βόρειοι άνεμοι οι οποίοι «πλήττουν» την περιοχή από την εποχή της λειτουργίας του εργοστασίου μέχρι σήμερα, σε περιόδους ελάχιστης υγρασίας, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι αιωρούμενες ίνες, οι οποίες κατάφεραν να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για κάποιο διάστημα, ρύπαναν, εκτός από την περιοχή της Ν. Λαμψάκου, και γειτονικές περιοχές όπως ο Μύτικας, ο Άγιος Νικόλας και το Βασιλικό. Δε μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό της τότε ρύπανσης, εφόσον δεν υπάρχουν μετρήσεις της περιόδου εκείνης.

1.7.4. Οι χώροι του πρώην εργοστασίου

Από το 1990 και μετά, όπου το εργοστάσιο έπαψε να λειτουργεί, οι εγκαταστάσεις γκρεμίστηκαν εξ ολοκλήρου και τα διάφορα αμιαντούχα απόβλητα θάφτηκαν σε βάθος ½ m περίπου τόσο στους ακάλυπτους από τσιμέντο χώρους της έκτασης του πρώην εργοστασίου (Εικόνα 1.9), όσο και στην παραλία, καθώς και σε μικρά βάθη μέσα στη θάλασσα. Τα απόβλητα αυτά, παρόλο που στην πλειονότητά τους είναι προϊόντα ΕΛΛΕΝΙΤ, δεν περιορίζονται μόνο σε αυτά. Διαφόρων ειδών απορρίμματα, μπάζα (κυρίως στοιβαγμένοι όγκοι πετρωμάτων) καθώς και εγκαταλελειμμένες κατοικίες Ρομά, που κατά διαστήματα κατασκηνώνουν στο προαύλιο του εργοστασίου.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τόσο η παραλία («Αμμουδιά») που οριοθετείται από τα όρια της έκτασης του εργοστασίου (σε όλο το Δυτικό, Βόρειο και Βορειοανατολικό της κομμάτι) όσο και το θαλάσσιο αντίστοιχα τμήμα (αρκετά δεκάδες μέτρα) εμφανίζουν έντονα την παρουσία αποβλήτων αμιαντοτσιμέντου (Εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.9: Αμιαντούχα απόβλητα στο χώρο του πρώην εργοστασίου



Εικόνα 1.10: Διάσπαρτα κομμάτια αμιαντοστισμένου κατά μήκος της παραλίας

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που αναφέρθηκαν, είναι εμφανής η έντονη ρύπανση που έχει προκληθεί από τα απόβλητα αμιαντοστισμένου, όχι μόνο στο χώρο του πρώην εργοστασίου και της γειτονικής παραλίας, αλλά και στις γύρω κατοικημένες περιοχές. Κρίνεται, λοιπόν, αναγκαία η άμεση εύρεση μεθόδου εξυγίανσης της περιοχής.

1.8. Υφιστάμενες μελέτες αποκατάστασης ρυπασμένων πεδίων

Από βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε (Gulumian et al., 2005, Jones et al., 2001, Horikoshi et al., 2014), η μέθοδος που επιλέχθηκε ως αποδοτικότερη υπό ενεργειακό και περιβαλλοντικό πρίσμα είναι αυτή της επεξεργασίας με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων έχει εφαρμοστεί στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από πτητικές και μη πτητικές οργανικές ενώσεις (Jones et al., 2001). Σε έρευνα που διεξήχθη, βρέθηκε ότι τα μικροκύματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση της εκχύλισης των ρυπαντών από το έδαφος, ενώ παράλληλα επηρεάζουν και τις ιδιότητες του εδάφους (Punt et al., 1999). Υψηλές ηλεκτρικές απώλειες έχουν καταγραφεί σε μεταλλεύματα σιδήρου (αιματίτη και μαγνητίτη) και σε εδάφη με μικρές αλατότητες.

Στην Ιαπωνία, μετά το καταστροφικό τσουνάμι στις 11 Μαρτίου 2011, ένας τεράστιος όγκος απορριμμάτων δημιουργήθηκε στην περιοχή, στα οποία βρέθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις αμιαντούχων υλικών. Μέσα στα συντρίμια δημιουργήθηκαν τοξικές συνθήκες, οι οποίες αποτελούν σοβαρό περιορισμό στην αναδόμηση της πληγείσας περιοχής. Οι αρχές της περιοχής αναγκάστηκαν να αποφασίσουν για την αποδοτικότερη επιλογή απορρύπανσης της περιοχής. Για την αποτελεσματικότερη διαχείριση αυτού του όγκου των απορριμμάτων, λήφθηκε η απόφαση να κατασκευαστεί στο πεδίο μια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων (Horikoshi et al., 2014). Η μονάδα αυτή ήταν βασισμένη στη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, και προσαρμοσμένη στις ανάγκες της μελετώμενης περιοχής. Λόγω του ιδιαίτερα μεγάλου όγκου αποβλήτων ήταν επιτακτική η άμεση αντιμετώπιση του προβλήματος. Η μέθοδος επεξεργασίας με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων φέρει άμεσα αποτελέσματα. Παράλληλα η μονάδα που κατασκευάστηκε είχε τη δυνατότητα επεξεργασίας 2000 kg/d, ώστε να ανταποκρίνεται στις υψηλές απαιτήσεις που προέκυψαν εξαιτίας του τεράστιου όγκου συντριμμιών.

2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΙΑΝΤΟΥΧΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η ανάγκη της επεξεργασίας των υλικών που περιέχουν αμίαντο (Asbestos Containing Materials – ACMs), με σκοπό την αποτοξικοποίηση, αδρανοποίηση ή μετατροπή/αποσύνθεσή τους, υπήρξε επιτακτική, έπειτα από τη συσχέτιση της εισπνοής των ινών του με έναν αριθμό ασθενειών καθώς και της εκτεταμένης χρήσης του εδώ και δεκαετίες. Η ασφαλής διάθεση αμιάντου έχει θεωρηθεί ως μία από τις πιο δύσκολες και δαπανηρές προκλήσεις στην περιβαλλοντική μηχανική και τη δημόσια υγεία.

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

2.1. Διάθεση σε 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, 2012).

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 πολυδифαινυλίου (Γιδαράκος, 2006; Zaremba et al., 2008). Λόγω του είδους των αποβλήτων και για να επιτευχθεί μείωση των πιθανοτήτων διαφυγής ινών αμιάντου, προστίθεται ακόμα μία αντίστοιχη κάλυψη, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται διπλό τοίχωμα προστασίας. Τα απόβλητα αμιάντου ενδέχεται να απαρτίζονται από δομικά υλικά, κομμάτια καλωδίων κα., δηλαδή αιχμηρά αντικείμενα, που εύκολα μπορούν να τρυπήσουν το τοίχωμα πριν φτάσουν στον τόπο απόρριψης.

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

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



Εικόνα 2.1: Αποθήκη αποβλήτων αμιάντου σε ΧΥΤΕΑ (Gidarakos et al., 2008)

2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι φυσικές διεργασίες επεξεργασίας αποτελούν τις πιο κοινές αναπτυγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων αμιάντου.

Οι φυσικές διεργασίες περιλαμβάνουν τρεις κύριες μεθόδους:

- A) τη θερμική διεργασία,
- B) την ακτινοβολία μικροκυμάτων και
- Γ) τη λειοτρίβηση ή άλλη μηχανική μέθοδο,

Άλλες μεθόδους επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών αποτελούν οι χημικές διεργασίες, η μέθοδος της σταθεροποίησης- στερεοποίησης, η υδροθερμική επεξεργασία καθώς και η διεργασίες πυριτοποίησης (Gulumian et al, 2005).

2.2.1. Φυσικές διεργασίες

2.2.1.1. Θερμική επεξεργασία

Με τη θερμική επεξεργασία, δεν έχει διαπιστωθεί αλλαγή στη δομή του αμιάντου και μετατροπή του σε μη τοξικό υλικό, σε θερμοκρασίες κάτω των 500 °C (Gulumian et al, 2005). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C ο χρυσοτίλης μετατρέπεται σε φορστερίτη και ακόμη με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας αναφέρονται καλύτερα αποτελέσματα. Σύμφωνα με μελέτες, από τους 600 έως τους 800°C, λαμβάνει χώρα η πλήρης αποϋδροξυλίωση του χρυσοτίλη και σχηματίζεται άνυδρος σερπεντινίτης (Zaremba et al, 2008). Το υλικό αυτό δεν φέρει κανένα από τα χαρακτηριστικά της δομής και των ιδιοτήτων του χρυσοτίλη. Έτσι, στους 1000 – 1250 °C, με κατάλληλη θερμική επεξεργασία, ο αμιάντος μετατρέπεται σε μη-επικίνδυνο υλικό πυριτικής σύστασης (forsterite strips), ενώ σε συνθήκες άνω των 1250 °C, μετατρέπεται σε πυριτικό γυαλί (υαλοποίηση) με απώτερο στόχο την ανακύκλωσή του, π.χ. για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών (Gualtieri et al, 2000).

Εντούτοις, έχει διαπιστωθεί ότι το κόστος της συγκεκριμένης τεχνολογίας μπορεί να περιορισθεί, μειώνοντας την θερμοκρασία λειτουργίας με χρήση πρόσθετων ουσιών, όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) (Fujishige et al., 2006). Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μειωθεί η θερμοκρασία μετατροπής του αμιάντου στους 700 °C, με τελικό προϊόν το σπουρίτη [$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$] (Κουσαίτη, 2012).

Το σοβαρότερο ίσως μειονέκτημα, παρόλο που οι θερμικές διεργασίες αποτελούν τη βέλτιστη περιβαλλοντική λύση (χωρίς προσθήκη επικίνδυνων χημικών και τελικό πλήρως αδρανοποιημένο προϊόν), είναι το υψηλό κόστος τους εξαιτίας των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια. Στην υαλοποίηση απαιτείται οι πρώτες ύλες να έχουν σχετικά σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο πρέπει να υφίσταται καλός έλεγχος κατά την προσθήκη τους, όπως επίσης απαιτείται προσοχή στο κοκκομετρικό μέγεθος των εισροών. Τέτοιου είδους έλεγχοι αυξάνουν περισσότερο το κόστος αφού ο αμιάντος, στις περισσότερες των περιπτώσεων, δεν απαντάται μόνος του, αλλά ως προσθήκη σε διάφορα υλικά με κυμαινόμενη συγκέντρωση (5% -100%) και συνεπώς ο υπολογισμός της αναλογίας των υλικών γίνεται δυσκολότερος (Γιδαράκος, 2006, Roger et al, 1991).

2.2.1.2. Μηχανικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι αυτές έχουν σκοπό τη μετατροπή των αποβλήτων αμιάντου σε άμορφο υλικό. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μεγάλων φορτίων (συνήθως 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; Γιδαράκος, 2006).

2.2.1.3. Ακτινοβολία μικροκυμάτων

Η χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι ένας εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας αποβλήτων με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση των επιμέρους συστατικών τους. Είναι ένα δυνατό εργαλείο με το οποίο επιτυγχάνεται η μεταφορά ενέργειας ακριβώς εκεί που χρειάζεται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας και επιπλέον καθιστά δυνατή την εφαρμογή σε διάφορα περιβάλλοντα. Έχει αποδειχθεί ανταγωνιστική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εξυγίανσης, είναι ενεργειακά αποδοτική και επιτυγχάνει τα επιθυμητά αποτελέσματα σε πολύ λιγότερο χρόνο από άλλες ενεργειακά αποδεκτές μεθόδους.

Άλλο ένα πλεονέκτημα οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παράγεται κανένα επικίνδυνο παραπροϊόν, επομένως δεν διατρέχεται κίνδυνος περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Στην περίπτωση της επεξεργασίας με μικροκύματα, τα απόβλητα αμιάντου αδρανοποιούνται σε μη – επικίνδυνες πυριτικές φάσεις/δομές με θερμική επεξεργασία μικροκυμάτων. Συνήθως, προστίθεται μια μικρή ποσότητα ενεργοποιητή (microwave – sensitive activator) και στη συνέχεια το υλικό δέχεται ακτινοβολία για μερικά λεπτά με ένταση 2,54 GHz ενώ 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).

Η μέθοδος εφαρμόστηκε αρχικά σε ίνες κροκιδόλιθου οι οποίες ακτινοβολήθηκαν με 2,3 GHz για 20 λεπτά σε 300 °C σε ατμοσφαιρικό αέρα ή σε 110 και 165 °C σε διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή προκάλεσε οξείδωση του σιδήρου. Η οξείδωση του σιδήρου με χρήση ακτινοβολία μικροκυμάτων θεωρείται ότι μειώνεται η τοξικότητά τους λόγω της μειωμένης ικανότητάς τους να ενεργοποιήσουν την υπεροξείδωση των λιπιδίων (Gulumian & Polak, 1998).

Σε μελέτη που διεξήχθη το 2005 από μια ομάδα επιστημόνων στο Πανεπιστήμιο της Modena (Leonelli et al., 2005), μελετήθηκε η αδρανοποίηση αποβλήτων που περιέχουν αμιάντο (ACW) μέσω ακτινοβολίας μικροκυμάτων και η χρήση τους στην κατασκευή κεραμικών. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα πρέπει να θερμανθούν σε ελάχιστη θερμοκρασία $T=803\text{ }^{\circ}\text{C}$ έτσι ώστε να υπάρξει αλλαγή της ινώδους μορφής του αμιάντου σε κρυσταλλική και να επέλθει θερμική αδρανοποίηση. Συγκεκριμένα, έγιναν 2 μετρήσεις. Μια στα 2.45 GHz, στους 1200 °C για 13 min και μια στις ίδιες συνθήκες για 25 min. Μετά από μετρήσεις σε XRD και SEM παρατηρήθηκε ότι στην πρώτη περίπτωση επήλθε σχηματισμός φορστερίτη (Mg_2SiO_4). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την αποτελεσματική αδρανοποίηση του δείγματος, αφού ο φορστερίτης αποτελεί ένα εντελώς ακίνδυνο πυριτικό μαγνήσιο. Στη δεύτερη περίπτωση και στα 25 min παρατηρήθηκε υαλοποίηση του δείγματος.

Σε άλλη μελέτη που διεξήχθη από την ίδια ομάδα αργότερα τον ίδιο χρόνο (D.N. Boccaccini et al., 2006), μελετήθηκε η ανακύκλωση αδρανοποιημένου αμιάντου μέσω της χρήσης του στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών. Συγκεκριμένα, υπήρξε αντικατάσταση σκόνης πλούσιας σε Mg, με αδρανοποιημένο αμιάντο σε ποσοστό 16-20 %. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν μικρές αλλαγές στην απορρόφηση του νερού, με την αύξηση του αδρανοποιημένου αμιάντου, καθώς και μικρές αλλαγές στο πορώδες. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξανόταν το ποσοστό του βάρους του αδρανοποιημένου αμιάντου τόσο καλύτερη συμπεριφορά εμφάνιζε το δείγμα απέναντι σε θερμικό σοκ.

Εξετάστηκε ακόμα η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα για αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού προβλήματος λόγω αμιάντου που προκλήθηκε από το καταστροφικό τσουνάμι στην Ιαπωνία (Horikoshi et al., 2014) . Τα τελικά αποτελέσματα έδειξαν πως υπήρξε πλήρης εξάλειψη των ινών του χρυσοτίλη στους 800 °C με τη χρήση ακτινοβολίας

μικροκυμάτων, ενώ με τη μέθοδο συναγωγής θερμότητας τα ίδια αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στους 1000 °C.

2.2.2. Χημικές διεργασίες

Οργανικές και ανόργανες ενώσεις μικρού ή μεγάλου μοριακού βάρους έχουν χρησιμοποιηθεί για να καλύψουν, να αντικαταστήσουν ή να κινητοποιήσουν συγκεκριμένες χημικές ομάδες ή ιόντα που υπάρχουν πάνω στις επιφάνειες των ινών του αμιάντου ή στα κρυσταλλικά σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με σκοπό την αναστολή συμμετοχής τους σε επιβλαβείς για τον ανθρώπινο οργανισμό αντιδράσεις. Αυτές οι διαδικασίες κυμαίνονται από απλές επεξεργασίες σε χαμηλές θερμοκρασίες έως και πολύπλοκες χημικές τροποποιήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες (Gulumian, 2006):

- Επεξεργασίες που αφορούν τα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας της ίνας
- Επεξεργασία που αφορά τις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικής επιφάνειας της ίνας
- Επεξεργασία με πολυμερή
- Επεξεργασία με οξέα

2.2.2.1. Επεξεργασίες που αφορούν τα μεταλλο-ιόντα της επιφάνειας της ίνας

Δέσμευση φωσφόρου στο μαγνήσιο με POCl_3 : Μία άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε με σκοπό την εμπορική εφαρμογή, ήταν η τροποποίηση της επιφάνειας του χρυσουλιτικού αμιάντου με την δέσμευση ατόμων φωσφόρου, σχηματίζοντας χρυσοφωσφορικές ίνες, όρος και διαδικασία που προτάθηκαν από τους Lalancette & Dunnigan (1982,1984) και Lalancette et al.(1985,1987). Οι αλκαλικές ομάδες των $\text{Mg}(\text{OH})_2$ στην επιφάνεια της ίνας αντιδρούν με POCl_3 για τον σχηματισμό στρωμάτων Mg-O-P, διαδικασία η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκχύλισης Mg^{2+} από την επιφάνεια (Jaurand et al., 1988).

Επεξεργασία με στοιχεία σπάνιων γαιών: Σερπεντιτικός αμίαντος υποβλήθηκε σε επεξεργασία με στοιχεία σπάνιων γαιών όπως το λανθάνιο, το δημήτριο, το νεοδύμιο και το πρασεοδύμιο σε θερμοκρασία δωματίου για μικρό χρονικό διάστημα. Οι

επεξεργασμένες ίνες παρουσίασαν μειωμένη κυτταροτοξικότητα σε πνευμονικά κύτταρα ανθρώπινου εμβρύου και μείωση της ικανότητας παραγωγής ελεύθερων ριζών (Fan et al., 2001).

2.2.2.2. Επεξεργασία που αφορά τις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) της κρυσταλλικές επιφάνειας της ίνας

Επιφανειακή παραγωγοποίηση (Σιλανοποίηση): Στις ίνες αμιάντου θεωρείται πως η σιλανοποίηση καθιστά περισσότερο υδροφοβική την ίνα. Μπλοκάροντας τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια της ίνας, μειώνεται η ικανότητά τους να εισχωρούν στα κύτταρα. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα μιας τέτοιας επεξεργασίας είναι η θέρμανση των ινών υπό κενό και έπειτα ο βρασμός αυτών με επαναρροή, για 6 ώρες, σε ξηρό τολουένιο (C_8H_8 ή $C_{10}H_8$) (Αξιώτης, 2009).

2.2.2.3. Επεξεργασία με πολυμερή

Έκθεση σε προσχηματισμένα πολυμερή: Ιονικά και μη πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των ινών αμιάντου. Η απορρόφησή τους γίνεται μέσα σε υδατικό διάλυμα, στους 37 °C (καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες), υπό ανάδευση. Ο ακριβής μηχανισμός της δέσμευσης των πολυμερών στην επιφάνεια των ινών, δεν έχει ακόμα διασαφηνιστεί. Ο πιο αποδεκτός αναφέρει πως τα ανιονικά πολυμερή ενώνονται με τα κατιονικά κέντρα του χρυσοτίλη. Έχει διαπιστωθεί πως το πιο αποτελεσματικό πολυμερές, από αυτά που έχουν ερευνηθεί, είναι το CMC, πετυχαίνοντας αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη (Μούσιος, 2010).

Άμεσος πολυμερισμός ή εμποτισμός της επιφάνειας των ινών: Οι επιφάνειες της ίνας μπορούν και συμπεριφέρονται ως καταλύτες κατά την παρουσία H_2O_2 . Η αρχή της διεργασίας αφορά στη συνένωση της ίνας με την πολυμερισμένη ουσία, η οποία γίνεται βάσει της παραγωγής ελεύθερων ριζών OH^\cdot από το H_2O_2 , σύμφωνα με την αντίδραση Fenton. Η αποτοξικοποίηση με αυτή τη μέθοδο αποδίδεται στην μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας της ίνας προς καταλυτική δράση και στην ικανότητα, των λιγνιτικών

πολυμερών που σχηματίζονται, να απαλλάσσουν τα επικίνδυνα στοιχεία (Habaue et al, 2006).

2.2.2.4. Επεξεργασία με οξέα

Η χημική σταθεροποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου αλλά και των άλλων ειδών αμιφβολιτικού 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 χρυσοτιλικού, σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ένας συνδυασμός από ισχυρά οξέα και μιας πηγής ιόντος φθορίου, διαλύουν εντελώς τόσο τα οξειδία του μαγνησίου όσο και του πυριτίου στον χρυσοτιλικό 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. Για το λόγο αυτό, έχουν γίνει προσπάθειες για την επίτευξη της αποτοξικοποίησης με χρήση λιγότερο επικίνδυνων οξέων. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Βαλουμά, 2014) αποδείχθηκε η αποτελεσματικότητα του οξαλικού οξέος για την διαλυτοποίηση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη των ινών του χρυσοτιλικού αμιάντου. Το οξαλικό οξύ είναι ένα μέτριας ισχύος και τοξικότητας οργανικό οξύ. Αυτό το είδος επεξεργασίας, ίσως να μην αποτελεί διαδικασία αποτοξικοποίησης των ινών του αμιάντου στην κυριολεκτική του έννοια, δηλαδή 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.

2.2.3. 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 αμιάντο. Η τεχνολογία βασίζεται στην ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους, με υλικά όπως τσιμέντο, ασβέστης, 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 συστατικών (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 αποτελεί 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. Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση ορίζουν το κρίσιμο σημείο (Critical Point – CP) πάνω στο διάγραμμα φάσεων. Όταν μία καθαρή ουσία βρίσκεται σε

θερμοκρασία και πίεση πάνω από τις κρίσιμες τιμές, τότε παρουσιάζει ιδιότητες που δε θα μπορούσαν να χαρακτηρίσουν ούτε ένα υγρό, αλλά ούτε και ένα αέριο. Γι' αυτό το λόγο θεωρείται ότι βρίσκεται σε μία νέα κατάσταση που ονομάζεται υπερκρίσιμη.

2.2.5. Διεργασίες πυριτοποίησης

Οι μέθοδοι πυριτοποίησης χαρακτηρίζονται από την μετατόπιση των ατόμων υδρογόνου που συνήθως συνδέονται στις ομάδες σιλανόλης. Η σύνδεση με τις εν λόγω ομάδες πραγματοποιείται μέσω οργανοσιλυλικών 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). 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).

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 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Η σύνθεση βασίζεται στην επανάληψη των δύο κύριων τμημάτων, που αντιπροσωπεύονται από το $Mg(OH)_2$ και το SiO_2 . Βάσει αυτής της διάταξης το άτομο του οκτάεδρου μαγνησίου μοιράζεται ένα οξυγόνο με το τετράεδρο 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 χρυσotίλη 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 υλικό που προκύπτει από την αντίδραση πυριτοποίησης έχει ένα πολυμερές σιλικόνης τύπου ρητίνης, και πάλι επηρεάζεται πιθανώς από την αρχική πυριτική δομή του χρυσotίλη. Συνεπώς, τα πολυμερή που παράγονται μέσω των διεργασιών πυριτοποίησης πρέπει να χαρακτηρίζονται από κάποιες νέες λειτουργίες (Habaue et al., 2008).

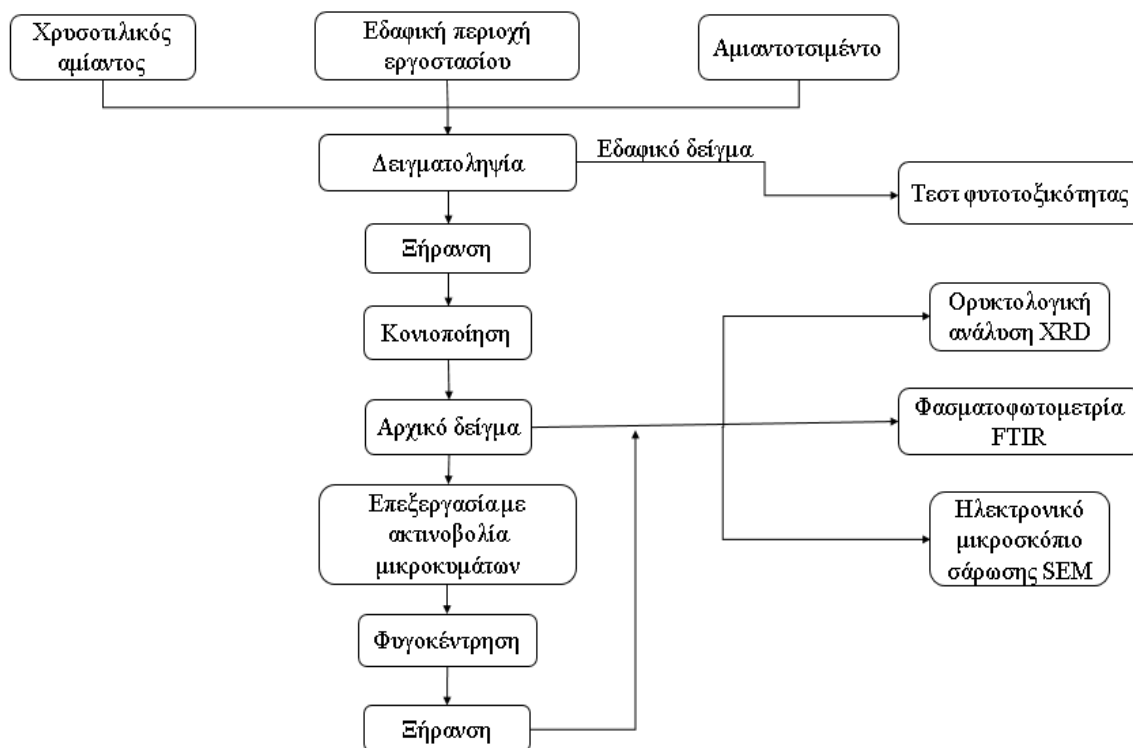
Στην παρούσα διπλωματική έγινε επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου μέσω διεργασιών πυριτοποίησης με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Ως βασικό αντιδραστήριο επιλέχθηκε το διένυδρο οξαλικό οξύ $[(C_2H_2O_4) 2H_2O]$, το οποίο χαρακτηρίζεται ως μέτριας ισχύος οργανικό οξύ, φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν καθαρή υδρύαλος (K_2SiO_3) και τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο ($SiC_8H_{20}O_4$) (TEOS), ενώσεις με βάση το πυρίτιο. Η χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων σε συνδυασμό με τα παραπάνω αντιδραστήρια επιτάχυνε τη διαδικασία πυριτοποίησης, μειώνοντας κατά πολύ το χρόνο επεξεργασίας του υλικού, με αποτέλεσμα την μετατροπή του σε άμορφο πυριτικό.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε επεξεργασία αμιαντοτσιμέντου, καθώς και καθαρού χρυσotιλικού αμιάντου, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους έκθεσης σε ακτινοβολία μικροκυμάτων, με σκοπό την αποτοξικοποίησή τους και τη μετατροπή τους σε άμορφο υλικό. Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου προέρχονται από την περιοχή του πρώην

εργοτασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε στη Ν Λάμψακο Ευβοίας, η οποία αποτελεί και την περιοχή μελέτης. Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η εύρεση των βέλτιστων ενεργειακά συνθηκών επιτυχίας του πειράματος, με απώτερο στόχο την εφαρμογή τους ως πιθανή μέθοδο αποκατάστασης της περιοχής μελέτης. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε δοκιμή διαλύματος οξαλικού οξέος $[(C_2H_2O_4) \cdot 2H_2O]$ (pH=2.65), Tetraethyl orthosilicate (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$ (pH=10) και υδρύαλου (K_2SiO_3) , καθώς και απιονισμένου H_2O , το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν δείγμα αναφοράς. Για την εξαγωγή των συμπερασμάτων, έγιναν αναλύσεις των παραπάνω διαδικασιών, με τη χρήση ορυκτολογικής ανάλυσης **XRD**, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης **SEM** και φασματοφωτομετρίας **FTIR**. Επίσης, έγινε εκτίμηση του δείκτη βλαστικότητας για τον προσδιορισμό της φυτοτοξικότητας της εδαφικής περιοχής της δειγματοληψίας. Το τεστ φυτοτοξικότητας στοχεύει στην άμεση εκτίμηση της επίδρασης ενός δείγματος σε ζωντανούς οργανισμούς. Παρακάτω, παρουσιάζεται η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας.

Στο Διάγραμμα 3.1 καταγράφεται το σύνολο των διεργασιών που έλαβαν χώρα κατά την πειραματική διαδικασία.



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης

3.1. Δειγματοληψία

Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκαν δυο διαφορετικά είδη αμιαντούχων υλικών:

- Καθαρός χρυσοπυλκός αμίαντος.
- Αμιαντοτσιμέντο.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε και τεστ φυτοτοξικότητας σε εδαφικό δείγμα .

Όσον αφορά τον χρυσοπυλκός αμίαντο, προέρχεται από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (MABE) και αποτελεί το τελικό προϊόν επεξεργασίας.

Τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου, καθώς και τα εδαφικά δείγματα, συλλέχθηκαν από το παλιό εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε. στη Ν. Λάμψακο Ευβοίας.

Έγιναν συνολικά 2 επισκέψεις στο χώρο. Κατά την πρώτη δειγματοληψία, συλλέχθηκαν δείγματα αμιαντοτσιμέντου καθώς και ποσότητα χώματος από το έδαφος κατά μήκος της, γειτονικής στο εργοστάσιο, παράκτιας ζώνης . Για τα δείγματα από το έδαφος, σκάφθηκαν συνολικά 6 λάκκοι βάθους 30 cm περίπου ο καθένας (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Λάκκοι βάθους 30 cm, οι οποίοι σκάφθηκαν κατά μήκος της γειτονικής στο εργοστάσιο παραλίας, κατά την πρώτη δειγματοληψία

Κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας, συλλέχθηκαν δείγματα μέσα από το χώρο του πρώην εργοστασίου. Σκάφθηκε λάκκος βάθους 15 cm και συλλέχθηκαν κομμάτια αμιαντοτσιμέντου. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δείγματα αμιαντοτσιμέντου βρίσκονταν διάσπαρτα στο έδαφος, σε όλη την έκταση του πρώην εργοστασίου και της παραλίας, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες που ακολουθούν (Εικόνα 3.2). Τα τεμάχια αμιαντοτσιμέντου είναι σπασμένα, σε διάφορες διαστάσεις, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα απελευθέρωσης των ινών του αμιάντου στην ατμόσφαιρα, σε μια περιοχή πυκνοκατοικημένη. Κατά την πραγματοποίηση και των δύο δειγματοληψιών, λήφθηκαν όλα τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας.



Εικόνα 3.2: Επιφάνεια εδάφους στην περιοχή του παλιού εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε



Εικόνα 3.3: Διάσπαρτα μικρά και μεγάλα κομμάτια αμιαντούχων αποβλήτων στην περιοχή του παλιού εργοστασίου ΕΛΛΕΝΙΤ Α.Ε

3.2. Έλεγχος φυτοτοξικότητας

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας εδαφών, ιζημάτων, κομπόστ και βιομηχανικών λασπών μπορεί να γίνει με την εκτίμηση του δείκτη βλαστικότητας (Germination Index –GI), ο οποίος επιτρέπει τον προσδιορισμό της φυτοτοξικότητας ενός ρυπασμένου στερεού υλικού σε μικρό χρονικό διάστημα (τρεις μέρες) και με μικρό κόστος. Η φυτοτοξικότητα προσδιορίζεται από τη σύγκριση της βλαστικότητας (ανάπτυξη ριζών), κάποιου είδους σπόρων στο υπό μελέτη ρυπασμένο έδαφος και της βλαστικότητας των ίδιων σπόρων σε πρότυπο εδαφικό υλικό (δείγμα αναφοράς).

Ο δείκτης βλάστησης υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$G.I (\%) = \frac{\Psi}{x_0} \frac{D}{C} 100$$

Όπου:

- Ψ : ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα.
- x_0 : ο μέσος όρος των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς.
- C : ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο δείγμα αναφοράς.
- D : ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα.

Η τιμή του δείκτη βλάστησης καθορίζει την φυτοτοξικότητα του ρυπασμένου εδάφους ως εξής:

- Δείκτης Βλάστησης = 0-65% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοτοξικό.
- Δείκτης Βλάστησης = 66-100% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως μη φυτοτοξικό.
- Δείκτης Βλάστησης = >100% το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοδιεγερτικό.

Μια ακόμα παράμετρος, που μπορεί να δώσει εξίσου σημαντικά στοιχεία για την τοξικότητα ενός στερεού δείγματος είναι ο συντελεστής αναστολής βλάστησης των σπόρων, ο οποίος καθορίζει την επί τις εκατό αναστολή της βλάστησης των σπόρων η οποία οφείλεται στην τοξικότητα ρύπων που πιθανόν βρίσκεται μέσα στο έδαφος. Ο συντελεστής αναστολής βλάστησης προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

Συντελεστής Αναστολής Βλάστησης (των σπόρων ή του μήκους των ριζών)

$$\frac{A-B}{A} 100\%$$

Όπου:

- A: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο δείγμα αναφοράς
- B: ο μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν ή ο μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα.

3.2.1. Όργανα και υλικά

Για την διεξαγωγή των τεστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε σετ Phytotoxkit. Για τις δοκιμές που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν σπόροι με τις ονομασίες : *Lepidium sativum* (LES), *Sinapis alba* (SIA) και *Sorghum saccharatum* (SOS).

Αναλυτικά τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

- Πρότυπο έδαφος OECD
- Φρέσκα δείγματα ιλύος
- Απιονισμένο νερό
- Θάλαμος επώασης
- Διηθητικό χαρτί
- Τριβλία
- 3 είδη σπόρων

3.2.2. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά η διαδικασία ξεκινάει με την προετοιμασία του δείγματος αναφοράς (Εικόνα 3.4). Τα βήματα που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

- Τοποθέτηση στο τριβλίο πρότυπου εδάφους με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10
- Τοποθέτηση σε κατάλληλο μέγεθος, φύλλο διηθητικού χαρτιού.
- Με τη βοήθεια πιπέτας διοχετεύονται 10ml απιονισμένου νερού πάνω στο διηθητικό χαρτί.
- Τοποθέτηση σε αραιή διάταξη 10 σπόρων *Lepidium sativum* (LES).

Στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία για την προετοιμασία των υπό εξέταση δειγμάτων:

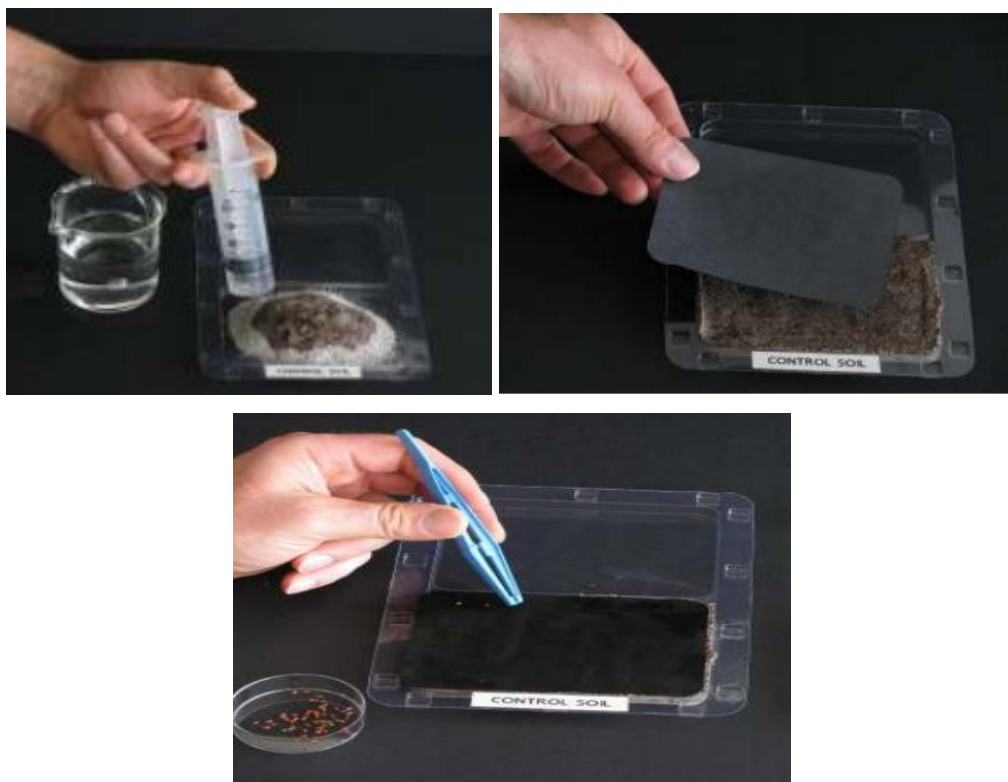
- Ζύγιση 60 gr φρέσκου δείγματος και τοποθέτηση αυτών στο ειδικό τριβλίο.
- Τοποθέτηση σε κατάλληλο μέγεθος, φύλλο διηθητικού χαρτιού.
- Με τη βοήθεια πιπέτας διοχετεύονται 10ml απιονισμένου νερού πάνω στο διηθητικό χαρτί.
- Τοποθέτηση σε αραιή διάταξη 10 σπόρων *Lepidium sativum* (LES).

Εφόσον η παραπάνω διαδικασία ολοκληρωθεί για ένα είδος σπόρων, συνεχίζεται για τα άλλα δυο είδη, το σπόρο *Sinapis alba* (SIA) και το σπόρο *Sorghum saccharatum* (SOS). Συνολικά λοιπόν, πρέπει να δημιουργηθούν για όλα τα δείγματα ιλύος με τρεις επαναλήψεις:

- 3 τριβλία με το δείγμα αναφοράς,
- 12 τριβλία με σπόρους *Lepidium sativum* (LES) για όλα τα δείγματα ιλύος,
- 12 τριβλία με σπόρους *Sinapis alba* (SIA) για όλα τα δείγματα ιλύος,
- 12 τριβλία με σπόρους *Sorghum saccharatum* (SOS) για όλα τα δείγματα ιλύος,

Τέλος, όλα τα τριβλία τοποθετούνται και μένουν 3 ημέρες (72 ώρες) σε επωαστικό θάλαμο στους 25-26 °C στο σκοτάδι. Μετά το πέρας των 3 ημερών, καταγράφεται σε κάθε τριβλίο ο αριθμός των σπόρων που έχουν βλαστήσει καθώς και το μέγεθος σε mm των ριζών που έχουν αναπτυχθεί, δεδομένα που θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του δείκτη βλάστησης και του δείκτη αναστολής βλάστησης των δειγμάτων.

Στην περίπτωσή μας, έγιναν 2 επαναλήψεις για το σπόρο *lepidium sativum*, ενώ από 1 επανάληψη για τα άλλα δύο είδη αντίστοιχα, λόγω της διαθέσιμης ποσότητας του χώματος.



Εικόνα 3.4: Η προετοιμασία των δειγμάτων αναφοράς του τεστ φυτοτοξικότητας

3.3. Επεξεργασία με ακτινοβολία μικροκυμάτων

3.3.1. Ξήρανση των δειγμάτων

Πριν την έναρξη των πειραμάτων, τα δείγματα των αμιαντούχων αποβλήτων τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105 °C για 24 h για απομάκρυνση της υγρασίας τους και ύστερα κονιοποιήθηκαν. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος δεν υπέστη κάποια επεξεργασία πριν την ανάμειξή του με τα διαλύματα οξέων.

3.3.2. Κονιοποίηση δειγμάτων

Μετά την ξήρανσή των δειγμάτων αμιαντοστισιμένου, ακολούθησε κονιοποίηση αυτών με χειροκίνητες μεθόδους.

3.3.3. Παρασκευή υδατικού διαλύματος οξαλικού οξέος

Σε ένα ποτήρι ζέσεως ζυγίστηκαν 0.16 g ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) \cdot 2 H_2O (Aldrich) (Εικόνα 3.5), τα οποία στη συνέχεια διαλύθηκαν σε 20 mL απιονισμένου H_2O και αναμίχθηκαν καλά μέχρι να ομογενοποιηθούν.

Μόνο για το πρώτο πείραμα παρασκευάστηκε ακόμα ένα υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος, στο οποίο διαλύθηκαν 0.08 g ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) \cdot 2 H_2O (Aldrich), σε 20ml απιονισμένου H_2O . Συνολικά διεξήχθησαν 5 πειράματα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.



Εικόνα 3.5: Διένυδρο οξαλικό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του υδατικού διαλύματος

Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

T (°C)	Χρόνος (min)	Πείραμα	Καθαρός χρυσοτιλικός αμίαντος (Asb) (gr)	Αμιαντο- τσιμέντο (AC) (gr)	Απιονισμένο H ₂ O (ml)	Διάλυμα οξαλικού οξέος (ml)	TEOS (ml)	Υδρύαλος (waterglass) (ml)	Όνομα πειράματος
180	40	Πείραμα 1							
		1	-	0.2	-	10	-	-	180_40_AC_OX
		2	0.2	-	10	-	-	-	180_40_A_H2O
		3	0.2	-	-	10 (0.08gr)	-	-	180_40_A_OX
		4	0.2	-	-	10	-	-	180_40_A_2OX
160	30	Πείραμα 2							
		1	-	0.2	10	-	-	-	160_30_H2O
		2	-	0.2	-	10	-	-	160_30_OX
		3	-	0.2	-	8	-	2	160_30_OX_WG
		4	-	0.2	-	8	2	-	160_30_OX_TEOS
		5	-	-	-	8	2	-	-

		6	-	-	-	10	-	-	-
150	20	Πείραμα 3							
		1	-	0.2	10	-	-	-	150_20_H2O
		2	-	0.2	-	10	-	-	150_20_OX
		3	-	0.2	-	8	2	-	150_20_OX_TEOS
		4	-	0.2	-	-	10	-	150_20_TEOS
		5	-	0.2	-	8	-	2	150_20_OX_WG
150	10	Πείραμα 4							
		1	-	0.2	10	-	-	-	150_10_H2O
		2	-	0.2	-	10	-	-	150_10_OX
		3	-	0.2	-	8	2	-	150_10_OX_TEOS
140	20	Πείραμα 5							
		1	-	0.2	10	-	-	-	140_20_H2O
		2	-	0.2	-	10	-	-	140_20_OX
		3	-	0.2	-	8	2	-	140_20_OX_TEOS

3.3.4. Παρασκευή πειραματικών συνθέσεων

3.3.4.1. Πείραμα 1 (180 °C, 40 min)

Στο πρώτο πείραμα, έγινε επεξεργασία του κονιοποιημένου αμιαντοτσιμέντου καθώς και καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου. Χρησιμοποιήθηκαν 4 δοχεία Στο 1^ο έγινε προσθήκη 0.2 gr αμιαντοτσιμέντου και 10 ml διαλύματος οξαλικού οξέος. Στα άλλα 3 προστέθηκε καθαρός χρυσοτιλικός αμιάντος, επίσης 0.2 gr. Πιο συγκεκριμένα στο 2^ο προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου H₂O, στο 3^ο 10 ml διαλύματος οξαλικού οξέος και στο 4^ο 10 ml του δεύτερου διαλύματος οξαλικού οξέος.

3.3.4.2. Πείραμα 2 (160 °C, 30 min)

Αρχικά ζυγίστηκαν 4 δείγματα αμιαντοτσιμέντου, 0.2 gr το καθένα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε 4 δοχεία. Στο 1^ο προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου H₂O, στο 2^ο 10 ml διαλύματος οξαλικού οξέος, στο 3^ο 8ml διαλύματος οξαλικού οξέος και 2 ml water glass και στο 4^ο 8 ml διαλύματος οξαλικού και 2 ml TEOS. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμα 2 δοχεία, στα οποία προστέθηκαν 8 ml διαλύματος οξαλικού οξέος στο ένα και 8 ml διαλύματος οξαλικού και 2 ml TEOS στο άλλο, αντίστοιχα, αλλά χωρίς την προσθήκη αμιαντοτσιμέντου, προκειμένου να μελετηθούν οι πιθανές μετατροπές των αντιδραστηρίων στις ίδιες συνθήκες.

3.3.4.3. Πείραμα 3 (150 °C, 20 min)

Αρχικά ζυγίστηκαν 4 δείγματα αμιαντοτσιμέντου, 0.2 gr το καθένα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε 4 πλαστικά δοχεία. Στο 1^ο προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου H₂O, στο 2^ο 10 ml διαλύματος οξαλικού οξέος, στο 3^ο 8 ml διαλύματος οξαλικού οξέος και 2 ml TEOS και στο 4^ο 10 ml TEOS.

3.3.4.4. Πείραμα 4 (150 °C, 10 min)

Ζυγίστηκαν 3 δείγματα αμιαντοτσιμέντου, 0.2 gr το καθένα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε δοχεία. Στο 1^ο έγινε προσθήκη 10 ml απιονισμένου H₂O, στο 2^ο 10 ml διαλύματος οξαλικού οξέος και στο 3^ο 8ml διαλύματος οξαλικού οξέος και 2ml TEOS.

Πείραμα 5 (140 °C, 20 min)

Ζυγίστηκαν 3 δείγματα αμιαντοτσιμέντου, 0.2 gr το καθένα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε δοχεία. Στο 1^ο έγινε προσθήκη 10 ml απιονισμένου H₂O, στο 2^ο 10 ml διαλύματος

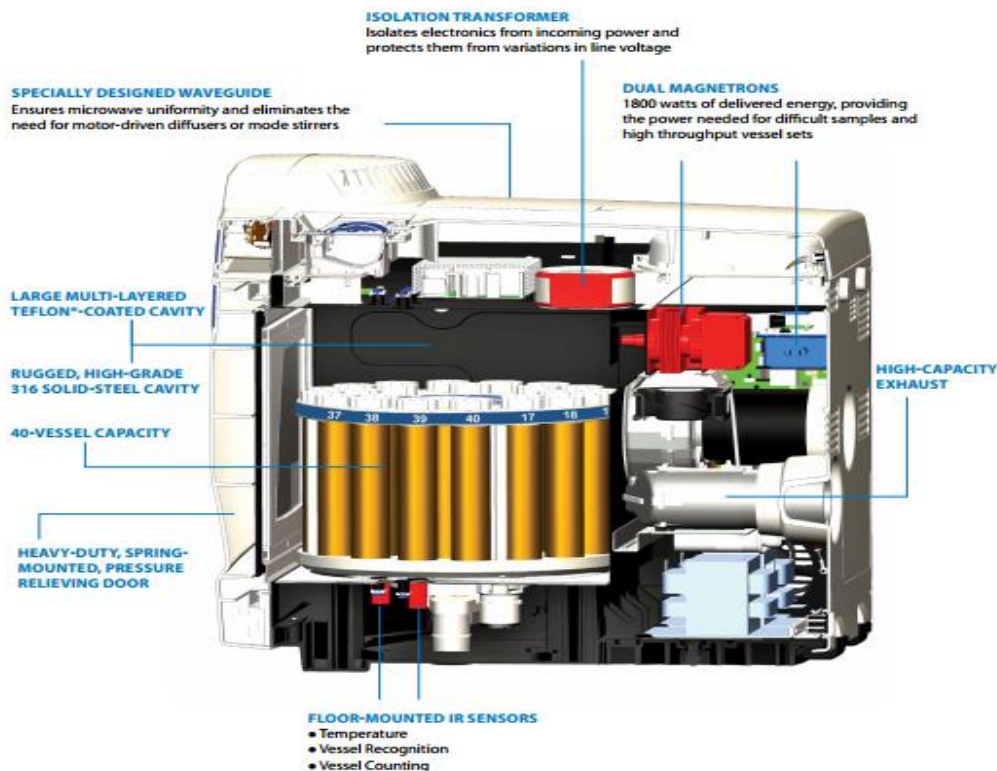
οξαλικού οξέος και στο 3^ο 8ml διαλύματος οξαλικού οξέος και 2ml TEOS. Μετά το τέλος των πειραμάτων, διεξήχθησαν ακόμα 2 συμπληρωματικά πειράματα, ένα με τη χρήση 8 ml οξαλικού οξέος και 2 ml καθαρής υδρόαλου και ένα με τη χρήση 10 ml TEOS.

3.3.5. Φούρνος ακτινοβολίας μικροκυμάτων (MARS 6)

Ο φούρνος ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι ένα σύστημα επιταχυνόμενης αντίδρασης σχεδιασμένο για τη χώνευση, τη διάλυση και την υδρόλυση μιας ευρείας κατηγορίας υλικών σε ένα εργαστήριο. Το σύστημα χρησιμοποιεί ενέργεια μικροκυμάτων για τη γρήγορη θέρμανση δειγμάτων σε πολικά ή ιοντικά διαλύματα και σε υψηλές πιέσεις.

Το σύστημα αποτελείται από:

- Ένα σύστημα μικροκυμάτων με τη δυνατότητα επιλέξιμης ισχύς (Watts 0-1200).
- Μια κοιλότητα μικροκυμάτων επικαλυμμένη με φθοροπολυμερές (Εσωτερικό φούρνου).
- Μια κοιλότητα ανεμιστήρων και σωληνώσεις για τη διαφυγή των καπνών.
- Ένα προγραμματιζόμενο μικροϋπολογιστή για τον έλεγχο και την παρακολούθηση της ισχύος, της θερμοκρασίας και της πίεσης εντός των δοχείων αντιδράσεως.
- Δοχεία αντίδρασης (vessels) με αντοχή σε έκρηξη, καθώς και ένα εξειδικευμένο δοχείο (control vessel) για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας και πίεσης.
- Μια εναλλασσόμενη πλάκα που περιστρέφει τα δείγματα 360 μοίρες μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων.
- Ένα σύστημα ασφάλειας που αποτρέπει τις εκπομπές μικροκυμάτων όταν η πόρτα είναι ανοικτή.



Εικόνα 3.6: Σχηματική απεικόνιση του MARS 6 και της διάταξης των εξαρτημάτων του (<http://www.cem.hu/>)

3.3.5.1. Προετοιμασία για το φούρνο μικροκυμάτων

Σε κάθε δοχείο αντίδρασης (vessel) τοποθετούμε 0,2 gr αποξηραμένου και κονιοποιημένου αμιαντοσιμέντου ή χρυσουλικού αμιάντου. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 10 ml αντιδραστήριου, ανάλογα με το είδος του πειράματος. Σφραγίζουμε τα vessels με τα ειδικά καπάκια και τα κλείνουμε (Εικόνα 3.7). Αρχικά, τοποθετούμε το control vessel στον περιστρεφόμενο δίσκο και τοποθετούμε σε αυτό τον αισθητήρα πίεσης και θερμοκρασίας και συνεχίζουμε με τα υπόλοιπα vessels. Η σύνδεση του αισθητήρα θερμοκρασίας βρίσκεται στη μέση της οροφής του φούρνου. Οι σωλήνες πίεσης τυλίγονται γύρω από τον αισθητήρα θερμοκρασίας και συνδέονται με το πάνω μέρος του φούρνου με ένα αφαιρούμενο πλαστικό clip. Επιλέγουμε το επιθυμητό πρόγραμμα και πατάμε το κουμπί εκκίνησης. Για λόγους ασφαλείας, μετά την ολοκλήρωση του προγράμματος, ανοίγουμε την πόρτα, όταν ο αισθητήρας θερμοκρασίας δείξει κάτω από τους 30 °C. Η πίεση στα

δοχεία αντίδρασης θα πρέπει να απελευθερώνεται αργά ξεβιδώνοντας το προστατευτικό καπάκι μέσα σε απαγωγό.



Εικόνα 3.7: Τα vessels και ο φούρνος ακτινοβολίας μικροκυμάτων Mars 6, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

3.3.5.2. Φυγοκέντριση δειγμάτων

Μετά την έξοδο των δειγμάτων από το φούρνο μικροκυμάτων, τα μίγματα τοποθετήθηκαν προσεκτικά σε φυγόκεντρο MSE Mistral 2000 για 15 min στις 4500 rpm, ούτως ώστε να διαχωριστεί το ίζημα από το υπερκείμενο, ώστε να μην υπάρξει εκ νέου ανάμιξη τους, σε τρυβλία. Το ίζημα ξεπλύθηκε 2 φορές με απιονισμένο H_2O . Υπερκείμενο και ίζημα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 105 °C για 24h για απομάκρυνση της υγρασίας τους.

3.4. Τεχνικές εργαστηριακών μετρήσεων και προετοιμασία δειγμάτων

3.4.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

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

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

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

Προετοιμασία για φασματοσκοπία FTIR

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

3.4.2. Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

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

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

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

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

Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία 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 , των ακτίνων X και της διαπλεγματικής απόστασης d , περιγράφεται από την γνωστή εξίσωση Bragg. Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασίμετρου ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο D 500 diffractometer (Cu – K α) της εταιρείας Siemens (Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης).



Εικόνα 3.8: Περιθλασιόμετρο XRD, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Προετοιμασία για ορυκτολογική ανάλυση XRD

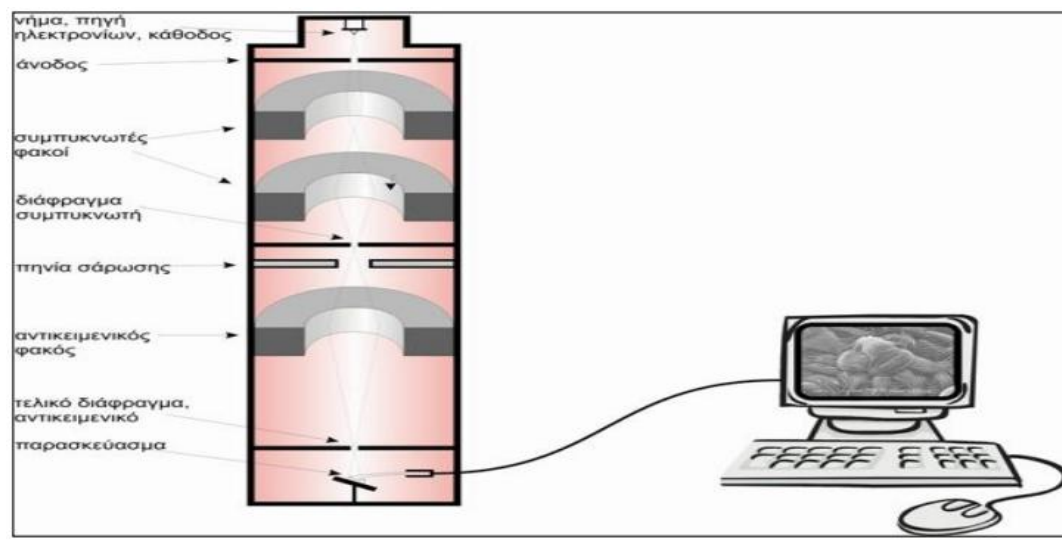
Όσον αφορά τη προετοιμασία των δειγμάτων για XRD, μικρή ποσότητα των εξεταζόμενων ιζημάτων, που διαχωρίστηκε από το υπερκείμενο μέσω φυγοκέντρισης και αφού έγινε έκπλυσή του 2 φορές με d.H₂O θερμάνθηκε στους 105 °C για 24h, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και τοποθετήθηκε σε μικρούς γυάλινους δειγματοφορείς με αιθανόλη οι οποίοι αφέθηκαν για 24h να στεγνώσουν ώστε το δείγμα να “κολλήσει” πάνω στο δειγματοφορέα.

3.4.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με ανάλυση 10-20 nm και μεγάλο βάθος πεδίου. Χρησιμοποιεί ηλεκτρονοδέσμη και ανιχνεύεται η παραγόμενη δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων από το υπό εξέταση δείγμα. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται ευρύτατα σε τομείς που η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής είναι σημαντική. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του

δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα έχουν κάνει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Οι Leroueil και Vaughan (1990) εξέτασαν τη δομή που προκύπτει από τη διάταξη των σωματιδίων σε αναζυμωμένες αργίλους. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δειγμάτων είναι τύπου JEOL JSM 5400 (Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης).

Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου οργάνου στηρίζεται στην επεξεργασία της εκπομπής δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10-40 kV). Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι το νήμα εκπομπής ηλεκτρονίων το οποίο παράγει μια δέσμη ηλεκτρονίων, οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι τελικοί φακοί, η τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων. Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ένα νήμα βολφραμίου το οποίο βρίσκεται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-5} Torr. Για την αποδοτική διέγερση του δείγματος και την παραγωγή ακτίνων-X, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το δείγμα πρέπει να είναι της τάξεως των 15-30 kV. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή θετικής διαφοράς δυναμικού, μεταξύ του νήματος βολφραμίου και του δείγματος, χρησιμοποιώντας μια σταθερή γεννήτρια υψηλής τάσης, και την επιφάνεια του δείγματος να είναι αγωγήμη. Τα περισσότερα ορυκτά ως μη μεταλλικά δείγματα, καθίστανται αγωγήμη με εξάχνωση στρώματος γραφίτη ($\approx 200 \text{ \AA}$) ή χρυσού. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με την δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργεί ηλεκτρονική εικόνα υψηλής ανάλυσης με διακριτική ικανότητα $< 0.01 \text{ \mu m}$ (Αποστολάκη, 2006).



Εικόνα 3.9: Σχηματική απεικόνιση SEM και της διάταξης των εξαρτημάτων του [Τετώρος, 2014]

Τα δείγματα εξετάστηκαν σε συνθήκες υψηλού κενού (με εφαρμογή πίεσης $1,7 \times 10^{-4}$ Torr στον θάλαμο του οργάνου SEM όπου είχαν τοποθετηθεί) και σε τάση 25 kV.

Προετοιμασία για ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

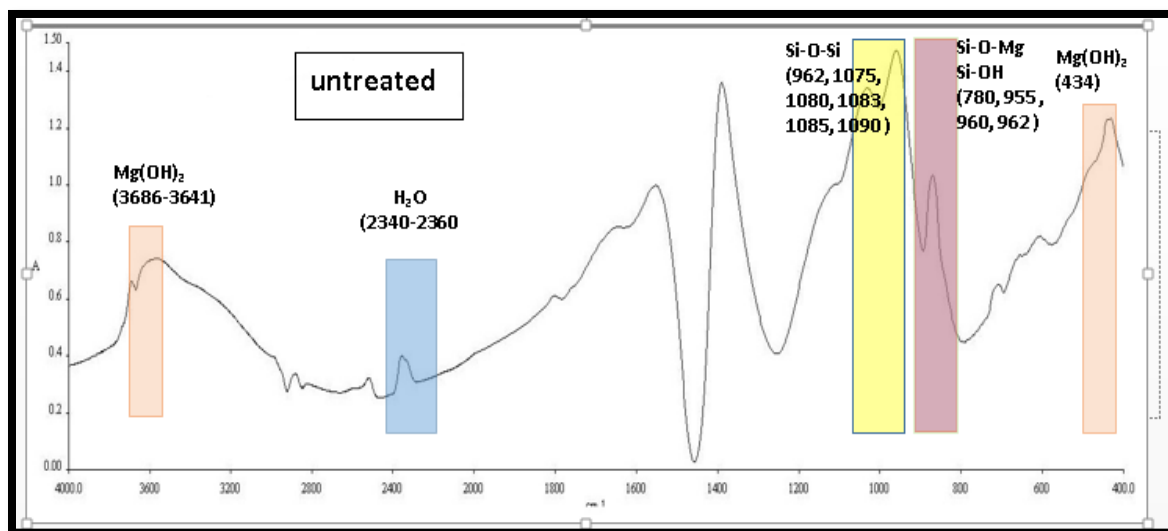
Από τις πλάκες αμιαντοτσιμέντου, επεξεργασμένου ή καθαρού, μέσω θρυμματισμού επιλέχθηκαν κομμάτια επιφάνειας $\leq 1\text{cm}^2$. Αρχικά έλαβε χώρα η επικόλλησή τους σε ειδικούς υποδοχείς από Al. Τα κομμάτια αυτά αποτελούν μη αγώγιμα δείγματα τα οποία έπρεπε να καλυφθούν με πολύ λεπτό στρώμα σκόνης ενός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

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Ανεπεξέργαστος χρυσοτιλικός αμίαντος και αμιαντοτσιμέντο

4.1.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η ανάλυση FTIR του ανεπεξέργαστου δείγματος αμιαντοτσιμέντου.

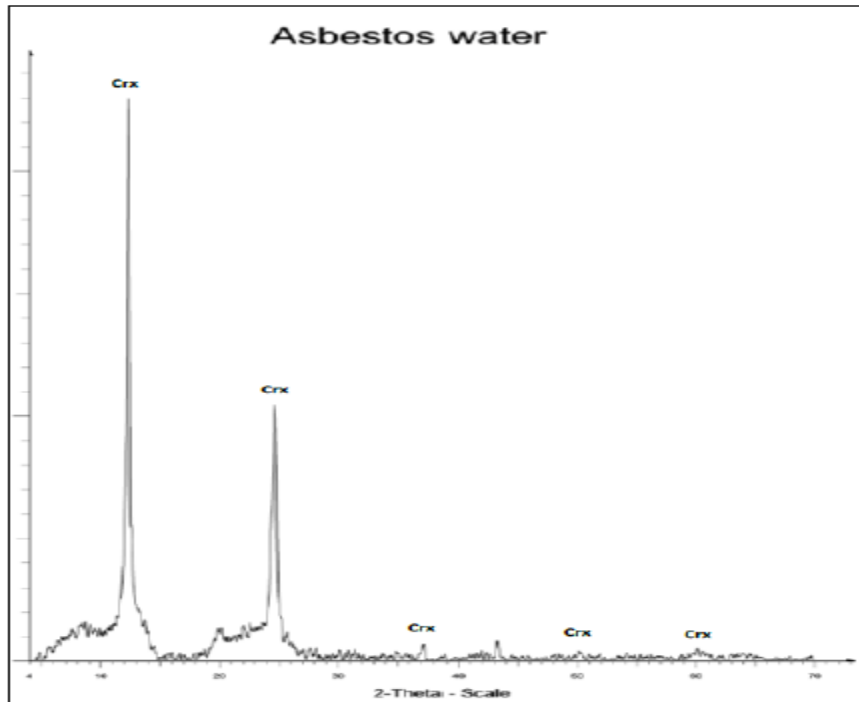


Διάγραμμα 4.1: Ανάλυση FTIR ανεπεξέργαστου αμιαντοτσιμέντου

- **Κορυφές 3641, 3686, 434, 562, 612 cm⁻¹** : Η ένταση της κορυφής 3686 cm⁻¹ αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 και 434 cm⁻¹ στα Mg-O. Τα Mg(OH)₂ (υδροξείδιο του μαγνησίου) και MgO (οξείδιο του μαγνησίου) αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την τοξικότητα του χρυσοτίλη.
- **Κορυφές 2360, 2340 cm⁻¹**: Η διπλή κορυφή γύρω στα 2360 και 2340 cm⁻¹ πιθανόν οφείλεται στο H₂O.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm⁻¹**: Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).
- **Κορυφές 962, 1075, 1080, 1083, 1085, 1090 cm⁻¹** : Αντιστοιχούν στο χημικό δεσμό Si-O-Si

4.1.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD του ανεπεξέργαστου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου

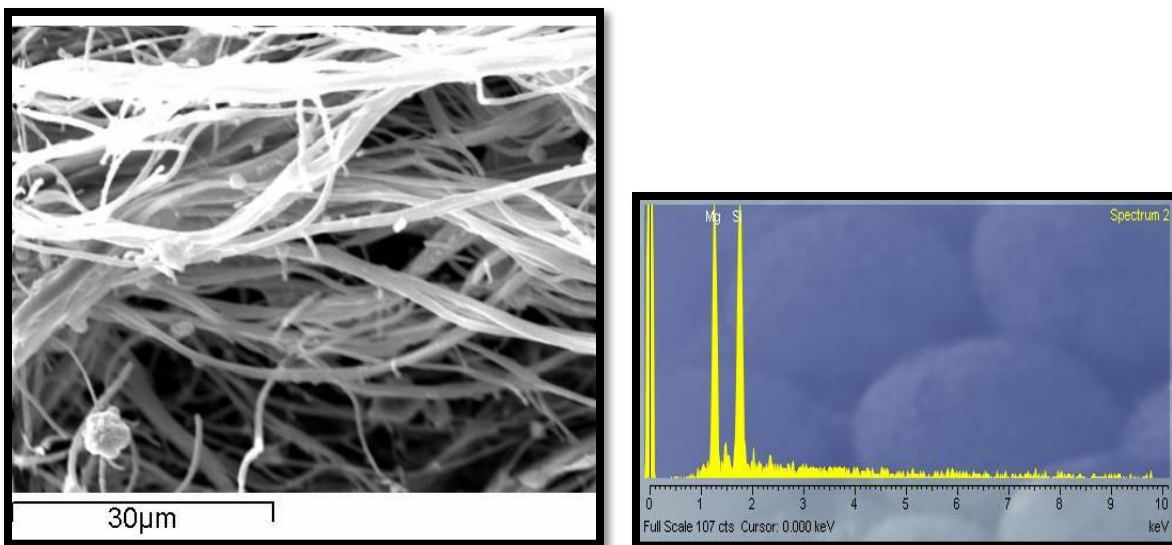


Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση XRD ανεπεξέργαστου δείγματος χρυσοτιλικού αμιάντου

Στο διάγραμμα 4.2 εμφανίζονται 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.

4.1.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS του ανεπεξέργαστου δείγματος αμιαντοσιμέντου.



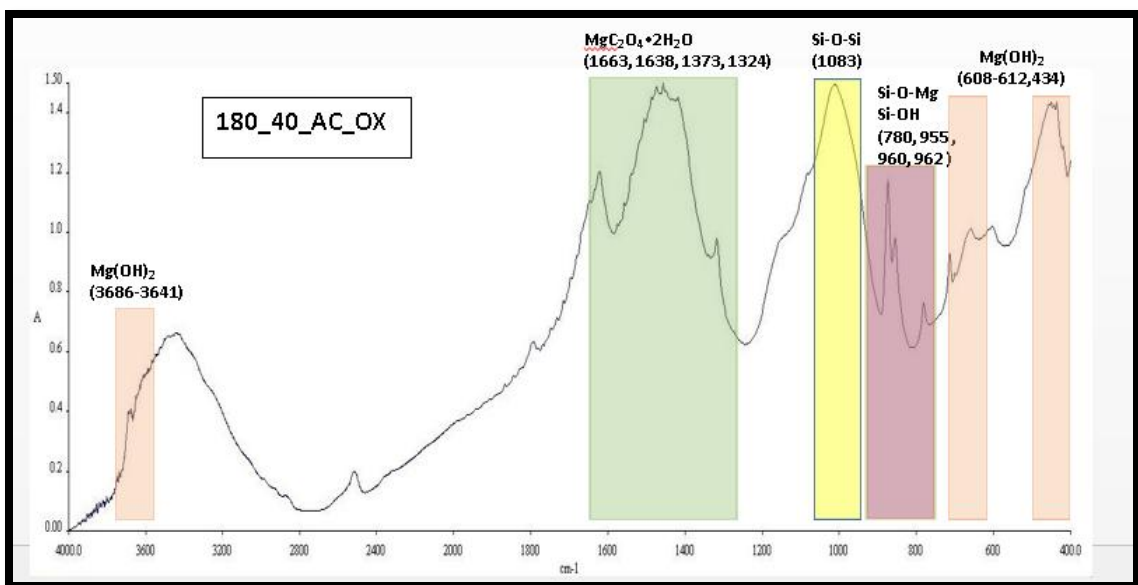
Εικόνα 4.1: Φωτογραφική απεικόνιση και στοιχειακή ανάλυση ανεπεξέργαστου δείγματος αμιαντοτσιμέντου

Στην Εικόνα 4.1 φαίνονται ευδιάκριτα οι ίνες χρυσοτίλη στο ενεπεξέργαστο δείγμα. Χαρακτηρίζεται από ινώδη μορφή, και είναι πλούσιο σε Mg και Si, καθώς πρόκειται για ένα ένυδρο πυριτικό ορυκτό πλούσιο στα δύο αυτά στοιχεία.

4.2. Πείραμα 1 (180 °C, 40 min)

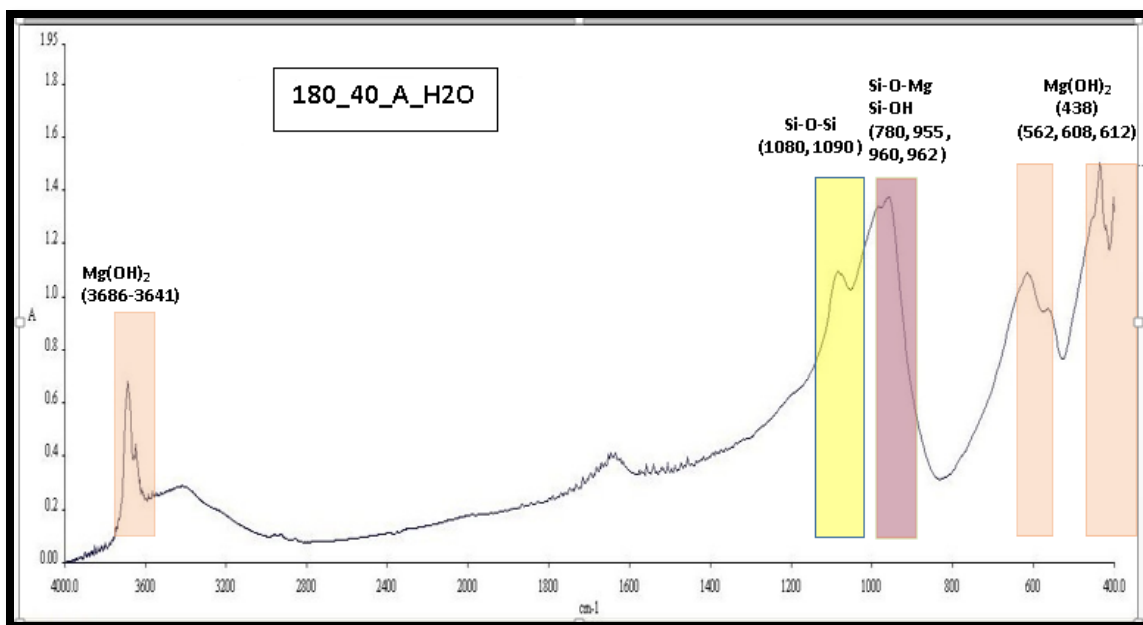
4.2.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στα διαγράμματα 4.3, 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για το Πείραμα 1.



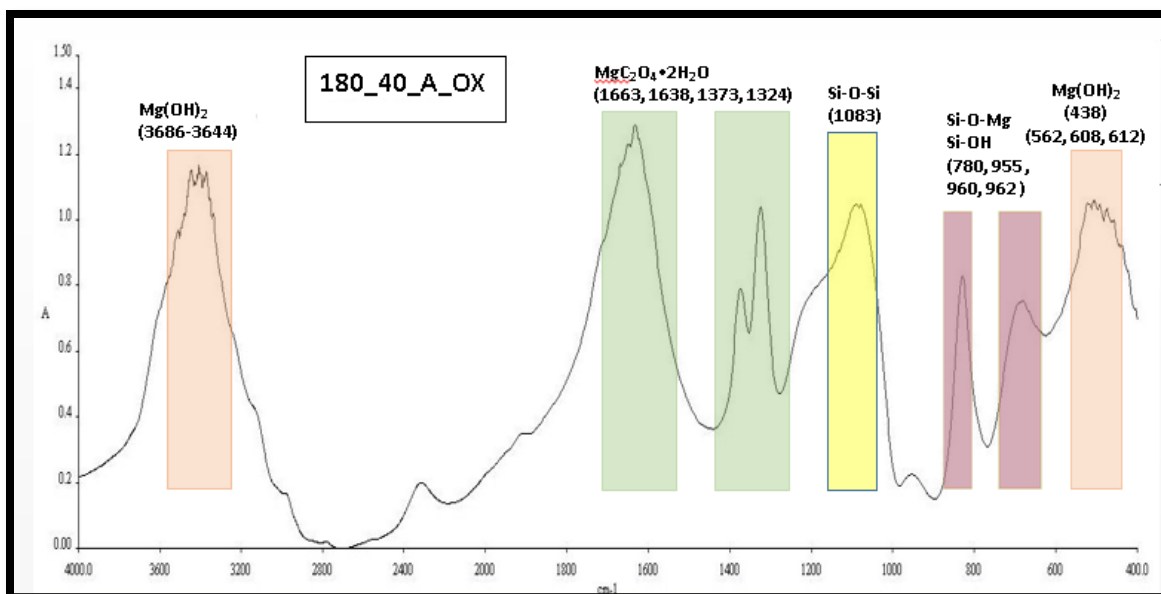
Διάγραμμα 4.3: Ανάλυση FTIR αμιανοτισμένου με οξαλικό οξύ, στους 180°C για 40 min

- **Κορυφές 3644, 3686, 434, 562, 608, 612 cm⁻¹:** Η ένταση, στο σύνολο των κορυφών ενδιαφέροντος που αφορούν το στρώμα βρουσίτη του χρυσοτίλη, είναι μειωμένη. Αυτό δηλώνει τη διαλυτοποίηση των ινών.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹:** Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, MgC₂O₄•2H₂O.
- **Κορυφές 1083cm⁻¹ :** Αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si. Η ένταση της κορυφής είναι μεγάλη και ο δεσμός οφείλεται στην ένωση των Si που απελευθερώθηκαν από τη διάσπαση των δεσμών Si-OH και Si-O-Mg.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm⁻¹:** Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη). Η μειωμένη ένταση των κορυφών δηλώνει την ολοκλήρωση την υδρόλυσης.



Διάγραμμα 4.4: Ανάλυση FTIR καθαρού χρυσοτιλικού αμιάντου με απιονισμένο νερό στους 180°C για 40 min

- **Κορυφές 3644, 3686, 438, 562, 608, 612 cm⁻¹** : Η ένταση της κορυφής 3686 και 3644 cm⁻¹ αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 cm⁻¹ στα Mg-O. Οι κορυφές αυτές χαρακτηρίζονται ως υψηλής έντασης, γεγονός που αποδεικνύει την μη διαλυτοποίηση του εξωτερικού στρώματος βρουσίτη των ινών του χρυσοτίλη.
- **Κορυφές 962, 1075, 1080, 1090 cm⁻¹** : Αντιστοιχούν στο δεσμό Si-O-Si της πυριτικής μήτρας του χρυσοτίλη.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm⁻¹**: Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη). Η ένταση των κορυφών που αντιπροσωπεύουν οι δεσμοί Si-O-Mg υποδεικνύουν πως η κρυσταλλική δομή των ινών δεν έχει διασπαστεί.

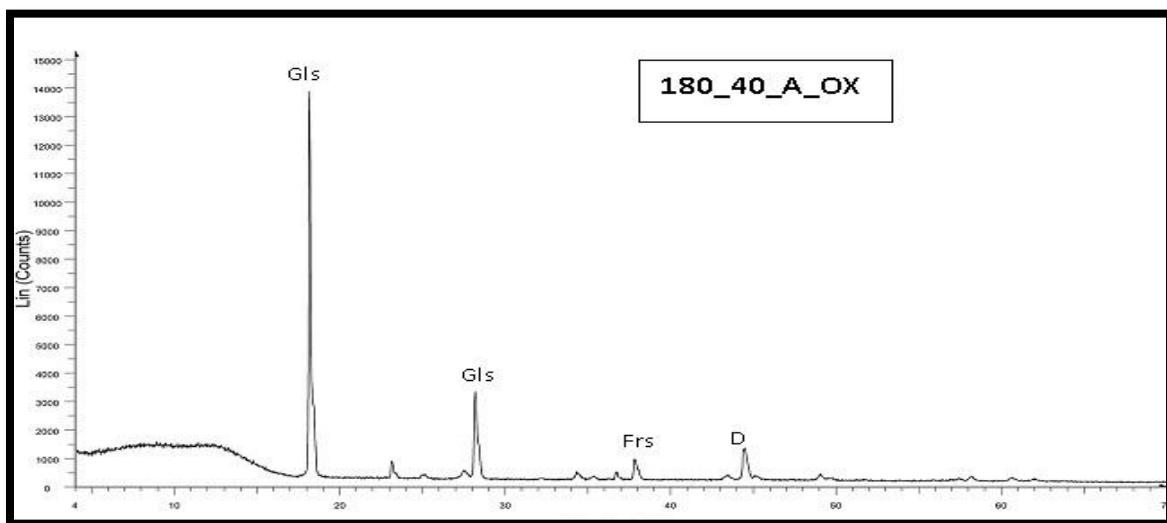


Διάγραμμα 4.5: Ανάλυση FTIR καθαρού χρυσοσιλικού αμιάντου με 0.08 gr οξαλικού οξέος στους 180°C για 40 min

- **Κορυφές 3644, 3686, 434, 562, 608, 612 cm^{-1}** : Οι κορυφές αυτές όπως προαναφέρθηκε αντιπροσωπεύουν τους δεσμούς Mg-OH και Mg-O, χαρακτηριστικών των ινών του χρυσοσίτη. Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι οι κορυφές αυτές έχουν εξαλειφθεί, γεγονός που υποδηλώνει την αποτοξικοποίηση του υλικού.
- **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 και η παρουσία του οφείλεται στην αντίδραση του οξαλικού οξέος με τις ενώσεις του μαγνησίου (Rozalen et al., 2013). Τα βιοϋλικά είναι υλικά αιχμής, με υψηλή προστιθέμενη αξία και πολλές εφαρμογές στις επιστήμες της υγείας.
- **Κορυφές 1083 cm^{-1}** : Αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si. Η ένταση της κορυφής είναι μεγάλη και ο δεσμός οφείλεται στην ένωση των Si που απελευθερώθηκαν από τη διάσπαση των δεσμών Si-OH και Si-O-Mg.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm^{-1}** : Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη). Η μειωμένη ένταση των κορυφών δηλώνει την ολοκλήρωση την υδρόλυσης.

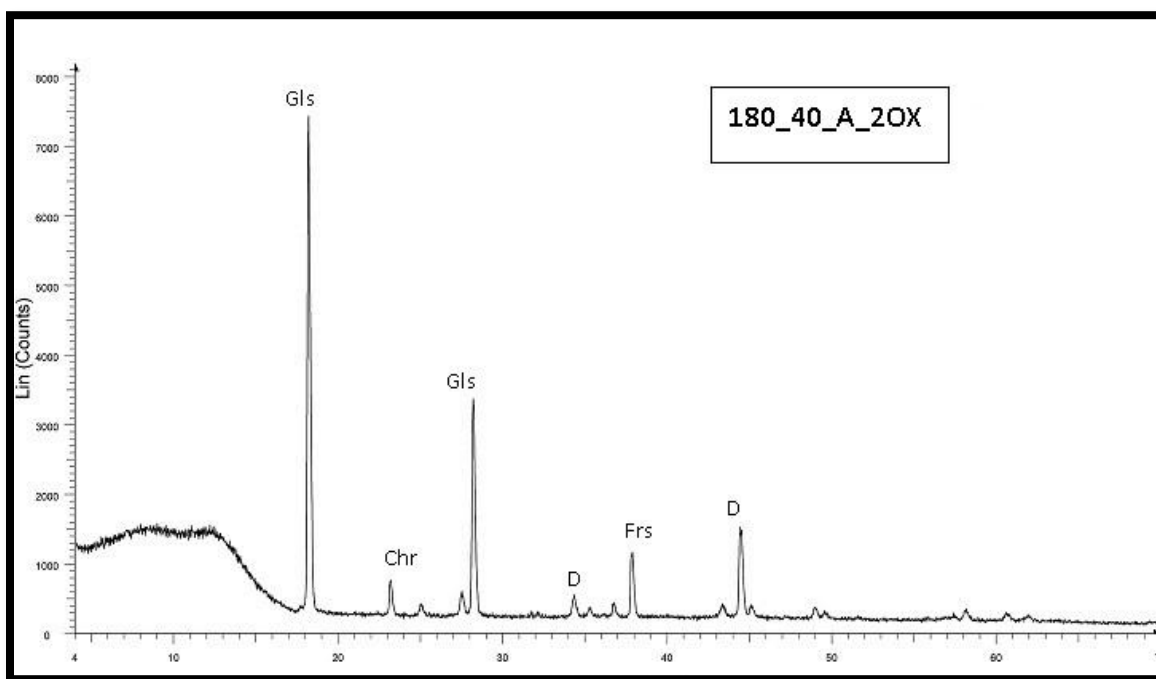
4.2.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στα διαγράμματα 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για το Πείραμα 1.



Διάγραμμα 4.6: Ανάλυση XRD Πειράματος 1 (180°C, 40 min) με χρυσοτιλικό αμίαντο και την προσθήκη 0.08 gr οξαλικού οξέος

Στο Διάγραμμα 4.6 παρατηρείται πλήρης εξομάλυνση των κορυφών του χρυσοτίλη. Η ορυκτολογική ανάλυση αποδεικνύει την πλήρη αμορφοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου, ενώ επιβεβαιώνεται η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), κυρίως στις γωνίες 18.5° και 28.5°, αντίστοιχα. Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη 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). Τέλος, παρατηρείται η εμφάνιση του ορυκτού δολομίτη [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], σε γωνία περίπου 34,5° και 44,5°, αντίστοιχα, η οποία οφείλεται στην ύπαρξή του στο αρχικό δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας. Ακτινοσκοπικές αναλύσεις δειγμάτων προϊόντος των MABE έδειξαν στο παρεθλόν (Καρκάνας, 1994) την ύπαρξη διαφόρων προσμίξεων ανθρακικών ορυκτών, καθώς και μαγνητίτη.

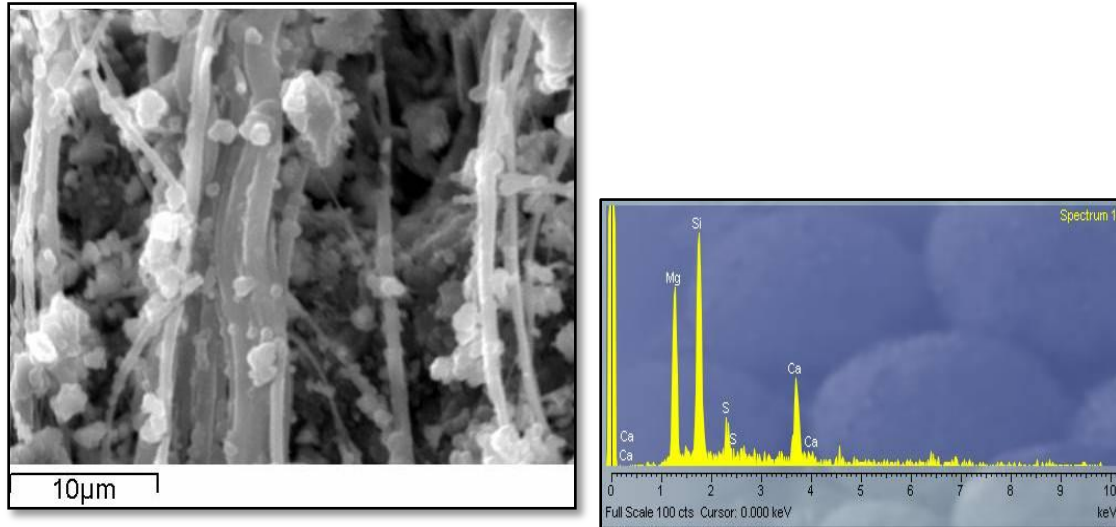


Διάγραμμα 4.7: Ανάλυση XRD Πειράματος 1 (180°C, 40 min) με χρυσοτιλικό αμίαντο και την προσθήκη 0.16 gr οξαλικού οξέος

Στο διάγραμμα 4.7 παρατηρείται μεγάλη μείωση των κορυφών του χρυσοτίλη στο, σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα (Διάγραμμα 4.2), ενώ επιβεβαιώνεται η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), κυρίως στις γωνίες 18.5° και 28.5°, αντίστοιχα. Επίσης, 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). Τέλος, παρατηρείται η εμφάνιση του ορυκτού δολομίτη [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], σε γωνία περίπου 34,5° και 44,5°, αντίστοιχα, η οποία οφείλεται στην ύπαρξή του στο αρχικό δείγμα χρυσοτιλικού αμιάντου που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας. Ακτινοσκοπικές αναλύσεις δειγμάτων προϊόντος των MABE έδειξαν στο παρεθλόν (Καρκάνας, 1994) την ύπαρξη διαφόρων προσμίξεων ανθρακικών ορυκτών, καθώς και μαγνητίτη.

4.2.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS του Πειράματος 1.



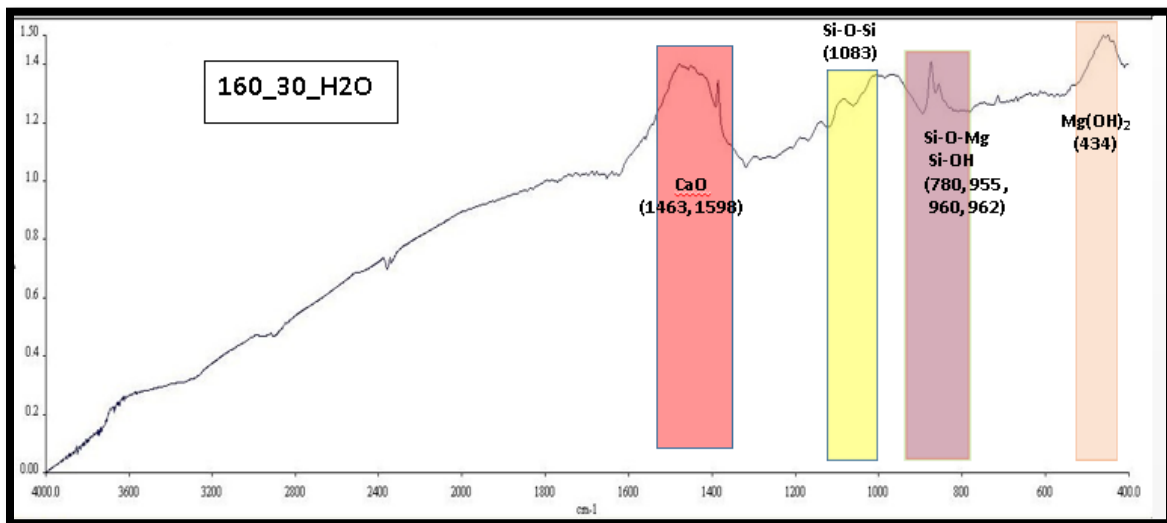
Εικόνα 4.2: Φωτογραφική απεικόνιση (10μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 1 (180°C, 40 min), αμιαντοτσιμέντου με οξαλικό οξύ

Η εικόνα 4.2 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και η στοιχειακή ανάλυση EDS υποδεικνύει αμορφοποίηση του υλικού. Η μορφή του παραμένει ινώδης, αλλά οι ίνες είναι διασπασμένες εξωτερικά. Στο διάγραμμα EDS, διακρίνουμε μεγάλες συγκεντρώσεις Ca, καθώς και την ύπαρξη S, τα οποία υπάρχουν στο αμιαντοτσιμέντο. Με την στοιχειακή ανάλυση EDS υποδεικνύεται η παρουσία Mg, που ήταν αποτέλεσμα της δημιουργίας οξαλικού μαγνησίου, λόγω της προσθήκης αζαλικού οξέος. Οι δεσμοί Si-O-Mg διασπάστηκαν και δημιουργήθηκαν νέοι δεσμοί Si-O-Si, όπως διαπιστώθηκε και από την ανάλυση FT-IR.

4.3. Πείραμα 2 (160 °C, 30 min)

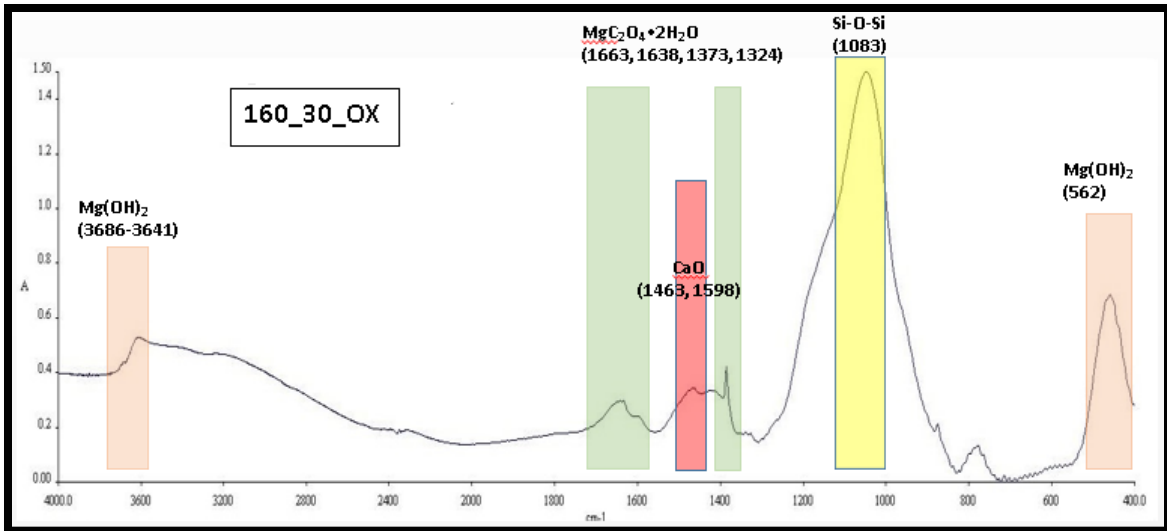
4.3.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στα διαγράμματα 4.8, 4.9, 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για το Πείραμα 2.



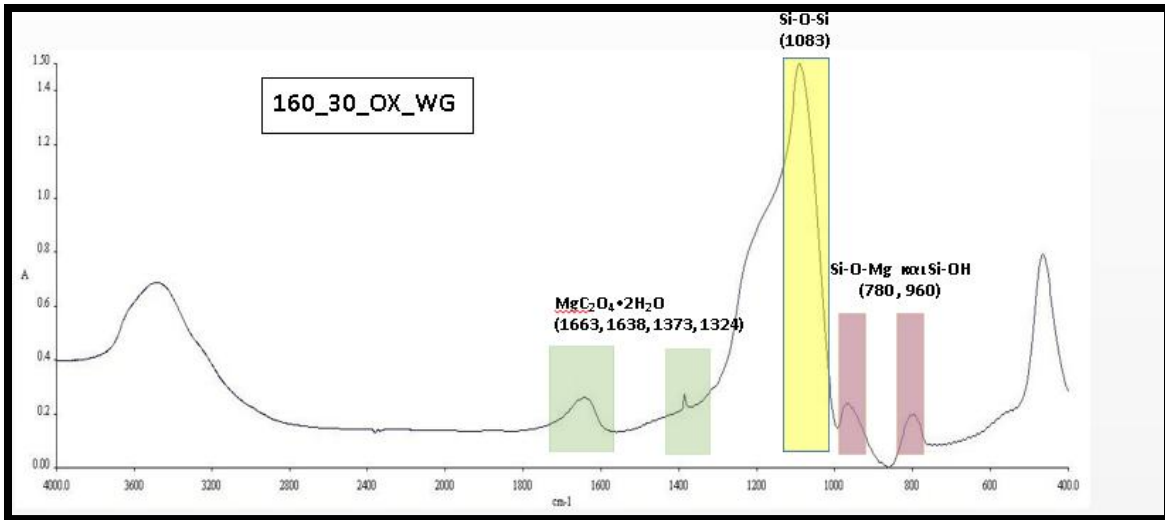
Διάγραμμα 4.8: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού

- **Κορυφές 1463-1598 cm^{-1} :** Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στο Ca του αμιαντοτσιμέντου
- **Κορυφές 3644, 3686, 434, 562, 608, 612 cm^{-1} :** Η ένταση της κορυφής 3686 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 cm^{-1} στα Mg-O.
- **Κορυφές 962, 1075, 1080, 1083, 1085, 1090 cm^{-1} :** Αντιστοιχούν στο δεσμό Si-O-Si
- **Κορυφές 780, 955 960, 962 cm^{-1} :** Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).



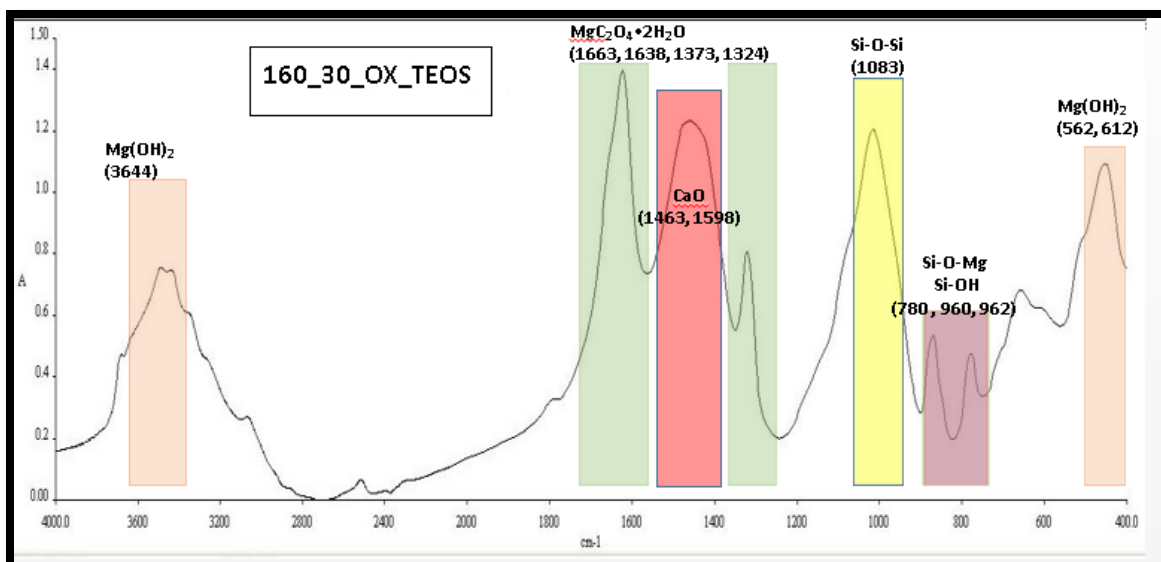
Διάγραμμα 4.9: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

- **Κορυφές 1463, 1598 cm^{-1} :** Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στο Ca του αμιαντοσιμέντου
- **Κορυφές 3644, 612, 562 cm^{-1} :** Η ένταση της κορυφής 3644 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 cm^{-1} στα Mg-O. Οι εντάσεις και των τριών αυτών κορυφών είναι μειωμένες σε βαθμό εξάλειψης. Θεωρείται πως το υλικό έχει αποτοξικοποιηθεί.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm^{-1} :** Οι διπλές κορυφές αυτές αντιστοιχούν στο οξαλικό μαγνήσιο, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- **Κορυφή 1083 cm^{-1} :** Αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si. Η πολύ υψηλή της ένταση σε συνδυασμό με την απουσία Si-O-Mg υποδεικνύει την επιτυχία των διεργασιών πυριτοποίησης και τη μετατροπή των ινών του αμιάντου σε πυριτικής μορφής υλικό.
- **Κορυφή 962 cm^{-1} :** Η κορυφή αυτή αφορά το δεσμό Si-O-Mg, και η αμελητέα της ένταση αποδεικνύει τη διάσπαση των δεσμών αυτών.



Διάγραμμα 4.10: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου

- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm^{-1} :** Στο πείραμα με την υδρύαλο χαρακτηριστική είναι η αδυναμία δημιουργίας οξαλικών μαγνησίων.
- **Κορυφές 3644, 612, 562 cm^{-1} :** Δεν παρατηρούνται αυτές οι κορυφές. Οι ίνες δεν μπορούν να εντοπιστούν. Το υλικό έχει αποτοξικοποιηθεί.
- **Κορυφές 1463, 1598 cm^{-1} :** Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στο Ca του αμιαντοσιμέντου
- **Κορυφή 1083 cm^{-1} :** Αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si. Παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλή ένταση της κορυφής που είναι συνακόλουθο των επιτυχημένων διεργασιών πυριτοποίησης.
- **Κορυφές 780, 960, cm^{-1} :** Εκφράζουν τους δεσμούς Si-O-Mg και Si-OH αντίστοιχα. Η πολύ χαμηλή ένταση δείχνει την ολοκλήρωση της υδρόλυσης άρα και το τέλος της διεργασίας.

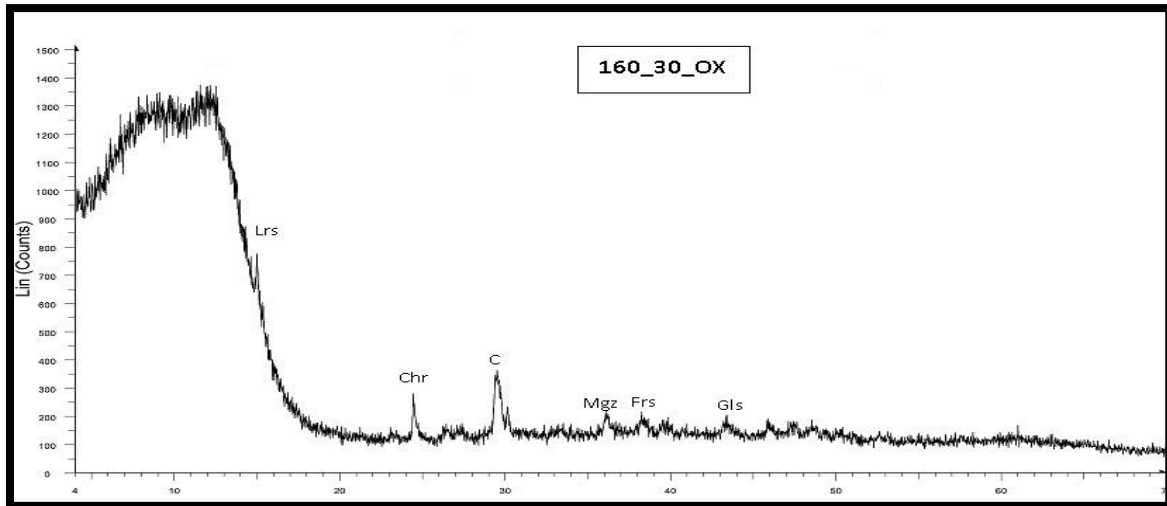


Διάγραμμα 4.11: Ανάλυση FTIR Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

- **Κορυφές 3644, 612, 562 cm⁻¹:** Πολύ μειωμένες εντάσεις στις κορυφές αυτές. Διαλυτοποίηση στρώματος βρουσίτη στο εξωτερικό των ινών.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹:** Έντονη παρουσία οξαλικών μαγνησίων.
- **Κορυφές 962, 1083 cm⁻¹ :** Αντιστοιχούν στο δεσμό Si-O-Si. Έντονες κορυφές απαντώνται, ειδικά στα 1083 cm⁻¹, αποτέλεσμα της επιτυχημένης μετατροπής των ινών χρυσοτίλη σε πυριτικό υλικό.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm⁻¹:** Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).
- **Κορυφές 1463, 1598 cm⁻¹:** Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm⁻¹ αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στην παρουσία αμιαντοτσιμέντου

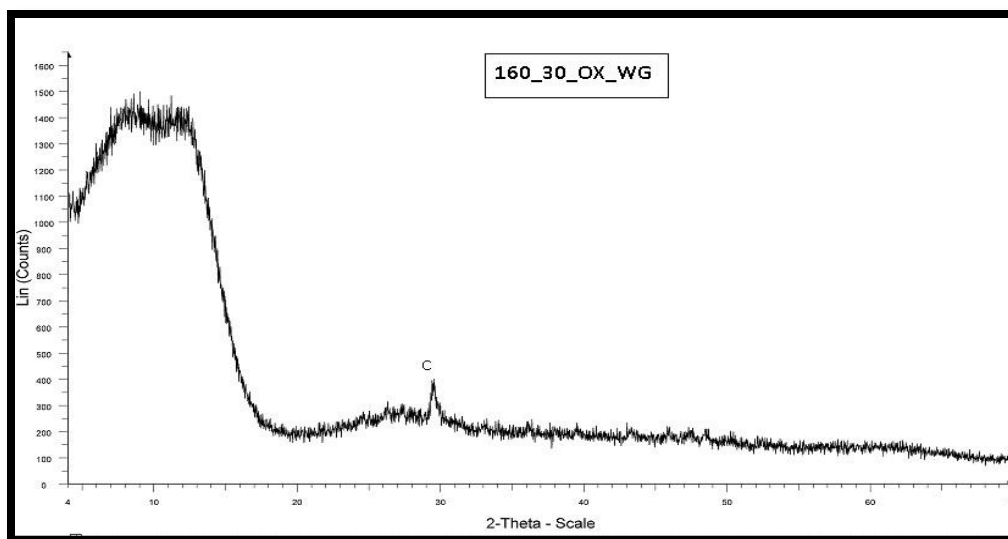
4.3.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στα διαγράμματα 4.12, 4.13 και 4.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για το Πείραμα 2.



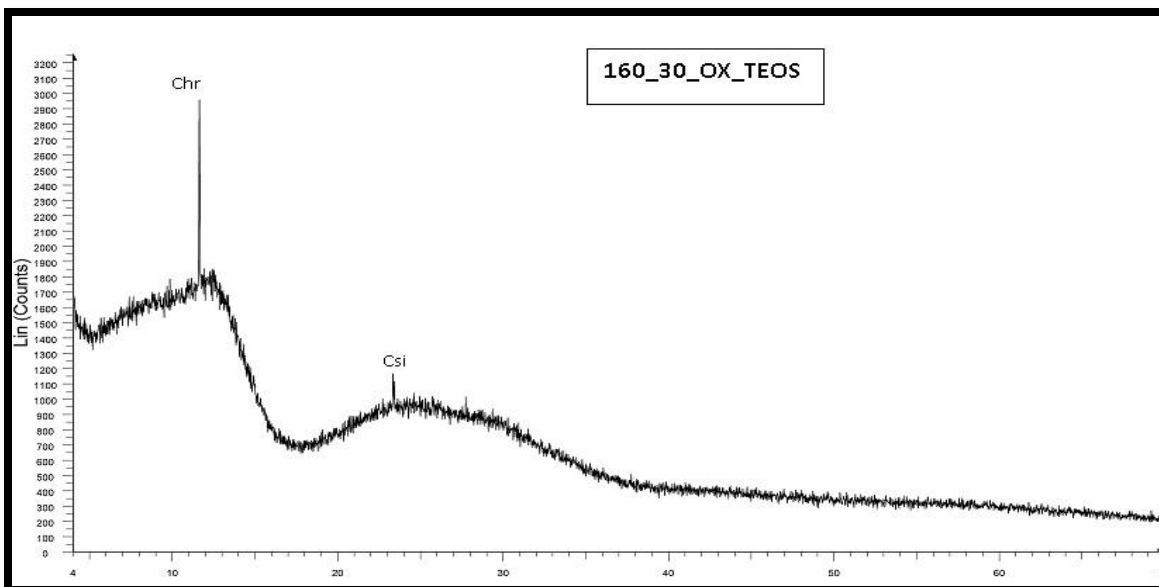
Διάγραμμα 4.12: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στο διάγραμμα 4.12 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, παρατηρείται η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), σε γωνία 43°, καθώς και η ύπαρξη φορστερίτη (Mg_2SiO_4), προϊόν που δημιουργείται κυρίως κατά την θερμική επεξεργασία του χρυσοτίλη και προέρχεται από την αναक्रυστάλλωσή του. Το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται ως μη τοξικό (Αναστασιάδου, 2011). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμίαντο από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμιαντοστιμέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο.



Διάγραμμα 4.13: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρόαλου

Στο Διάγραμμα 4.13 παρατηρείται απαλοιφή των κορυφών του χρυσοτίλη. Η ορυκτολογική ανάλυση αποδεικνύει την αμορφοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία $29,5^\circ$ οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοτσιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993).

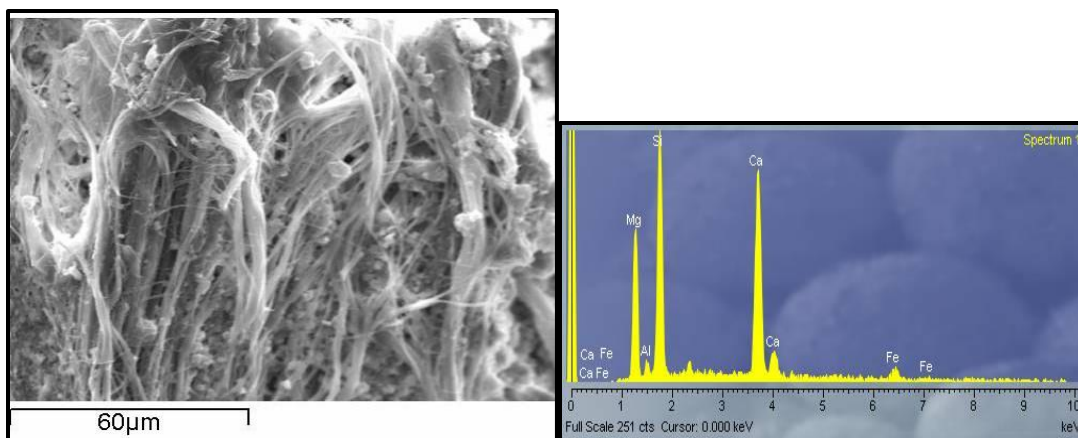


Διάγραμμα 4.14: Ανάλυση XRD Πειράματος 2 (160°C, 30 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

Στο διάγραμμα 4.14 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 12,5°. Επίσης, παρατηρείται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο πυριτικό ασβέστιο ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$). Το πυριτικό ασβέστιο ανήκει σε μια ομάδα ενώσεων που προκύπτουν από την αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου και του διοξειδίου του πυριτίου σε διάφορες αναλογίες (Taylor, 1990).

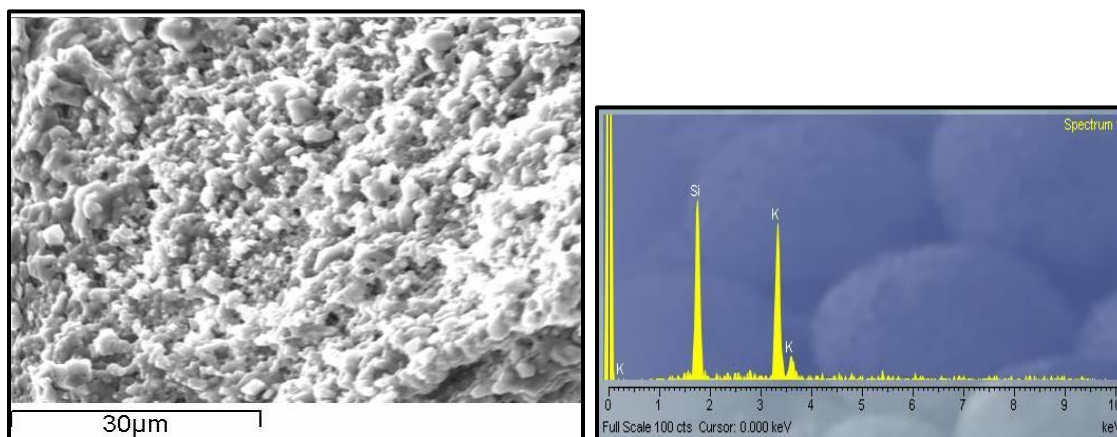
4.3.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Στις εικόνες 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



Εικόνα 4.3: Φωτογραφική απεικόνιση (60µm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 (160°C, 30 min), με προσθήκη απιονισμένου νερού

Στην απεικόνιση αυτή (εικόνα 4.3) διακρίνεται η ινώδης μορφή του υλικού. Στην ακόλουθη ανάλυση EDS, κυριαρχεί το Si, καθώς και το Mg, το οποίο υποδηλώνει τη μη διαλυτοποίηση της εξωτερικής στοιβάδας των ινών. Η παρουσία ασβεστίου οφείλεται στο τσιμέντο.



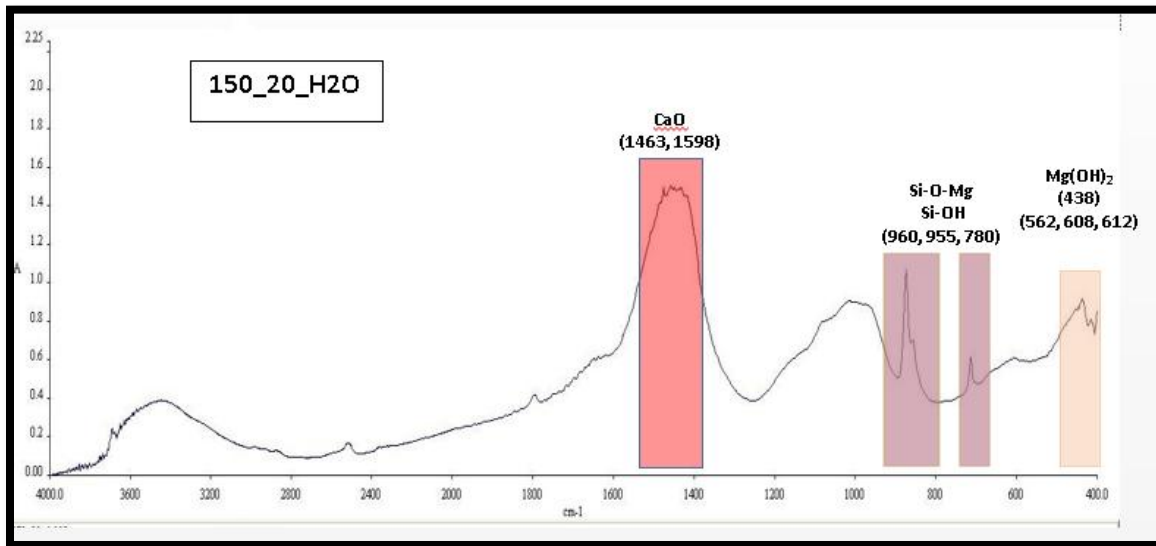
Εικόνα 4.4: Φωτογραφική απεικόνιση (30µm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 2 (160°C, 30 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου

Στην εικόνα 4.4 είναι ορατή η πλήρης αμορφοποίηση του υλικού. Στη στοιχειακή ανάλυση EDS, δεν εντοπίζεται Mg, το οποίο υποδηλώνει τη διαλυτοποίηση του στρώματος βρουσίτη. Η παρουσία K οφείλεται στην υδρύαλο.

4.4. Πείραμα 3 (150 °C, 20 min)

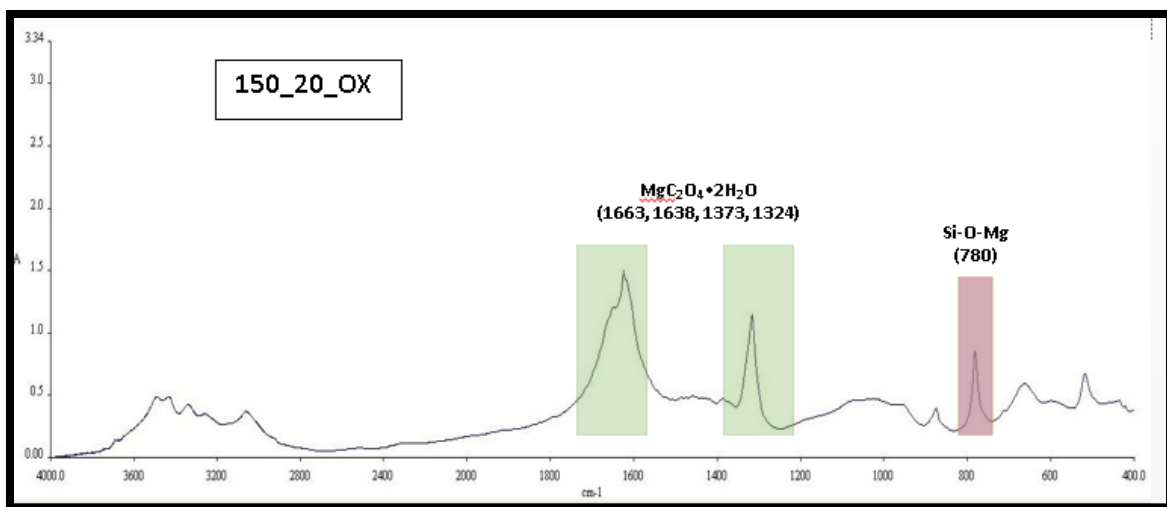
4.4.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στα διαγράμματα 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 και 4.19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για το Πείραμα 3.



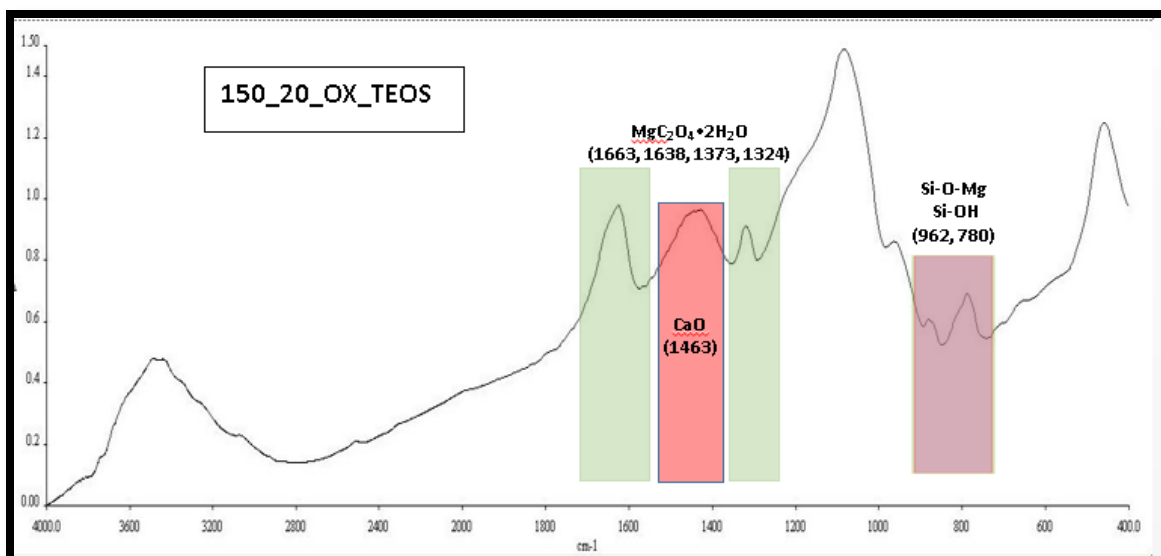
Διάγραμμα 4.15: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού

- **Κορυφές 3644, 3686, 434, 562, 612 cm^{-1}** : Οι εντάσεις των κορυφών αυτών παραμένουν υψηλές καθώς το νερό στις παρούσες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης δεν μπορεί να αποτοξικοποιήσει το υλικό.
- **Κορυφές 1463, 1598 cm^{-1}** : Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στην παρουσία αμιαντοσιμέντου
- **Κορυφές 780, 955, 960, 962 cm^{-1}** : Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).



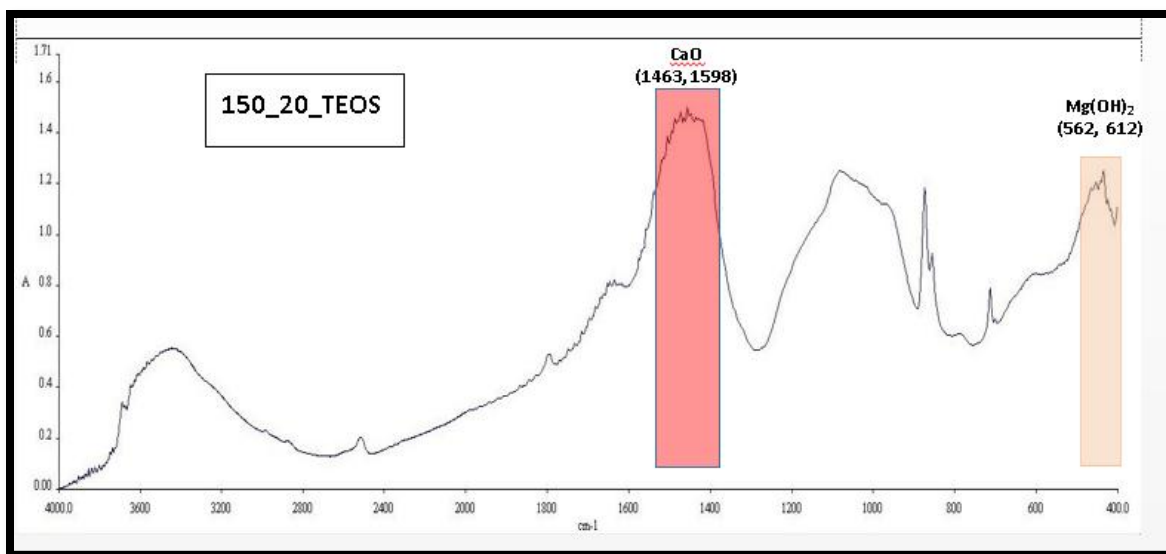
Διάγραμμα 4.16: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

- **Κορυφές 3644, 3686, 562, 612 cm⁻¹** : Απουσία κορυφών. Πλήρης αποτοξικοποίηση του υλικού.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹**: Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, MgC₂O₄•2H₂O. Υψηλής έντασης κορυφές που αντιστοιχούν σε μεγάλη συγκέντρωση οξαλικών μαγνησίων.
- **Κορυφή 780 cm⁻¹**: Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg. Η εμφάνιση της κορυφής μας δείχνει πως η υδρόλυση δεν έχει ολοκληρωθεί, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι δεσμοί Si-O-Si δεν έχουν προσεγγίσει τη μέγιστη δυνατή έντασή τους. Το υλικό είναι μη τοξικό, αλλά η παραγωγή πυριτίου δεν είναι η μέγιστη δυνατή.



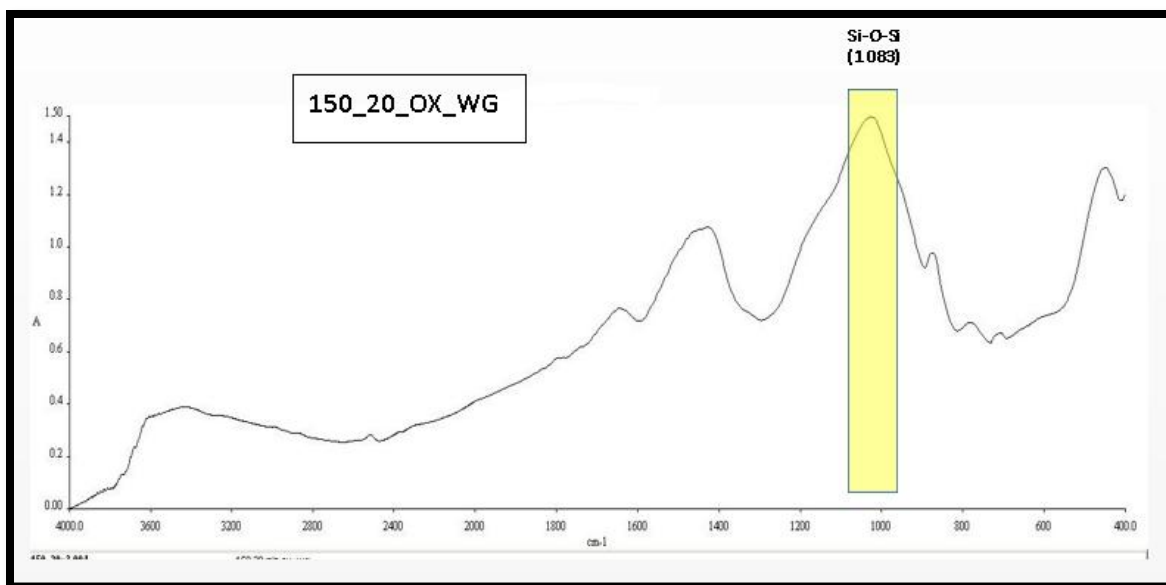
Διάγραμμα 4.17: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

- **Κορυφές 3644, 3686, 562, 612 cm⁻¹** : Απουσία κορυφών. Πλήρης αποτοξικοποίηση του υλικού.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹**: Στις κορυφές αυτές απαντάται το οξαλικό μαγνήσιο, MgC₂O₄·2H₂O. Οι διπλές αυτές κορυφές υπάρχουν αλλά όχι στην μέγιστη έντασή τους συγκριτικά με άλλα πειράματα.
- **Κορυφή 780, 962 cm⁻¹**: Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH. Η χαμηλή ένταση υποδηλώνει ολοκλήρωση της υδρόλυσης.
- **Κορυφή 1463 cm⁻¹**: Αντιπροσωπεύει τα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στο αμιαντοτσιμέντο.



Διάγραμμα 4.18: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη TEOS

- **Κορυφές 3644, 3686, 562, 612 cm⁻¹** : Οι υψηλές εντάσεις των κορυφών μας δείχνουν ότι το βασικό TEOS δεν έχει τη δυνατότητα να αποτοξικοποιήσει το υλικό χωρίς την παρουσία οξαλικού οξέος.
- **Κορυφές 1463-1598 cm⁻¹**: Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm⁻¹ αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στην παρουσία αμιαντοσιμέντου.

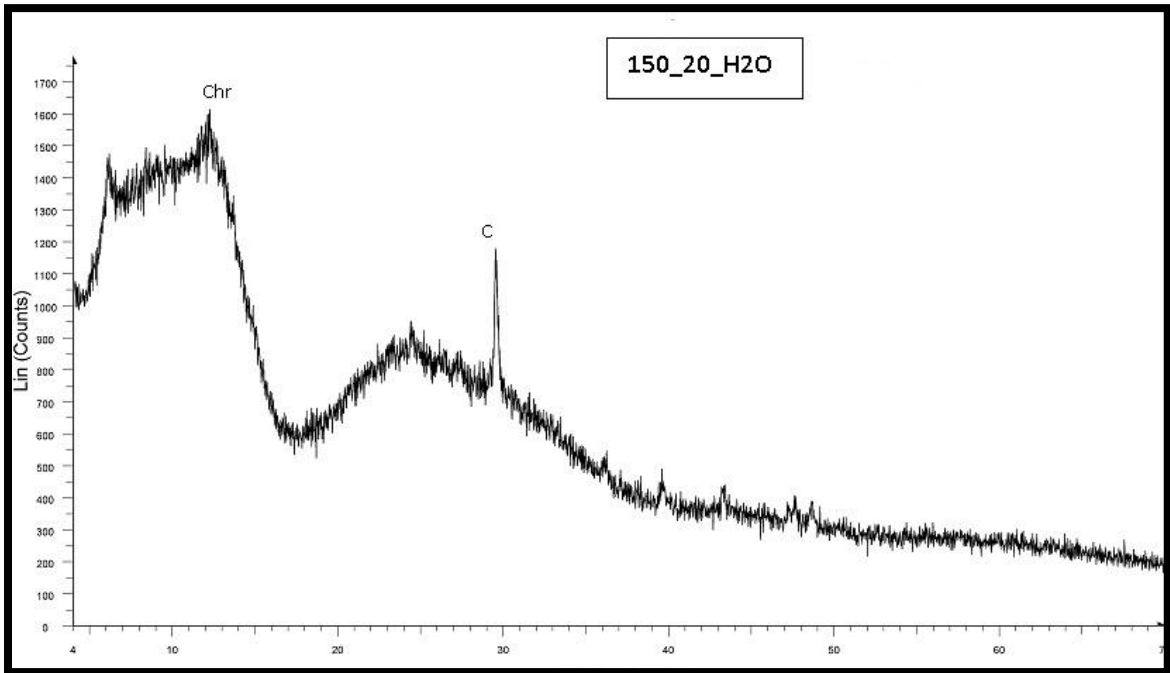


Διάγραμμα 4.19: Ανάλυση FTIR Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου

- **Κορυφή 1083cm⁻¹** : Αντιστοιχούν στο δεσμό Si-O-Si
- **Κορυφές 3644, 3686, 562, 612 cm⁻¹** : Η συγκέντρωση του Mg(OH)₂ και MgO έχει μειωθεί αισθητά κάτι που σημαίνει πως έχει επέλθει μερική έως και πλήρη αμορφοποίηση του υλικού.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹**: Επανάληψη απουσίας του γλουσενσκήτη κατά την πραγματοποίηση του πειράματος παρουσίας υδρύαλου.

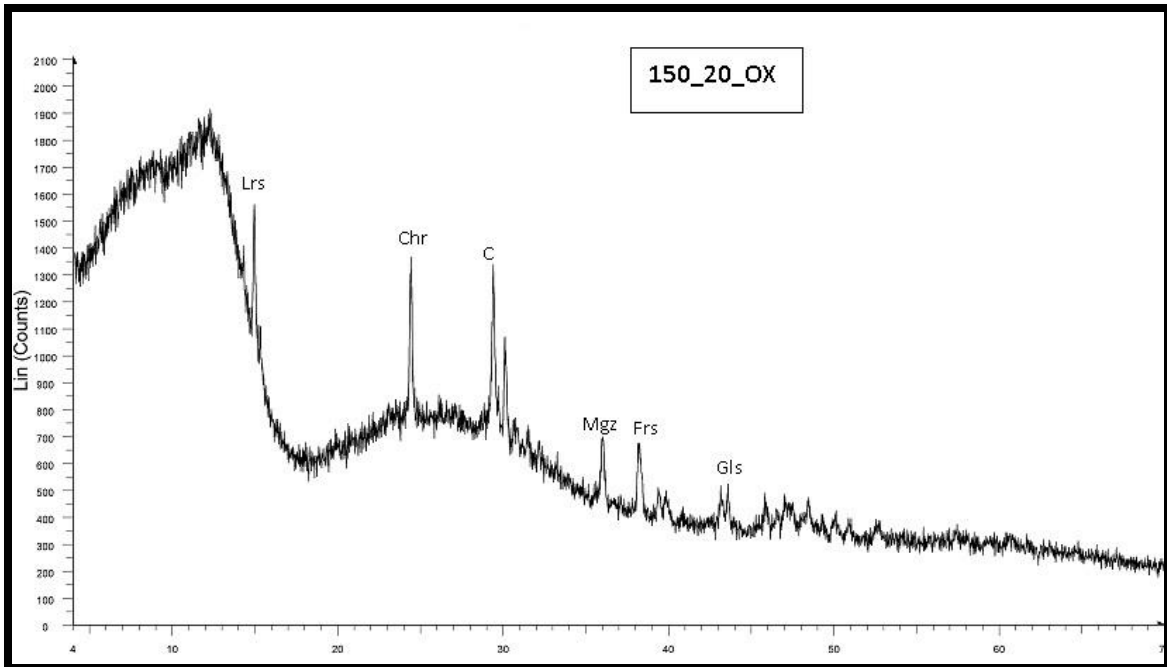
4.4.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στα διαγράμματα 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 και 4.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για το Πείραμα 3.



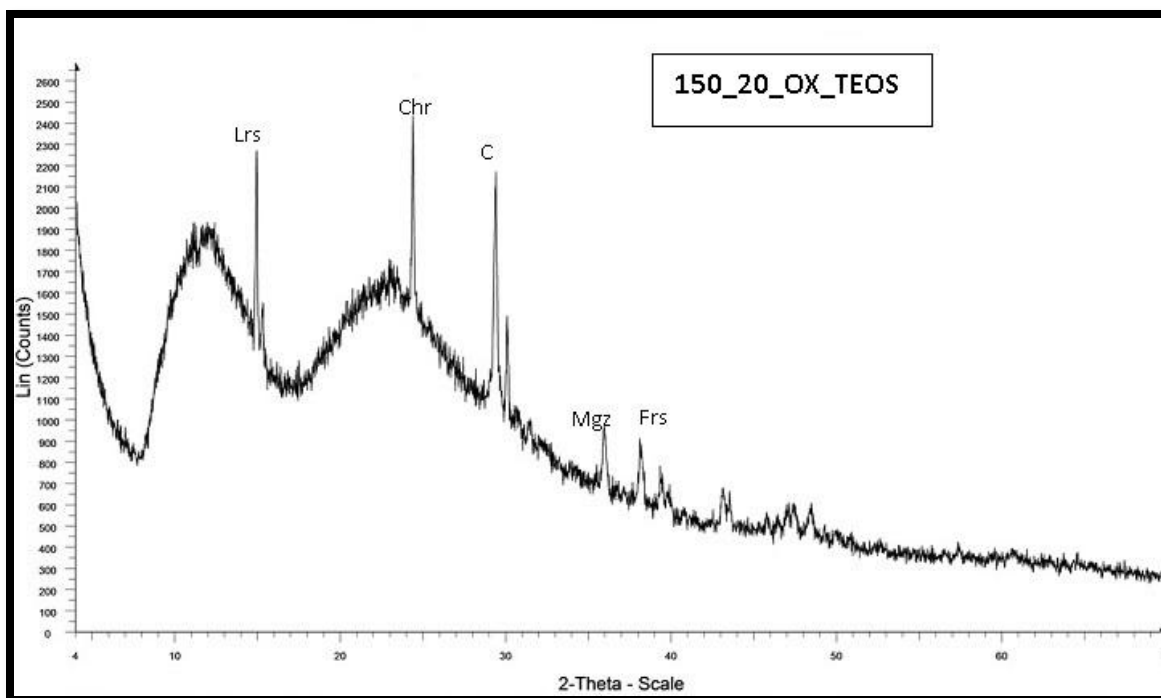
Διάγραμμα 4.20: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού

Παρατηρείται στο διάγραμμα 4.20 ότι η κορυφή του χρυσοτίλη στις 12,5° είναι αρκετά αμβλεία, επομένως μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως ο χρυσοτίλης βρίσκεται ένα στάδιο πριν την πλήρη αποτοξικοποίησή του. Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοτσιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993).



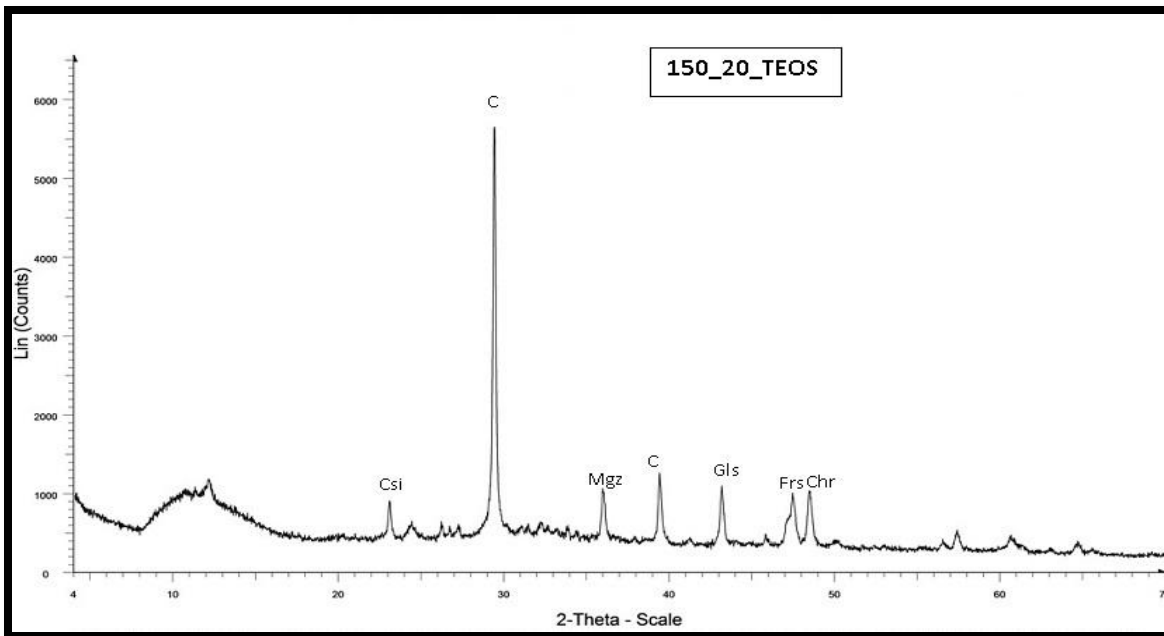
Διάγραμμα 4.21: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στο διάγραμμα 4.21 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, παρατηρείται η παρουσία του οξαλικού μαγνησίου (Glushinskite), σε γωνία 43°, καθώς και η ύπαρξη 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμίαντο από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμιαντοστιμέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο.



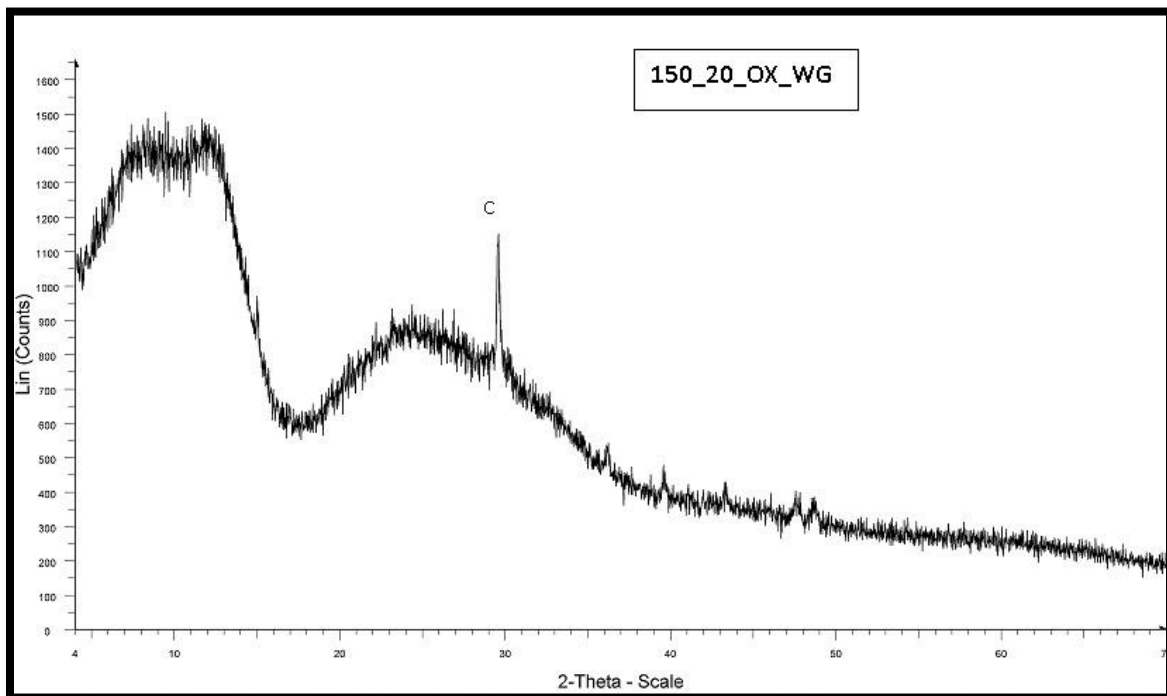
Διάγραμμα 4.22: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

Στο διάγραμμα 4.22 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 °C σχηματίζεται κατά τη διάρκεια έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα με απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμμένο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμιάντο από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμιαντοστιμμένου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμνακο.



Διάγραμμα 4.23: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη TEOS

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε χωρίς την προσθήκη οξέος, προκειμένου να διερευνηθεί η συνεργιστική δράση του πυριτικού TEOS με το αμιαντοστιμμένο σε ακτινοβολία μικροκυμάτων. Διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 48,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμμένο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμίαντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμιαντοστιμμένου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο. Τέλος, παρατηρείται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο πυριτικό ασβέστιο ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$). Το πυριτικό ασβέστιο ανήκει σε μια ομάδα ενώσεων που προκύπτουν από την αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου και του διοξειδίου του πυριτίου σε διάφορες αναλογίες (Taylor, 1990).

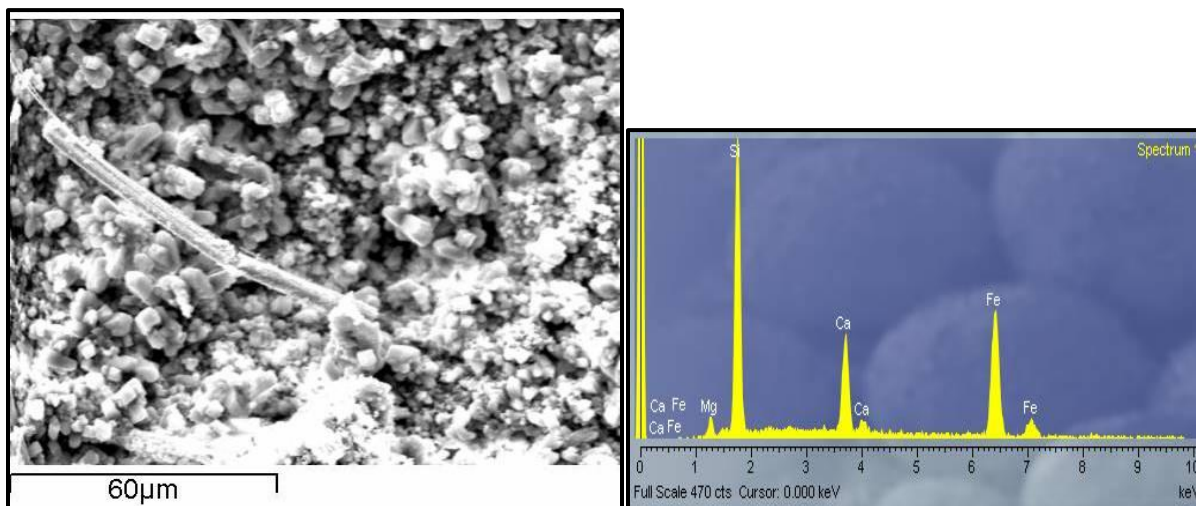


Διάγραμμα 4.24: Ανάλυση XRD Πειράματος 3 (150°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και καθαρής υδρύαλου

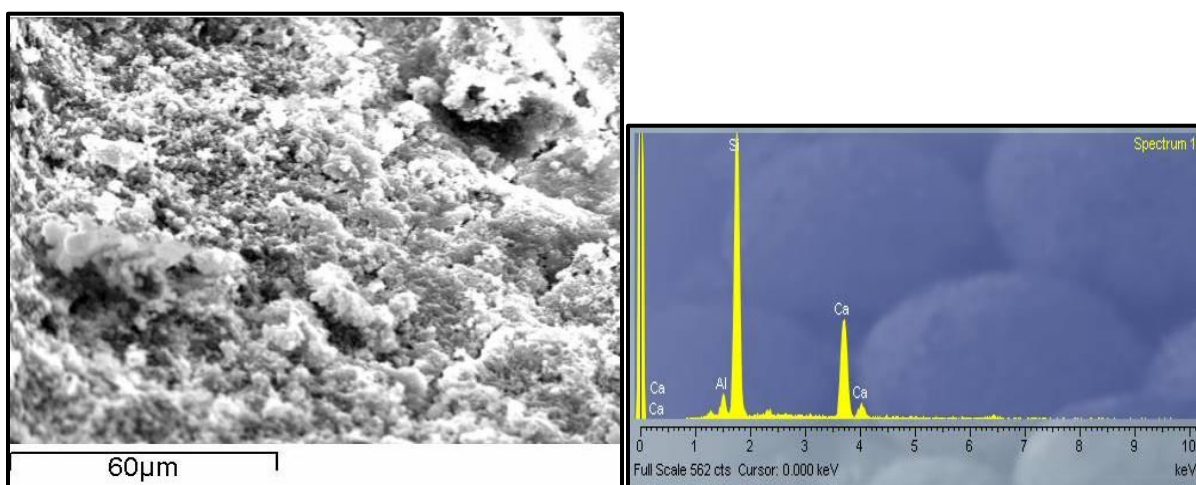
Παρατηρείται πλήρης εξομάλυνση των κορυφών του χρυσοτίλη. Η ορυκτολογική ανάλυση αποδεικνύει την πλήρη αμορφοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου. Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία $29,5^\circ$ οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοτσιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993).

4.4.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

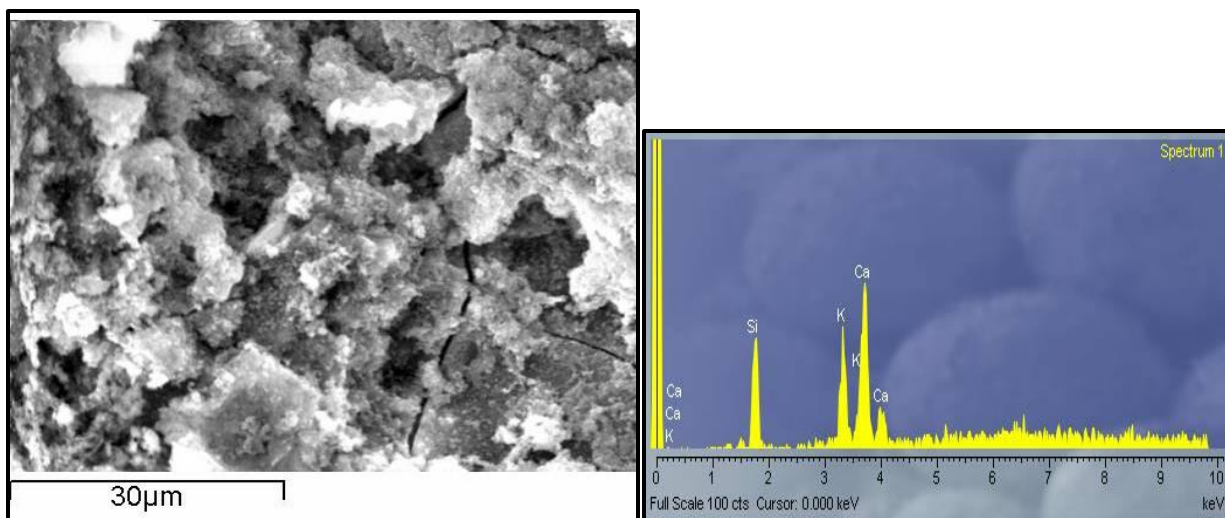
Στις εικόνες 4.5, 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



Εικόνα 4.5: Φωτογραφική απεικόνιση (60μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος



Εικόνα 4.6: Φωτογραφική απεικόνιση (60μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη TEOS



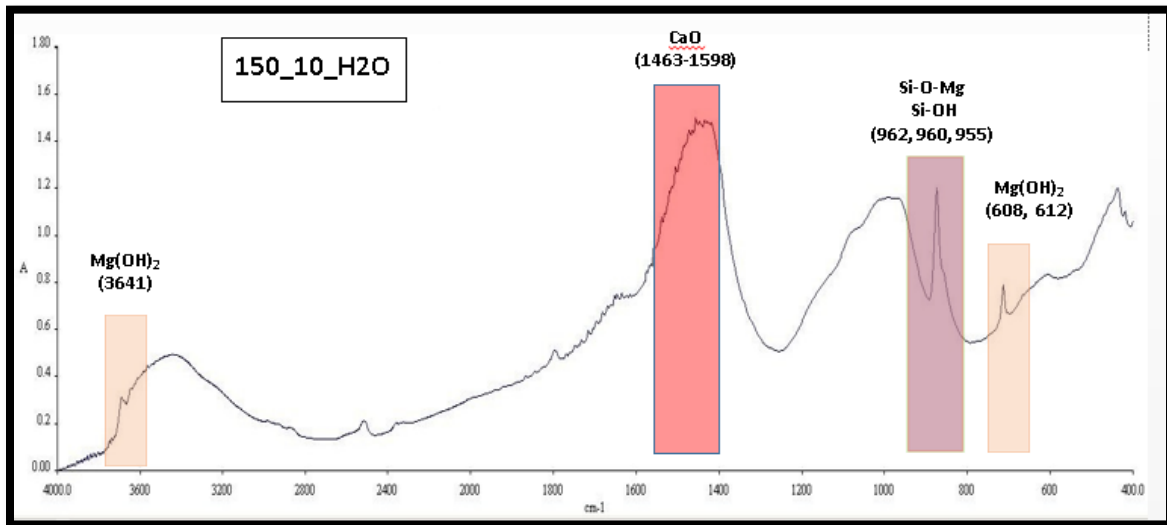
Εικόνα 4.7: Φωτογραφική απεικόνιση (30μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 3 (150°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και υδρύαλου

Στις εικόνες 4.5, 4.6 και 4.7 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης διακρίνουμε την αμορφοποίηση του υλικού. Η στοιχειακές αναλύσεις EDS πιστοποιούν την απουσία Mg, το οποίο αποτελεί ένδειξη της αποδόμησης του στρώματος βρουσίτη. Η παρουσία Ca οφείλεται στο τσιμέντο, ενώ η παρουσία K στην εικόνα 4.8, οφείλεται στην προσθήκη υδρύαλου.

4.5. Πείραμα 4 (150 °C, 10 min)

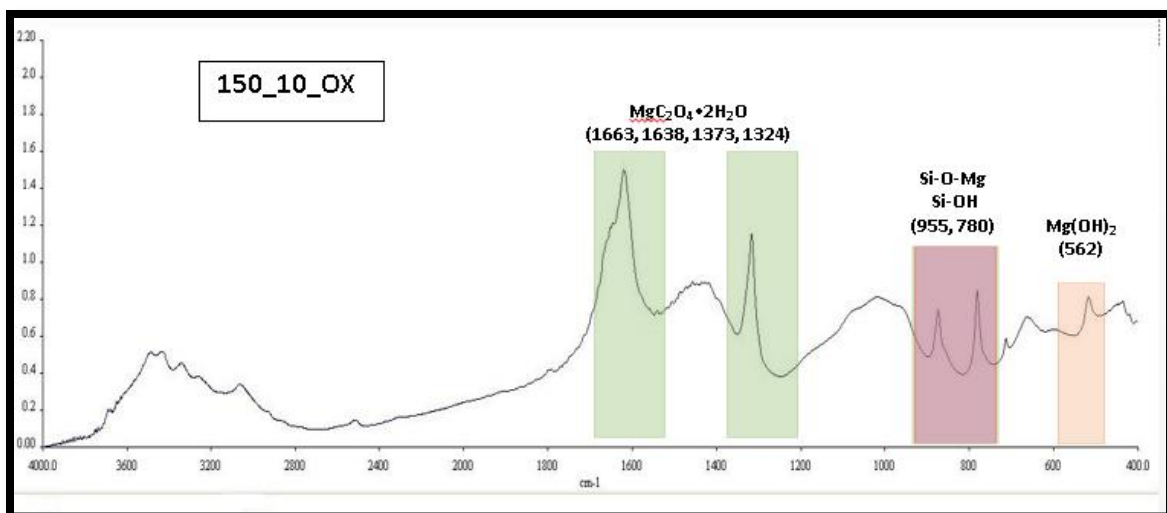
4.5.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στα διαγράμματα 4.25, 4.26 και 4.27 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για το Πείραμα 4.



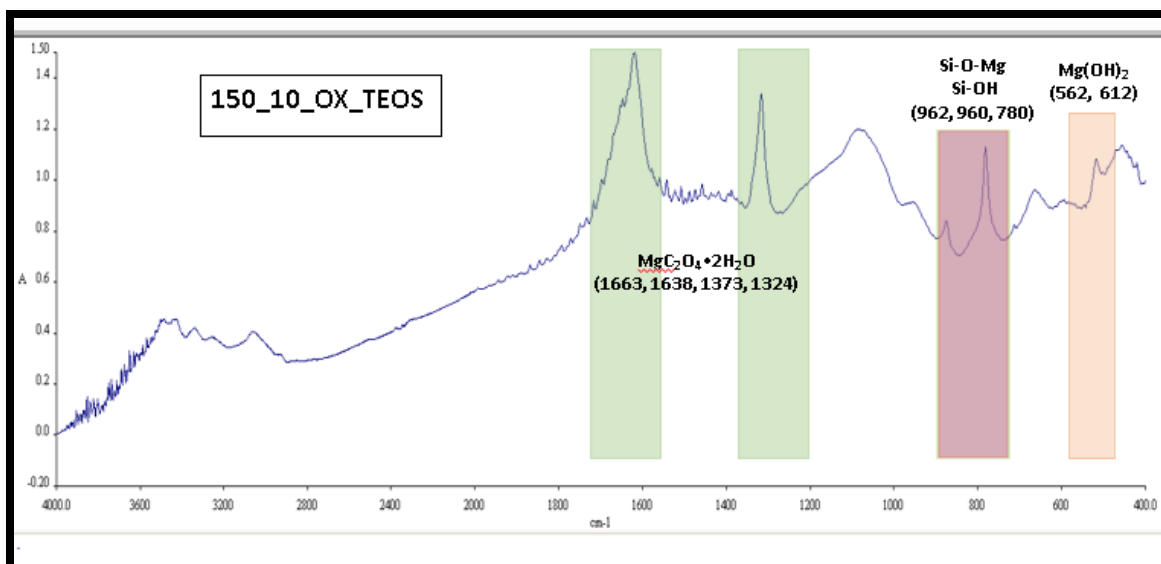
Διάγραμμα 4.25: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού

- **Κορυφές 3641, 608, 612 cm^{-1}** : Η ένταση της κορυφής 3641 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 612 και 562 cm^{-1} στα Mg-O. Το υλικό παραμένει επικίνδυνο.
- **Κορυφές 1463-1598 cm^{-1}** : Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στην παρουσία αμιαντοσιμέντου.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm^{-1}** : Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH.



Διάγραμμα 4.26: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

- **Κορυφές 3641, 608, 612 cm^{-1}** : Η ένταση της κορυφής 3641 cm^{-1} είναι ιδιαίτερα χαμηλή, αλλά οι κορυφές 612 και 562 cm^{-1} που αντιστοιχούν στα Mg-O αποδεικνύουν την αποτυχία της πλήρους αποτοξικοποίησης του υλικού.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm^{-1}** : Το οξαλικό μαγνήσιο έχει αρχίσει να δημιουργείται, άρα και η διαλυτοποίηση των ινών, χωρίς όμως να έχει φτάσει στο βέλτιστο επίπεδο.
- **Κορυφή 780, 955 cm^{-1}** : Εκφράζουν τους δεσμούς Si-O-Mg και Si-OH, χαρακτηριστικών δεσμών του χυσοτίλη που οφείλονται στην κρυσταλλική δομή των τετράεδρων που τον αποτελούν.

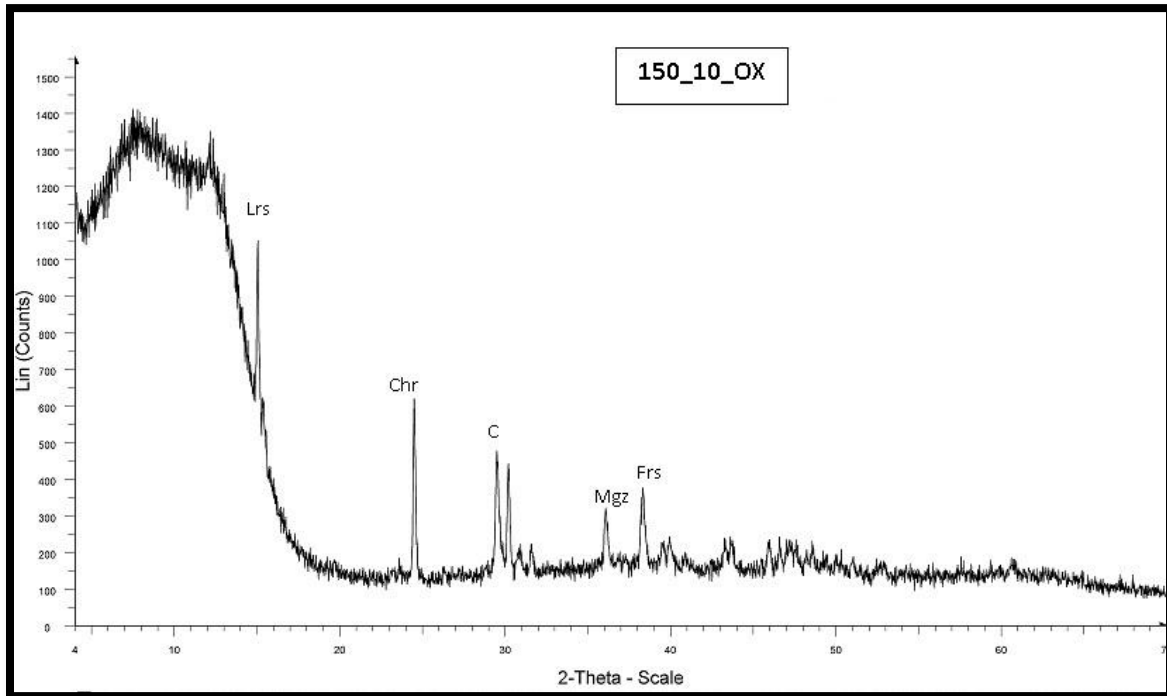


Διάγραμμα 4.27: Ανάλυση FTIR Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

- **Κορυφές 3641, 608, 612 cm⁻¹** : Η ένταση της κορυφής 3641 cm⁻¹ είναι ιδιαίτερα χαμηλή, αλλά οι κορυφές 612 και 562 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στα Mg-O αποδεικνύουν την αποτυχία της πλήρους αποτοξικοποίησης του υλικού.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹** : Το οξαλικό μαγνήσιο έχει αρχίσει να δημιουργείται, άρα και η διαλυτοποίηση των ινών, χωρίς όμως να έχει φτάσει στο βέλτιστο επίπεδο.
- **Κορυφές 780, 955 960, 962 cm⁻¹**: Εκφράζουν τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH.

4.5.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

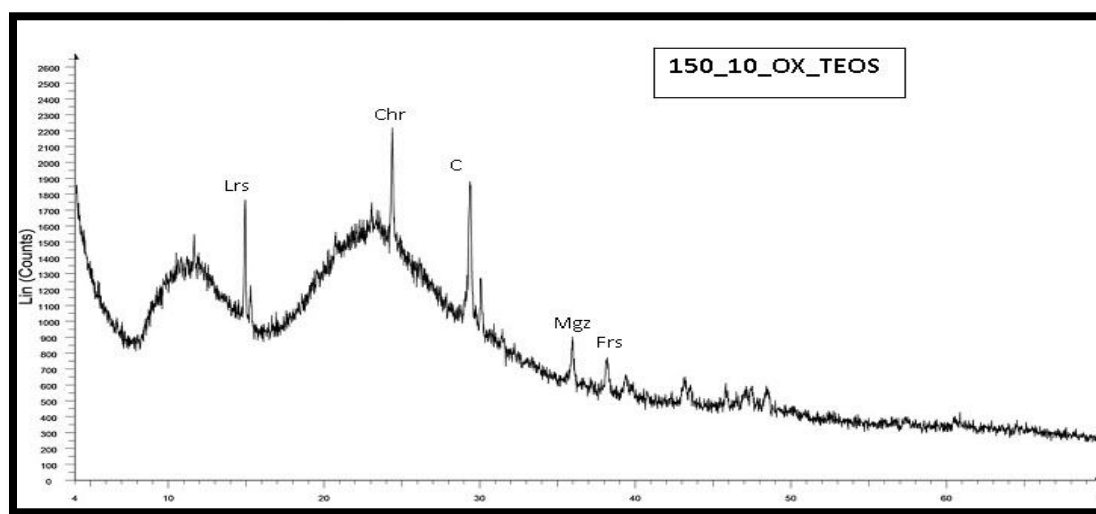
Στα διαγράμματα 4.28 και 4.29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για το Πείραμα 4.



Διάγραμμα 4.28: Ανάλυση XRD Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στο διάγραμμα 4.28 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοτσιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη φορστερίτη (Mg_2SiO_4), προϊόν που δημιουργείται κυρίως κατά την θερμική επεξεργασία του χρυσοτίλη και προέρχεται από την ανακρυστάλωσή του. Το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται ως μη τοξικό (Αναστασιάδου, 2011). Η εμφάνιση του

ορυκτού Minguzzite $[K_3Fe^{3+}(CO_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$ οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμιάντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμινατοστιέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο. Το πείραμα δεν θεωρείται επιτυχημένο.



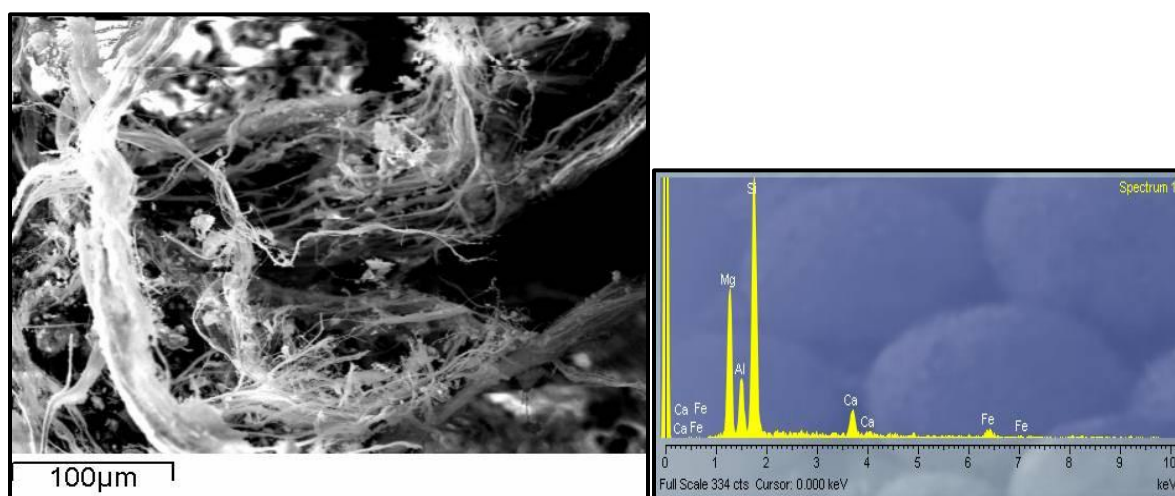
Διάγραμμα 4.29: Ανάλυση XRD Πειράματος 4 (150°C, 10 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

Στο διάγραμμα 4.29 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. Διαπιστώνεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο ορυκτό Lansfordite $[MgCO_3 \cdot 5H_2O]$. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά ασταθές ορυκτό που σε θερμοκρασίες > 10 °C σχηματίζεται κατά τη διάρκεια έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα με απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO₂ (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO₃) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη φορστερίτη (Mg₂SiO₄), 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite $[K_3Fe^{3+}(CO_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$ οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμιάντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου

Ελλάδας και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμινατοστιέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο. Το πείραμα δεν θεωρείται επιτυχημένο.

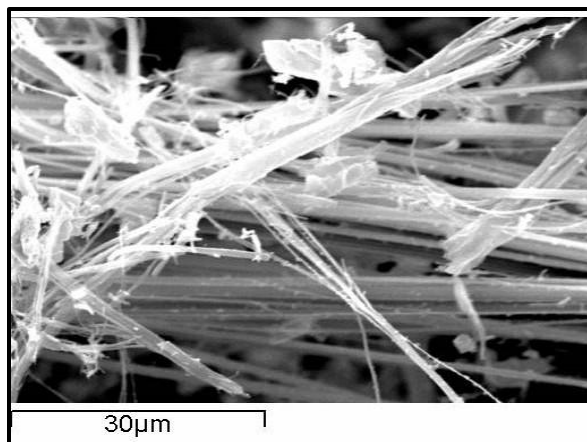
4.5.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Στις εικόνες 4.8, 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDS .



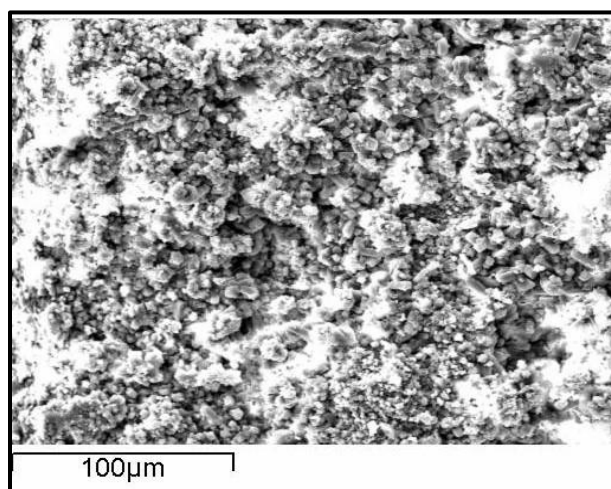
Εικόνα 4.8: Φωτογραφική απεικόνιση (100μm) και στοιχειακή ανάλυση του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη απιονισμένου νερού

Στην απεικόνιση αυτή (εικόνα 4.8) διακρίνεται η ινώδης μορφή του υλικού. Στην ακόλουθη ανάλυση EDS, κυριαρχεί το Si, καθώς και το Mg, το οποίο υποδηλώνει τη μη διαλυτοποίηση της εξωτερικής στοιβάδας των ινών. Η παρουσία Ca και Ag οφείλεται στο τσιμέντο.



Εικόνα 4.9: Φωτογραφική απεικόνιση (30μm) του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στην εικόνα 4.9 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρούμε ότι η μορφή του υλικού παραμένει ινώδης, το οποίο αποτελεί ένδειξη μη αποτοξικοποίησης του δείγματος.



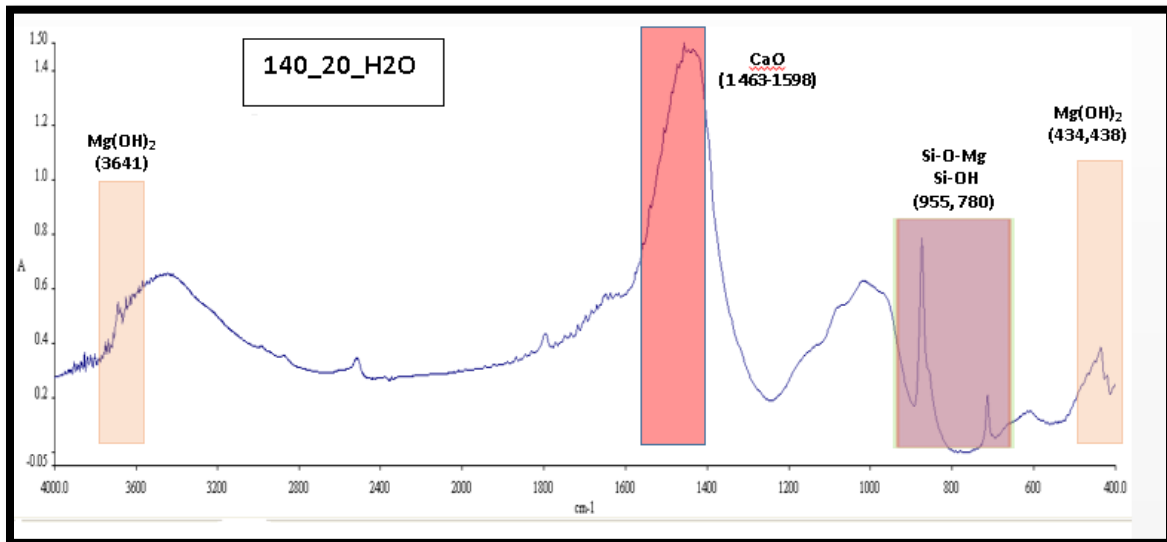
Εικόνα 4.10: Φωτογραφική απεικόνιση (100μm) του Πειράματος 4 (150°C, 10 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

Στην εικόνα 4.10 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρείται η αλλαγή της μορφολογίας του υλικού, από ινώδη σε άμορφη. Ωστόσο, από το διάγραμμα FTIR (Διάγραμμα 4.27) και το διάγραμμα XRD (Διάγραμμα 4.29) του πειράματος, συμπεραίνουμε την μη αποτοξικοποίηση του δείγματος.

4.6. Πείραμα 5 (140 °C, 20 min)

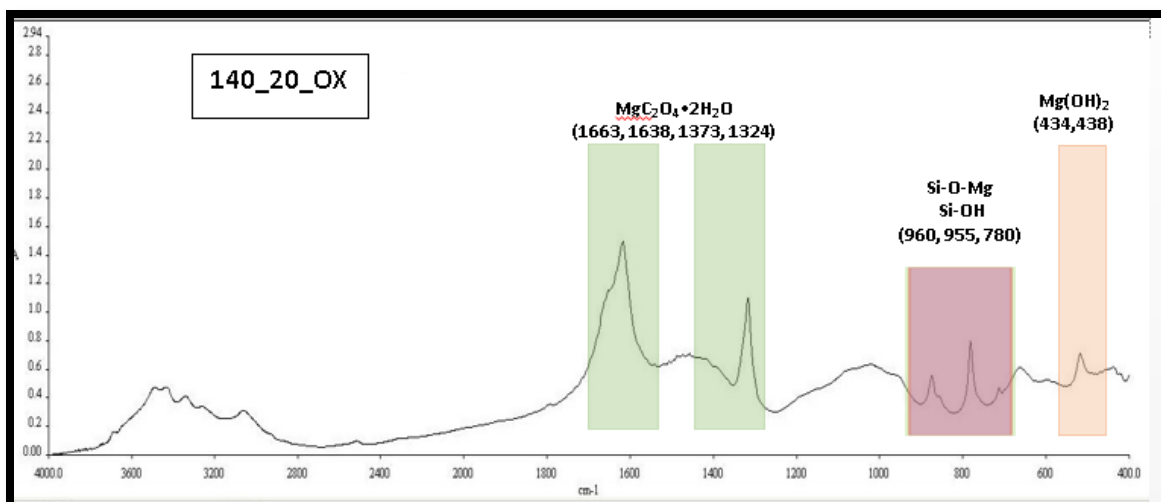
4.6.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός FTIR

Στα διαγράμματα 4.30, 4.31 και 4.32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για το Πείραμα 5.



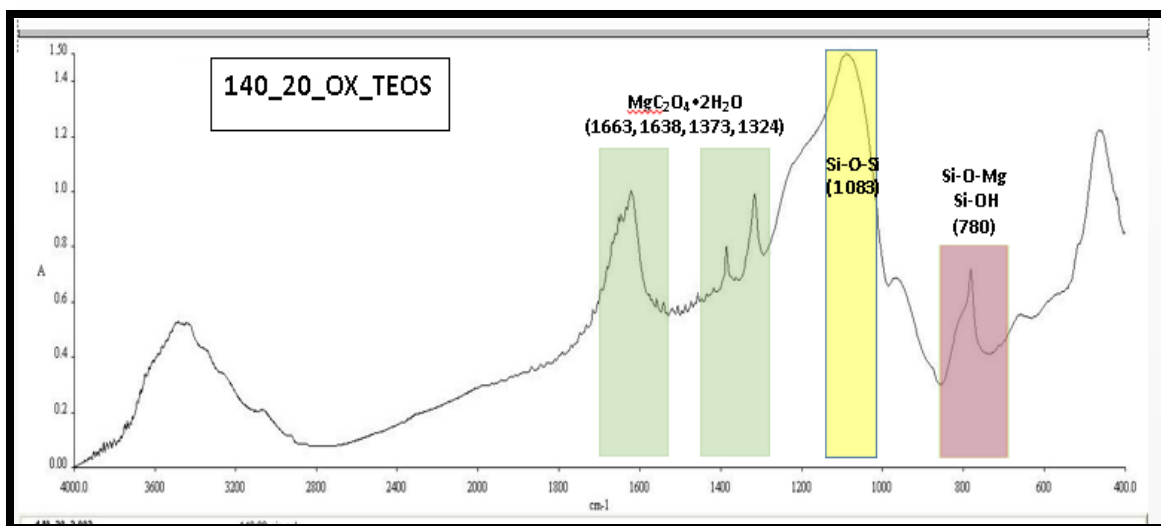
Διάγραμμα 4.30: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη απιονισμένου νερού

- **Κορυφές 1463-1598 cm^{-1} :** Οι κορυφές στα 1463 και 1598 cm^{-1} αντιστοιχούν στα οξείδια του ασβεστίου, τα οποία οφείλονται στην παρουσία αμιαντοτσιμέντου.
- **Κορυφή 780, 955 cm^{-1} :** Εκφράζουν τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH χαρακτηριστικών κορυφών του χρυσοτίλη.
- **Κορυφές 3641, 434, 438, cm^{-1} :** Η ένταση της κορυφής 3641 cm^{-1} αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 434 και 438 cm^{-1} στα Mg-O. Είναι φανερό πως οι συνθήκες αυτές δεν είναι ικανές να καταστήσουν το υλικό μη τοξικό.



Διάγραμμα 4.31: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

- **Κορυφές 3641, 434, 559 cm⁻¹:** Η ένταση της κορυφής 3641 cm⁻¹ αντιστοιχεί στα Mg-OH και των κορυφών 434 και 438 cm⁻¹ στα Mg-O. Είναι φανερό πως οι συνθήκες αυτές δεν είναι ικανές να καταστήσουν το υλικό μη τοξικό.
- **Κορυφές 1663, 1638, 1373, 1324 cm⁻¹:** Το οξαλικό μαγνήσιο έχει αρχίσει να δημιουργείται, άρα και η διαλυτοποίηση των ινών, χωρίς όμως να έχει φτάσει στο βέλτιστο επίπεδο.
- **Κορυφή 780, 955 960, 962 cm⁻¹:** Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).

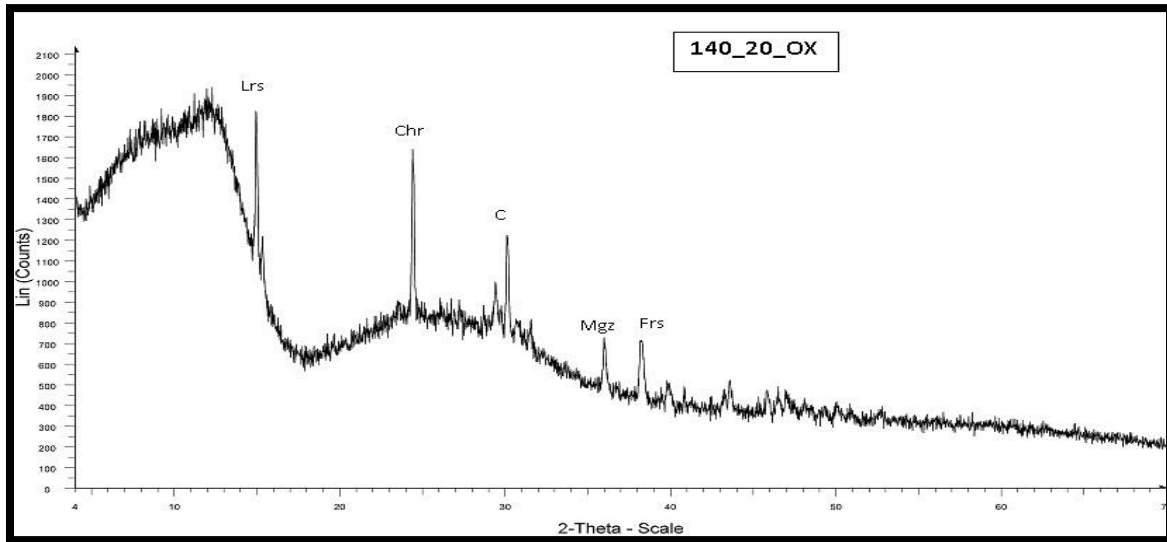


Διάγραμμα 4.32: Ανάλυση FTIR Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

- **Κορυφές 3641, 3686, 438, cm^{-1}** : Παρατηρούμε ότι η ένταση των κορυφών του χρυσοτίλη είναι αρκετά χαμηλή, το οποίο υποδηλώνει πιθανή αμορφοποίηση του υλικού.
- **Κορυφή 780, 962 cm^{-1}** : Εκφράζει τον δεσμό Si-O-Mg αλλά και τον δεσμό Si-OH (σιλανόλη).
- **Κορυφή 1083 cm^{-1}** : Αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si. Έντονες κορυφές απαντώνται, ειδικά στα 1083 cm^{-1} , αποτέλεσμα της επιτυχημένης μετατροπής των ινών χρυσοτίλη σε πυριτικό υλικό.
- **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 και η παρουσία του οφείλεται στην αντίδραση του οξαλικού οξέος με τις ενώσεις του μαγνησίου.

4.6.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

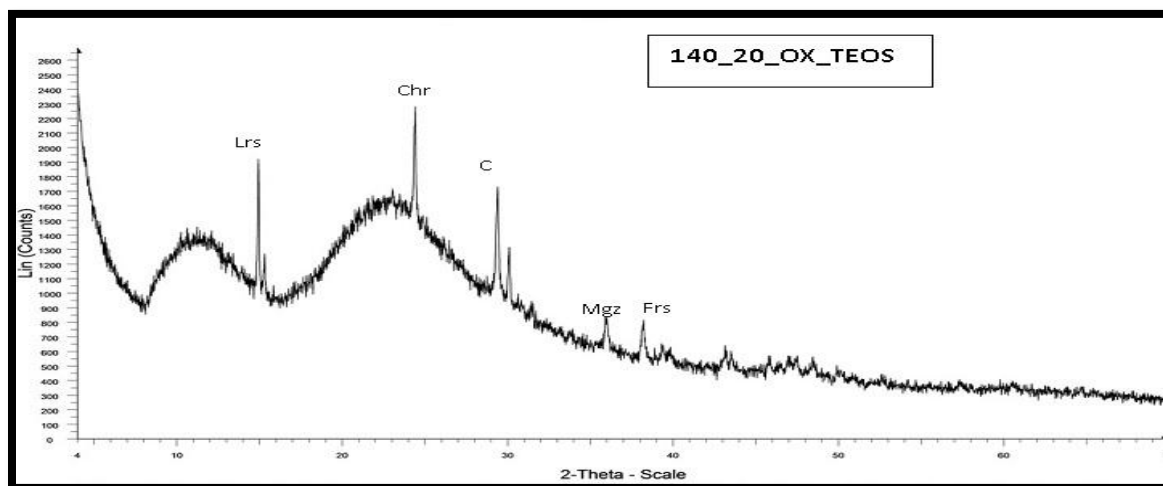
Στα διαγράμματα 4.33 και 4.34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για το Πείραμα 5.



Διάγραμμα 4.33: Ανάλυση XRD Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στο διάγραμμα 4.33 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 °C σχηματίζεται κατά τη διάρκεια έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα με απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοσιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμίαντο που συλλέχθηκε από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου

Ελλάδας και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμινατοστιέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο.

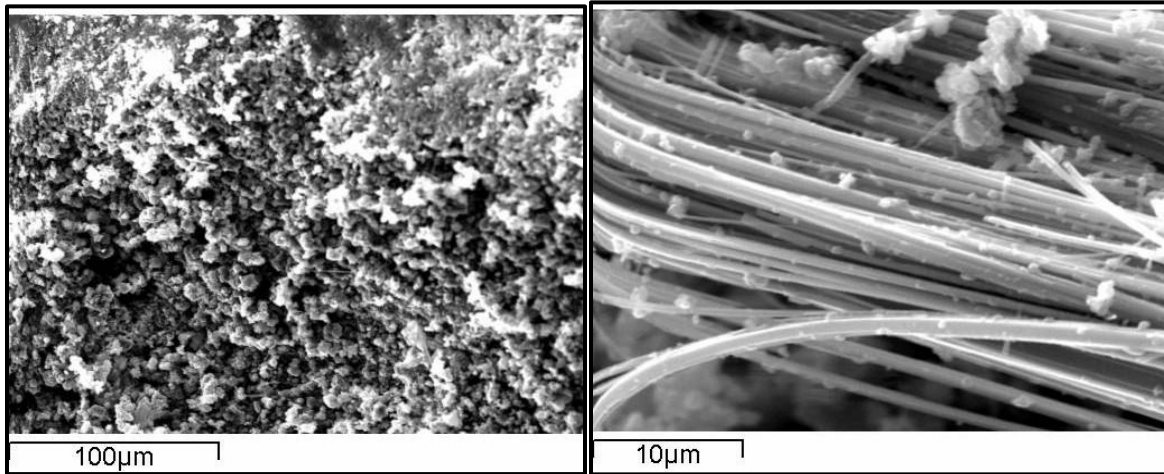


Διάγραμμα 4.34: Ανάλυση XRD Πειράματος 5 (140°C, 20 min) με την προσθήκη οξαλικού οξέος και TEOS

Στο διάγραμμα 4.34 διακρίνεται η κορυφή του χρυσοτίλη σε γωνία περίπου 24,5°. Οι υπόλοιπες κορυφές του χρυσοτίλη έχουν εξομαλυνθεί. 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 CO_2 (Ming & Franklin, 1985). Η παρουσία του ασβεστίτη (CaCO_3) σε γωνία 29,5° οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίου στο αμιαντοστιμέντο. Ο ασβεστίτης (αγγλ. calcite) είναι ορυκτό του ασβεστίου και κύριο συστατικό πολλών πετρωμάτων του γήινου φλοιού (Schumann et al., 1993). Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη 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). Η εμφάνιση του ορυκτού Minguzzite [$\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] οφείλεται στις προσμίξεις σιδήρου που υπήρχαν στο χρυσοτιλικό αμίαντο από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αμινατοστιέντου από το εργοστάσιο ΕΛΛΕΝΙΤ στη Ν. Λάμψακο.

4.6.3. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Στην εικόνα 4.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Εικόνα 4.11: Φωτογραφική απεικόνιση 100µm και 10µm του Πειράματος 5 (140°C, 20 min), με την προσθήκη οξαλικού οξέος

Στην απεικόνιση αυτή (εικόνα 4.11) είναι ορατή η αμορφοποίηση του υλικού σε μεγέθυνση 100 µm, ωστόσο σε μεγαλύτερη ανάλυση (10 µm) διακρίνονται καθαρά οι ίνες του χρυσοτίλη, γεγονός που καθιστά το υλικό ως μη αποτοξικοποιημένο.

4.7. Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Βάσει της βιβλιογραφίας (Leonelli et al., 2005, D.N. Boccaccini et al., 2006, Horikoshi et al., 2014), έχει τεκμηριωθεί η αποτοξικοποίηση του χρυσοτίλη με ακτινοβολία μικροκυμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C. Στην παρούσα διπλωματική, κάνοντας χρήση των αντιδραστηρίων, επιτεύχθηκε αποτοξικοποίηση του χρυσοτιλικού αμιάντου σε θερμοκρασία 180 °C για 40 min, οπότε η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε δοκιμάζοντας χαμηλότερες θερμοκρασίες και χρόνους έκθεσης, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη ενεργειακή κατανάλωση. Τα αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά σε όλους τους δοκιμασμένους χρόνους έκθεσης, για θερμοκρασίες έως και 160 °C.

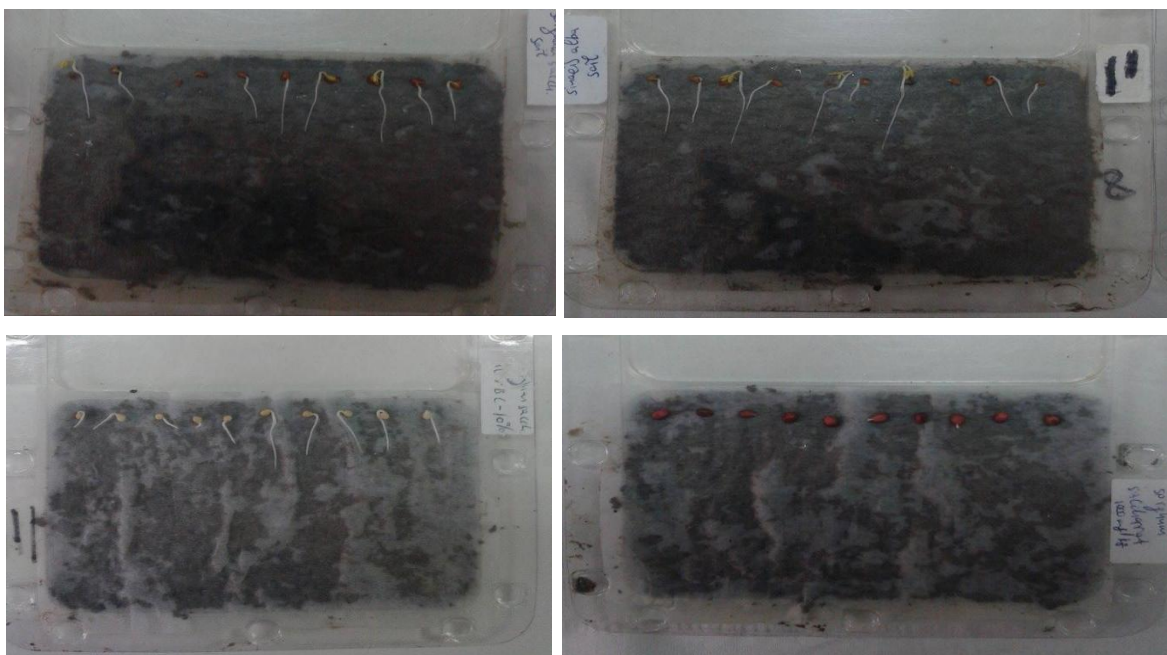
Μειώνοντας τη θερμοκρασία σε 150 °C και εκθέτοντας το υλικό σε ακτινοβολία για 20 min, τα ληφθέντα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα της πλήρους αποτοξικοποίησης του υλικού. Ταυτόχρονα, όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα XRD και FTIR και από τις εικόνες του μικροσκοπίου SEM, ο χρυσοτίλης έχει μετατραπεί σε άμορφο πυριτικό υλικό. Στην περίπτωση όπου υπάρχει ως αντιδραστήριο το οξαλικό οξύ, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με το TEOS, έχει επιτευχθεί η παραγωγή του βιοορυκτού γλουσενσκίτη. Όταν συνυπάρχει με την υδρύαλο δεν παράγεται οξαλικό μαγνήσιο.

Όταν δοκιμάστηκε η επίδραση των ίδιων αντιδραστηρίων σε θερμοκρασία 150 °C, αλλά μειώνοντας το χρόνο έκθεσης σε 10 min, δεν επιτεύχθηκε αποτοξικοποίηση. Το ίδιο συνέβη και με την μείωση της θερμοκρασίας στους 140 °C με χρόνο έκθεσης 20 min.

Επιλέγονται, λοιπόν, ως βέλτιστες συνθήκες η θερμοκρασία 150 °C και ο χρόνος έκθεσης 20 min.

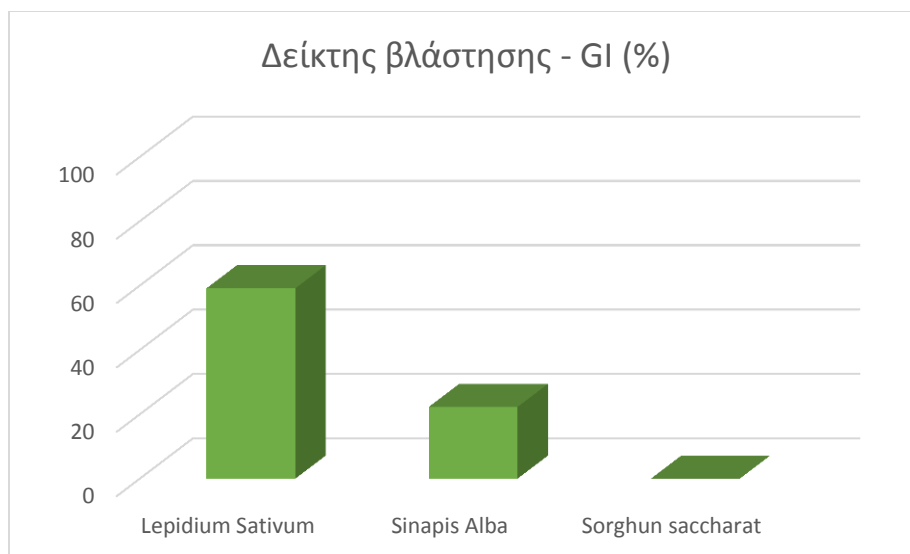
4.8. Τεστ φυτοτοξικότητας

Μετά το πέρας των 3 ημερών, μετρήθηκε το μήκος των ριζών των 10 σπόρων στην κάθε δοκιμή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.12. Στο πάνω μέρος της εικόνας απεικονίζονται οι σπόροι *Lepidium sativum*, κάτω αριστερά το τριβλίο με τους σπόρους *Sinapis Alba* και κάτω δεξιά το τριβλίο με τους σπόρους *Sorghun saccharat*. Παρατηρούμε ότι οι σπόροι *Sorghun saccharat* δεν φύτρωσαν καθόλου.

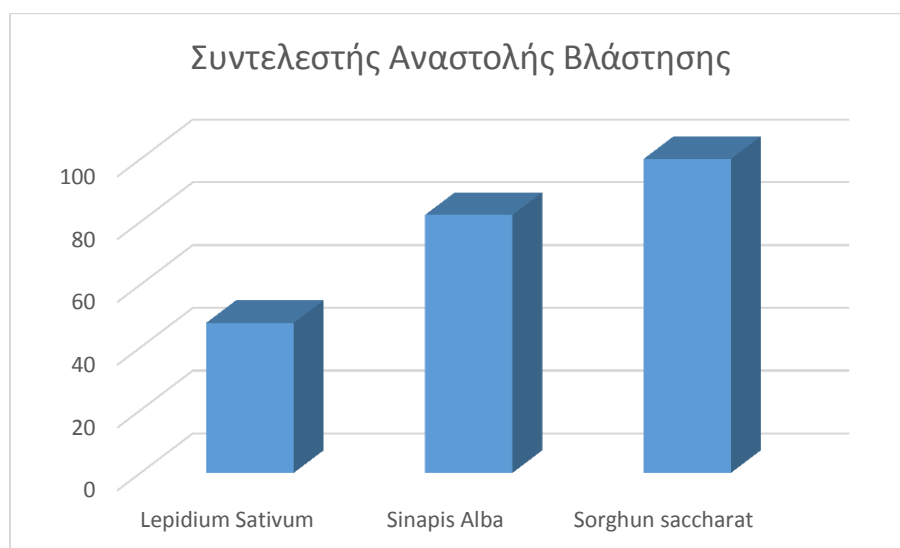


Εικόνα 4.12: Τα τριβλία με το υπό εξέταση χώμα μετά το πέρας των 3 ημερών.

Στα διαγράμματα 4.35 και 4.36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το δείκτη βλάστησης και το συντελεστή αναστολής βλάστησης.



Διάγραμμα 4.35: Αποτελέσματα δείκτη βλάστησης



Διάγραμμα 4.36: Αποτελέσματα συντελεστή αναστολής βλάστησης

Παρατηρούμε πως και για τους 3 σπόρους, ο δείκτης βλάστησης είναι μικρότερος του 65%. Επομένως το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φυτοτοξικό.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1. Συμπεράσματα-συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκε η επεξεργασία αμιαντούχων αποβλήτων μέσω διεργασιών πυριτοποίησης με τη χρήση ακτινοβολίας σε συνδυασμό με διάφορα αντιδραστήρια, όπως το διένυδρο οξαλικό οξύ $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$, η καθαρή υδρύαλος (πυριτικό κάλιο) και το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS). Τα απόβλητα που εξετάστηκαν ήταν ο χρυσοτιλικός αμιάντος και απόβλητα αμιαντοτσιμέντου. Το αρχικό πείραμα πραγματοποιήθηκε με καθαρό χρυσοτιλικό αμιάντο, καθώς αποτέλεσε πείραμα ελέγχου για την επιτυχία της αποτοξικοποίησης με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Εφόσον αποδείχθηκε η αμορφοποίηση του χρυσοτίλη με τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια, υλοποιήθηκαν πειράματα σε αμιαντοτσιμέντο το οποίο υπάρχει σε αφθονία στην περιοχή μελέτης. Στα πλαίσια της περιβαλλοντικά ορθής διαχείρισης, έγινε προσπάθεια τόσο για την αποτοξικοποίηση ενός επικίνδυνου αποβλήτου, όσο και για την επίτευξη του σκοπού αυτού με το βέλτιστο ενεργειακό τρόπο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- ❖ Όσον αφορά τη χρήση των αντιδραστηρίων που αναφέρθηκαν, παρατηρείται ότι το νερό δεν επηρεάζει την όλη διεργασία. Με την προσθήκη οξαλικού οξέος επιτυγχάνεται διαλυτοποίηση του στρώματος βρουσίτη στα περισσότερα από τα πειράματα που διεξήχθησαν. Η χρήση του TEOS επιτάχυνε τα αποτελέσματα της διαδικασίας, ενώ ο συνδυασμός οξαλικού οξέος με καθαρή υδρύαλο επέφερε θετικά αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας την αποτοξικοποίηση και την ταυτόχρονη μετατροπή του υλικού σε άμορφο πυριτικό.
- ❖ Η βέλτιστη ενεργειακά θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνονται τα επιθυμητά αποτελέσματα είναι 150 °C. Θερμοκρασία χαμηλότερη των 150 °C δεν ήταν ικανή να καταστήσει το υλικό μη τοξικό. Πραγματοποιήθηκε πείραμα σε θερμοκρασία 140 °C, όπου σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι συνθήκες δεν επιφέρουν αποτοξικοποίηση.

- ❖ Οι αναλύσεις XRD και FTIR έδειξαν ότι παράχθηκε ένα νέο βιο-ορυκτό, το οξαλικό μαγνήσιο $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή όπως ονομάζεται ορυκτολογικά Glushinskite. Αποτελεί προϊόν της αντίδρασης των οξαλικών ιόντων με το μαγνήσιο του χρυσοτίλη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απουσία του βιο-ορυκτού στις περιπτώσεις συνδυασμού του οξαλικου οξέος με την υδρύαλο, γεγονός το οποίο χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Επομένως, βάσει των ληφθέντων αποτελεσμάτων, για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους έκθεσης του υλικού σε ακτινοβολία μικροκυμάτων, επιλέγονται ως βέλτιστες συνθήκες, η θερμοκρασία 150 °C με χρόνο έκθεσης 20 min.

5.2. Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

- Επεξεργασία αμιαντούχων υλικών με τη χρήση οξέων χαμηλότερης συγκέντρωσης.
- Διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων του αμιαντοτσιμέντου μετά την επεξεργασία του με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, καθώς και έλεγχος της αντοχής του σε θλίψη και εφελκυσμό.
- Διερεύνηση των ειδών των αποβλήτων που υπάρχουν στην περιοχή, καθώς και η ποσοτικοποίησή τους προκειμένου να γίνει πλήρως αντιληπτή η έκταση του προβλήματος.
- Διεξαγωγή οικονομικο-τεχνικής μελέτης για την εφαρμογή της μεθόδου στο πεδίο, καθώς και ο υπολογισμός του όγκου των αμιαντούχων αποβλήτων που θα έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί μια πιθανή εγκατεστημένη μονάδα.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1. Διεθνής Βιβλιογραφία

Anastasiadou, K., Axiotis, D., & Gidarakos, E. (2010). Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 926-932.

Anastasiadou, K., & Gidarakos, E. (2007). Toxicity evaluation for the broad area of the asbestos mine of northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 9-18.

Arakaki, L. N., & Airoidi, C. (1999). O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Química Nova*, 22(2), 246-253.

Budavari, S. E. (1989). The merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals. 11th.

Burdett, G. (2007). Investigation of the chrysotile fibres in an asbestos cement sample. Health & Safety Laboratory, HSL/2007/11.

Corradi, A., Lusvarghi, L., Rivasi, M. R., Siligardi, C., Veronesi, P., Marucci, G. & Ragazzo, G. (2006). Waste treatment under microwave irradiation. In *Advances in microwave and radio frequency processing* (pp. 341-348). Springer Berlin Heidelberg.

Fonseca Maria G., and Claudio Airoidi. (1999). Action of silylating agents on a chrysotile surface and subsequent reactions with 2-pyridine and 2-thiophene carbaldehydes. *Journal of Materials Chemistry*, 9(6), 1375-1380.

Fujishige M., Sato R., Kuribara A., Karasawa I., Kojima A., “. (2006). CaCl₂ addition effect and melt formation in low-temperature decomposition of chrysotile with CaCO₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1334), 844-848.

Gadikota, G., Natali, C., Boschi, C., & Park, A. H. A. (2014). Morphological changes during enhanced carbonation of asbestos containing material and its comparison to magnesium silicate minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 42-52.

- Gidarakos, 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. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 955-965.
- Gulumian, M. (2005). An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: success and limitations. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 8(6), 453-483.
- Gulumian, M., Nkosibomvu, Z. L., Channa, K., & Pollak, H. (1997). Can microwave radiation at high temperatures reduce the toxicity of fibrous crocidolite asbestos?. *Environmental health perspectives*, 105(Suppl 5), 1041.
- 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. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16(2), 155-160.
- Heasman, L., & Baldwin, G. (1986). The destruction of chrysotile asbestos using waste acids. *Waste management & research*, 4(1), 215-223
- Himmelblau, D. M. (1982). Basic principles and calculations in chemical engineering.
- Hyatt, M., MacRae, N. D., & Nesbitt, H. W. (1982). Chemical treatment of chrysotile asbestos in laboratory solutions. *Environment International*, 7(3), 215-220.
- Horikoshi, S., Sumi, T., Ito, S., Dillert, R., Kashimura, K., Yoshikawa, N., & Shinohara, N. (2014). Microwave-driven asbestos treatment and its scale-up for use after natural disasters. *Environmental science & technology*, 48(12), 6882-6890.
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 34(2), 75-90.
- Jones, R. N., Hughes, J. M., & Weill, H. (1996). Asbestos exposure, asbestosis, and asbestos-attributable lung cancer. *Thorax*, 51(Suppl 2), S9-15.

- Koumantakis, E., Anastasiadou, K., Kalderis, D., & Gidarakos, E. (2009). Asbestos pollution in an inactive mine: Determination of asbestos fibers in the deposit tailings and water. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 1080-1088.
- Lemen, R. A., & Bingham, E. (1994). A case study in avoiding a deadly legacy in developing countries. *Toxicology and industrial health*, 10(1-2), 59-87.
- Leonelli, C., Veronesi, P., Boccaccini, D. N., Rivasi, M. R., Barbieri, L., Andreola, F., & Pellacani, G. C. (2006). Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 149-155
- Mirick, W. (1991). U.S. Patent No. 5,041,277. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Moran, P. J. S., Rodrigues, J. A. R., Joekes, I., Brenelli, E. C. S., & Leite, R. A. (1994). Reduction of α -azidopropiophenone by immobilized baker's yeast. *Biocatalysis and Biotransformation*, 9(1-4), 321-328.
- Moran, P. J. S., Rodrigues, J. A. R., Joekes, I., Brenelli, E. C. S., & Leite, R. A. (1994). Reduction of α -azidopropiophenone by immobilized baker's yeast. *Biocatalysis and Biotransformation*, 9(1-4), 321-328.
- Plescia, P., Gizzi, D., Benedetti, S., Camilucci, L., Fanizza, C., De Simone, P., & Paglietti, F. (2003). Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste. *Waste Management*, 23(3), 209-218.
- Roger Ek, B (1992). U.S. Patent No. 5,096,692. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rozalen, M., & Huertas, F. J. (2013). Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric and oxalic acids at room temperature. *Chemical Geology*, 352, 134-142.
- Schreier, H. (1989). Asbestos in the natural environment. Elsevier.
- Sugama, T., Sabatini, R., & Petrakis, L. (1998). Decomposition of chrysotile asbestos by fluorosulfonic acid. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(1), 79-88.

Vermote, E. F. (2003). Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses. US Department of the Interior, US Geological Survey, Open-File Report 02 149

Wagner, J., & Pooley, F. D. (1986). Mineral fibres and mesothelioma. *Thorax*, 41(3), 161-166.

Weitzman, S. A., & Weitberg, A. B. (1985). Asbestos-catalysed lipid peroxidation and its inhibition by desferroxamine. *Biochem. j*, 225, 259-262.

World Health Organization Asbestos, (1986). Other natural mineral fibres, environmental health criteria 53. *Geneva, WHO*.

Yamamoto, T., Kida, A., Noma, Y., Terazono, A., & Sakai, S. I. (2014). Development of a testing method for asbestos fibers in treated materials of asbestos containing wastes by transmission electron microscopy. *Waste management*, 34(2), 536-541.

Yoshikawa, N., Kashimura, K., Hashiguchi, M., Sato, M., Horikoshi, S., Mitani, T., & Shinohara, N. (2015). Detoxification mechanism of asbestos materials by microwave treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 201-206.

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*, 92(3), 873-877.

6.2. 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 Δημ., 2009, Διπλωματική εργασία «Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Βαλουμά Αικ., 2014, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Αποτοξικοποίηση χρυσοτιλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, μέσω διεργασιών πυριτοποίησης, σε όζινες και βασικές συνθήκες», Πολυτεχνείο Κρήτης

Γιδαράκος Ε., 2006, «Επικίνδυνα Απόβλητα», Εκδόσεις Ζυγός.

Γιδαράκος Ε., Καστανάκη Ε. (2014). Ακαδημαϊκές σημειώσεις του Μαθήματος «Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

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.

Νικολάου Α., 2009, Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, «Η επικινδυνότητα του αμιάντου: Ιστορικό- Νομοθεσία- Διερεύνηση σε εργασιακό περιβάλλον», Πανεπιστήμιο Πατρών

Περράκη Θ., 2006, «Αμύαντος», Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο

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.

6.3. Διαδικτυακή βιβλιογραφία

Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Asbestos-related_diseases

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας:
http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo317y/biblio/petrologia_pyritenwn.pdf

Flickr: https://c1.staticflickr.com/5/4020/4261623193_a31ee7181f.jpg

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών: www.metal.ntua.gr

Total Asbestos Services

<http://www.totalasbestos.com.au/content/dam/sitesmart/2f/93/c3/86bf3173-769d-4e08-bcc0-c961a8f587b7/gallery-page-1/total-asbestos-services-gallery02-page1-16101414.jpg>

www.econews.gr: <http://www.econews.gr/2004/06/10/asbestos/>