



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ  
ΤΗ ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
**ΕΛΕΝΗ ΑΝΟΙΚΤΟΜΑΤΗ**  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων καθηγητής:  
**ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ**, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2012

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	8
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	9
ABSTRACT .....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	13
<b>1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ .....</b>	<b>14</b>
<b>2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ.....</b>	<b>17</b>
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
ΔΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ .....	18
ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΥΑΛΙΟΥ .....	22
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΥΑΛΙΟΥ.....	26
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ .....	30
2.1.1 Γενικά.....	30
2.1.2 Ιξώδες .....	31
2.1.3 Ρευστότητα του γυαλιού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	32
2.1.4 Καταπονήσεις από ψύξη (frozen strains) .....	32
2.1.5 Θερμική διαστολή.....	32
2.1.6 Μεταβατικό σημείο ή οριακή θερμοκρασία (transition point) .....	33
2.1.7 Οπτικές ιδιότητες.....	33
2.1.8 Πυκνότητα .....	34
2.1.9 Σκληρότητα.....	35
2.1.10 Ευθραυστότητα.....	36
ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ.....	36
2.1.11 Ο κύκλος του γυαλιού .....	36
2.1.12 Προδιαγραφές για το ανακυκλούμενο υαλόθραυσμα.....	40
2.1.13 Πλεονεκτήματα της ανακύκλωσης του γυαλιού .....	41
2.1.14 Προβλήματα από την ανακύκλωση.....	42
ΤΥΠΟΙ ΓΥΑΛΙΟΥ.....	43
<b>3 ΦΘΟΡΑ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ.....</b>	<b>47</b>
ΓΕΝΙΚΑ .....	47
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	48
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ.....	50
3.1.1 Ενδογενείς παράγοντες φθοράς.....	50
3.1.1.1 Σύσταση του γυαλιού .....	50
3.1.1.2 Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου υλικού .....	50
3.1.1.3 Υλικά που τροποποιούν το δίκτυο του γυάλινου υλικού - Ευτηκτικά .....	51
3.1.1.4 Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυάλινου υλικού .....	51
3.1.1.5 Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυάλινου υλικού .....	52
3.1.1.6 Μεταλλικά οξειδία που παρέχουν χρώση .....	52
3.1.1.7 Τεχνική μορφοποίησης.....	52
3.1.2 Εξωγενείς παράγοντες φθοράς .....	53
3.1.2.1 Χημικοί παράγοντες.....	53
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ .....	69
3.1.3 Ταξινόμηση κατά Hench και Clark .....	69
3.1.4 Ταξινόμηση σύμφωνα με τη μορφολογία της φθοράς.....	70
3.1.4.1 Θόλωμα (Dulling).....	71

3.1.4.2	Εφίδρωση (Weeping – Sweating).....	71
3.1.4.3	Μικρορρηγμάτωση (Crizzling) .....	72
3.1.4.4	Αρχόμενη μικρορρηγμάτωση (incipient crizzling).....	72
3.1.4.5	Ρηγμάτωση .....	72
3.1.4.6	Αλλοίωση χρώματος (Discolouration) .....	73
3.1.4.7	Απώλεια υαλώδους φάσης.....	73
3.1.4.8	Διάβρωση με βελονισμούς (pitting) .....	73
3.1.4.9	Δημιουργία κρούστας.....	75
3.1.4.10	Δημιουργία αλλεπάλληλων στρωμάτων ή φυλλώδης διάβρωση (lamination).....	75
3.1.4.11	Γαλακτώδης αλλοίωση ή διάβρωση (milky or enamel like weathering) .....	76
<b>4</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>77</b>
	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ .....	77
	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	78
	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΓΥΑΛΙΝΕΣ ΦΙΑΛΕΣ .....	78
	<b>4.1.1 Πειραματικό μέρος .....</b>	<b>78</b>
	<b>4.1.2 Χαρακτηρισμός σκόνης από φιάλες coca-cola .....</b>	<b>80</b>
	4.1.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) .....	81
	4.1.2.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) .....	85
	4.1.2.3 Μέθοδος φασματοσκοπίας υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) .....	89
	4.1.2.4 Ζ - δυναμικό .....	95
	4.1.2.5 Συμπεράσματα.....	96
	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ .....	97
	4.1.3 Πειραματικό μέρος .....	97
	4.1.4 Χαρακτηρισμός φιαλών coca-cola.....	103
	4.1.4.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).....	103
	4.1.4.2 Προφیلόμετρο (τραχύτητα) .....	108
	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΗΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ.....	113
	4.1.4.3 XRF .....	115
	4.1.4.4 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD) .....	118
	4.1.4.5 Συμπεράσματα.....	125
	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΚΟΜΜΑΤΙΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΕΣ.....	126
	4.1.5 Πειραματικό μέρος .....	126
	4.1.6 Χαρακτηρισμός κομματιών από φιάλες coca-cola .....	136
	4.1.6.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	136
	4.1.6.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) .....	144
	4.1.7 Συμπεράσματα .....	151
<b>5</b>	<b>ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....</b>	<b>152</b>
	5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	152
	ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ ΜΕΛΕΤΗ, ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ, ΓΙΑ ΤΟ ΓΥΑΛΙ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΤΑ ΑΚΟΛΟΥΘΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:.....	152
	5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	154
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>155</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α .....</b>	<b>158</b>
	<b>ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ Ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....</b>	<b>159</b>

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΧΑΙΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΔΟΧΕΙΩΝ.....	15
ΕΙΚΟΝΑ 1.2. ΥΑΛΟΥΡΓΕΙΟ ΤΟΥ 15 <sup>ΟΥ</sup> ΑΙΩΝΑ .....	17
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 ΔΙΚΤΥΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΜΟΡΦΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ .....	20
ΕΙΚΟΝΑ 2.2 ΦΟΥΡΝΟΣ ΤΗΣΗΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΓΥΑΛΙΟΥ (ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε.) .....	27
ΕΙΚΟΝΑ 2.3 ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΜΕ ΦΥΣΗΜΑ.....	27
ΕΙΚΟΝΑ 2.4 ΚΑΛΟΥΠΙ ΜΕΡΙΚΗΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	28
ΕΙΚΟΝΑ 3.1 ΔΟΜΙΚΗ ΔΙΑΛΥΣΗ ΜΕ ΕΝΙΑΙΑ ΥΠΟΧΩΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ [32].....	48
ΕΙΚΟΝΑ 3.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΥ [32].....	49
ΕΙΚΟΝΑ 3.3 ΈΚΠΛΥΣΗ ΝΑΤΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΟ ΓΥΑΛΙ.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 3.4 (Α) ΚΑΙ (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΑΠΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΓΥΑΛΙ (ΜΕΣΑΙΩΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ, (C) ΕΙΚΟΝΑ AFM ΑΠΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΓΥΑΛΙ, (D) ΕΙΚΟΝΑ AFM ΓΥΑΛΙΟΥ [34]. .....	56
ΕΙΚΟΝΑ 3.5 (Α) ΚΑΙ (Β) ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΑΠΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΓΥΑΛΙ (ΜΟΝΤΕΡΝΟΥ ΤΥΠΟΥ) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΕΙΣ, (C) ΕΙΚΟΝΑ AFM ΑΠΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΓΥΑΛΙ, (D) ΕΙΚΟΝΑ AFM ΑΠΟ ΓΥΑΛΙ [34]. .....	57
ΕΙΚΟΝΑ 3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ: ΚΑΘΑΡΟ ΓΥΑΛΙ (ΜΑΥΡΗ ΚΟΥΚΙΔΑ) ΚΑΙ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΓΥΑΛΙ (AMBER GLASS AMPOULES) (ΛΕΥΚΗ ΚΟΥΚΙΔΑ), ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ, ΓΙΑ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ (121 °C, ΓΙΑ 30 MIN) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ [35]. .....	58
ΕΙΚΟΝΑ 3.7 ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΧΑΛΑΖΙΑ, ΓΥΑΛΙ ΠΥΡΙΤΙΟΥ, ΚΑΙ ΑΠΟ ΤΕΚΤΙΤΕ ΓΥΑΛΙΑ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ. ....	62
ΕΙΚΟΝΑ 3.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ (ΞΕΚΙΝΑ ΑΠΟ ΜΙΑ ΚΑΘΑΡΗ ΚΑΙ ΜΗ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ) (Α). FILM ΝΕΡΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΤΑΙ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΠΟΥ ΕΠΙΤΡΕΠΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ, Η ΟΠΟΙΑ ΜΠΟΡΕΙ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΝΑ ΕΝΙΣΧΥΘΕΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΟΞΙΝΙΣΗ (Β). ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (C). ΠΑΡΑΜΟΝΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΤΟΥ FILM (D) [36]. .....	66
ΕΙΚΟΝΑ 3.9 ΟΙ ΕΞΙ ΤΥΠΟΙ ΓΥΑΛΙΟΥ, ΟΠΩΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΗΚΑΝ ΑΠΟ ΤΟ HENCH (1982) .....	69
ΕΙΚΟΝΑ 4.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΤΡΙΜΜΕΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ, ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΑΦΗ ΤΟΥ ΜΕ ΑΚΡΑΙΑ ΡΗ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ. ....	79
ΕΙΚΟΝΑ 4.2 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΗΘΗΜΑΤΩΝ, ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΚΑΙ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 4.3 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si, ΤΩΝ ΔΙΗΘΗΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΣΗ (1 Η) ΣΚΟΝΗΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΚΑΙ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ .....	84
ΕΙΚΟΝΑ 4.4 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca, ΤΩΝ ΔΙΗΘΗΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΔΕΥΣΗ (1 Η) ΣΚΟΝΗΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΚΑΙ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ....	85
ΕΙΚΟΝΑ 4.5 ΣΚΟΝΗ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 1 Η ΣΕ ΝΑΟΗ (Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ200 ΚΑΙ Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ, ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ1200) .....	87
ΕΙΚΟΝΑ 4.6 ΣΚΟΝΗ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 1 Η ΣΕ ΝΑΟΗ (Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ, ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ8000 ΚΑΙ Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ, ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ6000) .....	88
ΕΙΚΟΝΑ 4.7 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΚΟΝΗΣ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (BLACK SPOT) – 1 Η ΣΕ ΝΑΟΗ.....	88
ΕΙΚΟΝΑ 4.8 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΚΟΝΗΣ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (BLACK SPOT) – 1 Η ΣΕ ΝΑΟΗ.....	89
ΕΙΚΟΝΑ 4.9 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR .....	92
ΕΙΚΟΝΑ 4.10 ΦΑΣΜΑ FTIR ΣΚΟΝΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ, ΓΙΑ 1 Η ΥΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ .....	93
ΕΙΚΟΝΑ 4.11 ΦΑΣΜΑ FTIR ΣΚΟΝΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ, ΓΙΑ 1 Η ΥΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ .....	94
ΕΙΚΟΝΑ 4.12 ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΠΛΗΡΩΜΕΝΕΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΝΑΟΗ, ΠΑΛΙΑΣ ΚΑΙ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΤΡΕΙΣ ΜΕΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	100
ΕΙΚΟΝΑ 4.13 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C .....	101
ΕΙΚΟΝΑ 4.14 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	102

ΕΙΚΟΝΑ 4.15 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΕΣ .....	104
ΕΙΚΟΝΑ 4.16 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΕΣ .....	105
ΕΙΚΟΝΑ 4.17 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΕΣ .....	106
ΕΙΚΟΝΑ 4.18 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΕΣ .....	107
ΕΙΚΟΝΑ 4.19 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	111
ΕΙΚΟΝΑ 4.20 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	111
ΕΙΚΟΝΑ 4.21 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΑΜΕΙΝΕΙ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ HCl.....	111
ΕΙΚΟΝΑ 4.22 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΑΜΕΙΝΕΙ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ HCl.....	112
ΕΙΚΟΝΑ 4.23 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΑΜΕΙΝΕΙ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ NaOH .....	112
ΕΙΚΟΝΑ 4.24 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΦΙΑΛΗ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΑΜΕΙΝΕΙ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ NaOH .....	112
ΕΙΚΟΝΑ 4.25 ΦΑΣΜΑ FTIR ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ, ΓΙΑ 35 ΗΜΕΡΕΣ, ΣΤΟΥΣ 60°C .....	114
ΕΙΚΟΝΑ 4.26 ΦΑΣΜΑ FTIR ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ, ΓΙΑ 35 ΗΜΕΡΕΣ, ΣΤΟΥΣ 60°C.....	114
ΕΙΚΟΝΑ 4.27 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΔΕΣΜΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	115
ΕΙΚΟΝΑ 4.28 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΞΗ ΕΝΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ, WD-XRF ΔΙΑΔΟΧΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ) .....	116
ΕΙΚΟΝΑ 4.29 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΟΤΑΝ ΠΕΣΟΥΝ ΣΕ ΕΝΑ ΕΠΙΠΕΔΟ ΑΤΟΜΩΝ ΜΕ ΓΩΝΙΑ ΠΡΟΣΠΤΩΣΗΣ $\theta$ [52].....	118
ΕΙΚΟΝΑ 4.30 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΕΝΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ [53] .....	119
ΕΙΚΟΝΑ 4.31 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΥΟ ΠΕΡΙΘΛΟΜΕΝΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ ΟΤΑΝ ΜΙΑ ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ Χ ΚΑΤΕΥΘΥΝΘΕΙ ΣΕ ΕΝΑΝ ΑΠΛΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ [53].....	120
ΕΙΚΟΝΑ 4.32 ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΜΠΡΟΣΤΙΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΙΣΩ ΜΕΡΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ [53].....	120
ΕΙΚΟΝΑ 4.33 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΩΝ ΚΩΝΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΘΛΩΜΕΝΕΣ ΑΚΤΙΝΕΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟΤΕΛΟΥΜΕΝΟ ΑΠΟ ΕΚΑΤΟΝΤΑΔΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ (ΜΟΡΦΗΣ ΚΟΝΕΩΝ) [53,56].....	121
ΕΙΚΟΝΑ 4.34 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΛΑΤΟΥΣ ΗΜΙΣΕΩΣ ΎψΟΥΣ ΜΕ ΤΟ ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΟΠΟΙΟ ΠΕΡΙΘΛΟΝΤΑΙ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ .....	121
ΕΙΚΟΝΑ 4.35 ΚΟΡΥΦΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΤΕΛΕΙΟ, ΑΤΕΛΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙ [56,57] .....	122
ΕΙΚΟΝΑ 4.36 ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ. ΜΕΤΡΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΑΠΟΣΤΑΣΗ R ΥΠΟΛΟΓΙΖΕΤΑΙ Η ΓΩΝΙΑ $2\theta_B$ ΚΑΙ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΩΝ ΝΟΜΟ ΤΟΥ BRAGG ΥΠΟΛΟΓΙΖΕΤΑΙ ΤΟ D [57] .....	123
ΕΙΚΟΝΑ 4.37 ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ ΜΕ $Na_2CO_3$ .....	124
ΕΙΚΟΝΑ 4.38 ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ ΜΕ NaOH .....	124
ΕΙΚΟΝΑ 4.39 ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΠΛΗΡΩΜΕΝΟΙ ΜΕ ΟΞΙΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΓΥΑΛΙΝΗΣ ΦΙΑΛΗΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΚΑΙ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (ΜΠΡΟΣΤΑ ΚΑΙ ΠΙΣΩ ΣΕΙΡΑ, ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ), ΠΡΙΝ ΕΙΣΑΧΘΟΥΝ ΣΤΟΥΣ 60 °C .....	128
ΕΙΚΟΝΑ 4.40 ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ COCA-COLA ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΜΕ ΟΞΙΝΑ, ΒΑΣΙΚΑ ΚΑΙ ΟΥΔΕΤΕΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	129
ΕΙΚΟΝΑ 4.41 ΠΕΡΙΕΚΤΗΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΑΠΟ ΤΟΥΣ 60 °C. Ο ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΕΧΕΙ ΕΞΑΤΜΙΣΤΕΙ ΚΑΙ ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΟΧΑΡΤΟ ΕΧΕΙ ΦΘΑΡΕΙ. ....	129
ΕΙΚΟΝΑ 4.42 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ pH, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	130
ΕΙΚΟΝΑ 4.43 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ pH, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	132
ΕΙΚΟΝΑ 4.44 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ pH, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C.....	133
ΕΙΚΟΝΑ 4.45 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ pH, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C.....	135

ΕΙΚΟΝΑ 4.46 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ ..	137
ΕΙΚΟΝΑ 4.47 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ ..	138
ΕΙΚΟΝΑ 4.48 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	139
ΕΙΚΟΝΑ 4.49 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	140
ΕΙΚΟΝΑ 4.50 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	141
ΕΙΚΟΝΑ 4.51 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	142
ΕΙΚΟΝΑ 4.52 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Si ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	143
ΕΙΚΟΝΑ 4.53 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ Ca ANA ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.	144
ΕΙΚΟΝΑ 4.55 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – ΑΝΑΦΟΡΑΣ (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 1000) .....	144
ΕΙΚΟΝΑ 4.56 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΑΣ. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΑΝΑΦΟΡΑΣ (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 1000) (1).....	145
ΕΙΚΟΝΑ 4.57 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΑΝΑΦΟΡΑΣ (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 1000) (2) .....	145
ΕΙΚΟΝΑ 4.58 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ HCl (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 2000) .....	146
ΕΙΚΟΝΑ 4.59 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ HNO <sub>3</sub> (Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ ,ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ2400 ΚΑΙ Η ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΕΙΚΟΝΑ, ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ5000).....	146
ΕΙΚΟΝΑ 4.60 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ HNO <sub>3</sub> (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ4000) .....	147
ΕΙΚΟΝΑ 4.61 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (BLACK SPOT) – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ HNO <sub>3</sub> (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 4000).....	147
ΕΙΚΟΝΑ 4.62 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (WHITE SPOT) – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ HNO <sub>3</sub> (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 4000).....	148
ΕΙΚΟΝΑ 4.63 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ NaOH (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 1000).....	148
ΕΙΚΟΝΑ 4.64 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ NaOH (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 1000) .....	149
ΕΙΚΟΝΑ 4.65 ΚΟΜΜΑΤΙ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ NaOH (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 5000).....	149
ΕΙΚΟΝΑ 4.66 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (BLACK SPOT) – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ NaOH (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 5000).....	150
ΕΙΚΟΝΑ 4.67. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΜΜΑΤΙΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΜΠΟΥΚΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (WHITE SPOT) – 15 ΜΕΡΕΣ ΣΕ NaOH (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ Χ 5000).....	150

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΣ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ ΔΟΜΗ [7] .....	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΥΑΛΟΥ ΣΕ ΟΡΟΥΣ % W/W ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΔΟΜΙΚΩΝ – ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ – ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ .....	19
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ [9] .....	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4 ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΥΑΛΙΟΥ $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .....	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΥΑΛΙΟΥ $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .....	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ .....	24
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.7 ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.8 ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ ΑΝΑ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ.....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.9 ΟΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ, ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (25 °C) .....	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.10 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΓΕΡΜΑΝΙΑ ΚΑΙ ΟΛΛΑΝΔΙΑ .....	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.11 ΌΡΙΑ ΣΥΝΥΠΑΡΕΝΣ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.12 ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ % Κ.Β., ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΟΛΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ ΤΟΥ ΕΜΠΟΡΙΟΥ [2].....	45
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 1, 3, 7, 15 ΚΑΙ 35 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ RA, RZ ΚΑΙ RT .....	110
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ, ΟΓΚΟΙ ΚΑΙ ΜΑΖΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΕΙΣΗΧΘΗΚΑΝ ΣΤΟΥΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΤΑ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA .....	127
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C.....	130
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (1 $\text{cm}^2$ ) .....	131
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (1 $\text{cm}^2$ ) .....	132
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C.....	133
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (1 <math>\text{cm}^2</math>) .....</b>	<b>134</b>
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΡΗ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C. ....	134
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ, ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΝ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥΣ ΠΕΡΙΕΚΤΕΣ ΜΑΖΙ ΜΕ ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ COCA-COLA, ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΗΝ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΑ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (1 $\text{cm}^2$ ) .....	135
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.12 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Si ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $\text{cm}^2$ ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	136
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.13 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Ca ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $\text{cm}^2$ ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	137
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.14 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Si ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $\text{cm}^2$ ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	138
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.15 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Ca ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $\text{cm}^2$ ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ 60 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	139
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.16 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Si ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $\text{cm}^2$ ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COCA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	140

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.17 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ CA ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COSA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	141
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.18 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ SI ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COSA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	142
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.19 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ CA ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (CM <sup>2</sup> ), ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΠΑΡΕΜΕΙΝΑΝ ΜΕ ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΦΙΑΛΩΝ COSA-COLA ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΣΤΟΥΣ -15 °C, ΓΙΑ 7 ΚΑΙ 15 ΗΜΕΡΕΣ.....	143



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τομέα Ι «Χημικών Επιστημών», στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών» στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα στην Καθηγήτρια κ. Αγγελική Μουτσάτσου για την ανάθεση της εργασίας, το ενδιαφέρον που υπέδειξε και την ουσιαστική υποστήριξή της κατά τη διάρκεια της εργασίας. Η παρουσία και οι συμβουλές της αποτέλεσαν οδηγό στην προσπάθειά μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Υποψήφια Διδάκτορα και συνεργάτη κα. Χριστίνα-Αμαλία Δρόσου, γιατί η συμβολή της τόσο κατά το πειραματικό όσο και κατά το συγγραφικό στάδιο ήταν κάτι παραπάνω από καταλυτική. Με τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις της με βοήθησε να ξεπεράσω τις δυσκολίες που αντιμετώπισα και να διευρύνω το επιστημονικό μου πεδίο.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Νικόλαο Παπαδόπουλο, Χημικό Μηχανικό και Τεχνικό Διευθυντή του ομίλου ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε. όπως και την ίδια την εταιρία που μας εμπιστεύτηκε και μας στήριξε στην έρευνά μας.

Πολλές ακόμη ευχαριστίες οφείλω στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Δρ. Όλγα Καρακάση, κ. Ηλία Μασαβέτα και κα. Μόνικα Ζερβάκη, για τη βοήθεια τους κατά το πειραματικό στάδιο της εργασίας μου.

Δεν πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες κ. Γεωργία Βαρδάκα, κ. Σοφία Φαρμάκη, κ. Ελένη Κατσίκια, κ. Αφροδίτη Ντζιούνη και κ. Γιώργο Λεοντακιαννάκο και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες κ. Ελένη Βορρίση και κ. Σωτηρία Κωνσταντοπούλου, για τις συμβουλές τους και κυρίως, για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφεραν όπως επίσης τους κοντινούς μου ανθρώπους και τους φίλους μου που ο καθένας με τον τρόπο του με βοήθησε.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξή τους.

Ανοικτομάτη Ελένη

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γυαλί είναι ένα υλικό, που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαιότετους χρόνους . Τα πρώτα αντικείμενα από γυαλί, που χρονολογούνται από τις αρχές της παλαιολιθικής εποχής, ήταν μαχαίρια και αιχμές βελών από λεπτά φύλλα οψιδιανού [4]. Οι βασικές τεχνικές κατασκευής του είναι πανάρχαιες και πολλές σύγχρονες τεχνικές και διεργασίες είναι απλώς βελτιώσεις και εκμηχάνιση των παλαιών τεχνικών . Τα αρχαιότερα παραδείγματα γυαλιού, που κατασκευάστηκε από τον άνθρωπο βρέθηκαν στα απομεινάρια των πολιτισμών της Μέσης Ανατολής. Η πρώτη σημαντική ανακάλυψη στην υαλουργία ήταν η εφεύρεση του υαλουργικού υάλου, ισάξια με αυτή του τροχού της αγγειοπλαστικής. Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και η τάση προς αστικοποίηση στην Ευρώπη του 19ου αιώνα καθώς επίσης και στην Αμερική αύξησαν τις απαιτήσεις σε γυαλί.

Το γυαλί πλέον βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς της σύγχρονης ανθρώπινης δραστηριότητας, γι' αυτό και η ανακύκλωση του κρίνεται ως επιτακτική με στόχο την διαφύλαξη και προστασία του περιβάλλοντος καθώς και την ορθολογική χρήση αποθεμάτων καυσίμων και ορυκτών. Οι εφαρμογές στις οποίες γίνεται χρήση του γυαλιού είναι πολλές και ποικίλλουν. Το γυαλί χρησιμοποιείται ως υλικό διακόσμησης, οικοδομικό και μονωτικό υλικό, στα φωτοβολταϊκά, σε συσκευασίες τροφίμων και άλλων υλικών, όπως επίσης και σε γυαλιά οράσεως.

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί να συμβάλλει στον έλεγχο και την διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν και φθείρουν τις υάλινες επιφάνειες αφενός μεν για την ασφαλή και υγιεινή χρήση του και αφετέρου στην επαναχρησιμοποίηση του για την παραγωγή νέου γυαλιού.

Ειδικότερα εξετάζεται η συμπεριφορά γυάλινων φιαλών σε περιβάλλον νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ), θειϊκών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), χλωριόντων ( $\text{Cl}^-$ ) και ιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), και κατά συνέπεια σε σχέση με το pH δημιουργώντας όξινα, ουδέτερα και βασικά διαλύματα και την θερμοκρασία (60 και -15 °C).

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα μέρη όπου μελετήθηκαν:

- i. η φθορά του εσωτερικού των γυάλινων φιαλών με χρήση ολόκληρων των φιαλών
- ii. η φθορά της εξωτερικής επιφάνειας των φιαλών με χρήση κομματιών φιαλών
- iii. σκόνη γυαλιού από τις φιάλες, με σκοπό τη μελέτη τους στις χειρότερες συνθήκες καθώς και την μελέτη της επίδρασης στη δομή του γυαλιού
- iv. οι επικαθίσεις που εντοπίστηκαν μέσα στις φιάλες στο τέλος του κύκλου των πειραμάτων

Ο χαρακτηρισμός καθώς και ο προσδιορισμός του ποσοστού και του μηχανισμού της φθοράς σε κάθε περίπτωση μελετήθηκε με διάφορες μεθόδους ανάλυσης όπως η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης, η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, ο υπολογισμός του ζ-Δυναμικού, η Προφίλομετρία, η Περίθλαση Ακτίνων -X και ο Φθορισμός Ακτίνων -X.

Η μελέτη των λειοτριβιμένων γυάλινων φιαλών έδειξε ότι η φθορά είναι εντονότερη σε αλκαλικό περιβάλλον σε σχέση με το όξινο περιβάλλον το οποίο φάνηκε από την συγκέντρωση ιόντων Si και Ca στα διαλύματα. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύθηκε από τις μετρήσεις με FT-IR όπου φάνηκαν μεταβολές στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου καθώς και από τις μετρήσεις του ζ-δυναμικού.

Περαιτέρω μελέτη στο εσωτερικό και το εξωτερικό των φιαλών επιβεβαίωσε τα παραπάνω αποτελέσματα αλλά σε μικρότερο βαθμό όπως αναμενόμενο δεδομένου ότι στο λειοτριβιμένο γυαλί αναμένεται μέγιστη φθορά. Επίσης, φάνηκαν διαφορές κατά την μελέτη των φιαλών στους 60°C και στους -15°C καθώς στους -15°C παρατηρήθηκε μικρή αναστολή της φθοράς.

Τέλος, διακριτές διαφορές στην έκταση και τον ρυθμό της φθοράς παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις γυάλινες φιάλες που προέρχονται απευθείας από την γραμμή παραγωγής σε σχέση με αυτές που ήταν αποθηκευμένες σε εξωτερικό χώρο. Οι φιάλες που ήταν αποθηκευμένες παρουσίασαν μεγαλύτερη έκταση φθοράς καθώς και ρυθμό.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα παρουσιαστούν στο 3ο Πανελλήνιο Συνέδριο «Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση» το οποίο θα διεξαχθεί στη Θεσσαλονίκη στις 24-25 Σεπτεμβρίου 2012. Η περίληψη της εργασίας με τίτλο «Φθορά υάλινων επιφανειών και επίδραση της στις εφαρμογές αυτών» έχει γίνει δεκτή.

## ABSTRACT

Glass is a product that has been used since ancient times. The first glass items discovered date as early as the Stone Age and primarily consist of daggers and arrow tips made out of thin obsidian sheets. The primary glass manufacturing techniques are indeed ancient and more recent ones can be regarded essentially as improvements and mechanizations of the older ones. The earliest specimens of man-made glass are to be found in Middle-Eastern civilization excavations. As far as glass manufacturing is concerned the most important invention was the one of hyaluronic glass, the significance of which can be compared to the one of the invention of the wheel for angioplasty. The exponential rise of the human population in both Europe and the United States during the 19th century and the move towards urbanization led to an increased demand for glass.

In present times, glass is used in numerous sectors of modern human activity and as such the importance of recycling cannot be overstressed in an effort to preserve and protect the environment, but also in order to have a more rational use of the fuel and mineral reserves. The use of glass ranges from decorative purposes, building and insulating material and photovoltaics to food and other products packaging and seeing glasses.

The present study aims at contributing to the examination and investigation of the parameters that affect and lead to degradation of the glass surfaces in order to ascertain their safe and hygienic use as well as their reuse for the production of new glass.

More specifically purpose of the present study is to examine the behaviour of glass in environmental conditions of several types of anions such as nitrate, sulfate, chlorate and carbonate and cations such as  $H^+$  and  $Na^+$  and consequently in relation to the pH by creating acidic, neutral and basic solutions and finally in correlation to temperature (60 and  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ).

The experimental part has been divided into four parts, with each one examining respectively:

- i. The degradation of the inner surface of glass bottles using intact bottles.
- ii. The degradation of the outer surface of glass bottles using bottle fragments.
- iii. Glass powder from bottles exposed in the worst possible conditions and the effect on the structure of glass.
- iv. The deposits that were detected inside the glass bottles after the experiments on them were conducted.

The characterization as well as the determination of the percentage and the mechanism of the degradation was examined by applying different methods of analysis, including Atomic Absorption Spectrophotometry, Infrared Spectrometry with Fourier Transformation, Scanning Electron Microscopy, Z-Potential Calculation, Profilometry, X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescents.

The study of the grinded glass bottles has revealed that the degradation is greater in an alkaline environment compared to an acidic one, as it can be deduced from the Si and Ca ion concentrations in the solutions. These findings are reinforced by the FT-IR

measurements, which indicate fluctuations regarding the primary wavenumbers of silicate network , as well as by the Z-Potential measurements.

Further examination of both the inner and outer surface of the bottles confirmed the above findings, albeit to a smaller degree, which was to be anticipated, since maximum degradation was indeed expected to occur in the grinded glass. Moreover, further variations were revealed during the study of the bottles in the environments of 60°C and -15°C, since as far as the latter was concerned a small suspension of degradation was observed.

Finally, apparent variations regarding the extent and the progress of the degradation were to be observed between the glass bottles directly acquired from the production line and those acquired from open storage. The bottles that were stored exhibited a higher degree of degradation both in terms of the extent and the progress.

The results of the present study will be presented at the 3rd National Conference *'For the Utilization of By-Products in Construction'* that will be held in Thessaloniki on the 24th-25th of September 2012. The abstract of this study titled *'Degradation of glass surfaces and its effect on their application'* has been accepted.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# 1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Το γυαλί είναι ένα υλικό, που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαιότετους χρόνους [1]. Υπάρχουν δύο εκδοχές, για την προέλευση της λέξης «ύαλος» ή «ύελος». Προέρχεται είτε από την Αίγυπτο, επειδή αρχικά το υλικό κατασκευάστηκε εκεί είτε από την αρχαία Ελλάδα από το ρήμα «ύω», που σημαίνει βρέχω και η αρχική της σημασία ήταν σταγόνα βροχής ή διαυγής σαν νερό. Τα πρώτα αντικείμενα από γυαλί, που χρονολογούνται από τις αρχές της παλαιολιθικής εποχής, ήταν μαχαίρια και αιχμές βελών από λεπτά φύλλα οψιδιανού [2]. Οι βασικές τεχνικές κατασκευής του είναι πανάρχαιες και πολλές σύγχρονες τεχνικές και διεργασίες είναι απλώς βελτιώσεις και εκμηχάνιση των παλαιών τεχνικών [1].

Οι πρωτόγονοι άνθρωποι ζούσαν σε μια εποχή, που υπήρχε άφθονο φυσικό γυαλί. Αν και σπάνια μπορεί κανείς να βρει καθαρό φυσικό γυαλί, σε μερικές περιοχές, όπως τα Βαλκάνια, είναι δυνατόν να ανευρεθεί [1].

Τα αρχαιότερα παραδείγματα γυαλιού, που κατασκευάστηκε από τον άνθρωπο βρέθηκαν στα απομεινάρια των πολιτισμών της Μέσης Ανατολής. Πιθανώς, τα αρχαιότερα αντικείμενα κατασκευασμένα εξ ολοκλήρου από γυαλί είναι Αιγυπτιακές χάντρες, ενώ στη Μεσοποταμία βρέθηκαν χάντρες, που πιστεύεται ότι είναι περίπου 4.500 ετών [3]. Κατά τους ιστορικούς χρόνους, το χειροποίητο γυαλί είχε θεωρηθεί σαν ένα υλικό με μαγικές ιδιότητες. Η μαγεία της τέχνης του γυαλιού, περιελάμβανε τη χρήση άμμου και φυτών, τη μορφοποίηση του με βάση τις επιδράσεις της φωτιάς και την παρουσίαση ποικιλίας μορφών με ψύξη, εμφανίζοντας ένα είδος «στερεού νερού» με απαλή και δροσερή υφή [2].

Οι υαλουργικές τεχνικές εξαπλώθηκαν στις γειτονικές χώρες της Αιγύπτου μέχρι την ανατολική Μεσόγειο. Το 3200 π.Χ. περίπου, οι υαλουργοί της Αλεξάνδρειας τελειοποίησαν την κατασκευή γυάλινων ράβδων, που ήταν χρωματισμένες σύνθετα και ονομάζονταν μωσαϊκές ράβδοι [1].

Τα βάζα, που κατασκευάστηκαν από Ρωμαίους τεχνίτες τον πρώτο αιώνα π.Χ. ή μ.Χ. είναι ίσως το πιο γνωστό παράδειγμα μιας άλλης διαδικασίας, που αναπτύχθηκε και τελειοποιήθηκε από τους υαλουργούς της Αλεξάνδρειας αποκλειστικά [1]. Κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης της ρωμαϊκής αυτοκρατορίας, το καλύτερο γυαλί κατασκευαζόταν στη Συρία. Μάλιστα, οι Σύριοι τεχνίτες, οι οποίοι επεξεργάζονταν το γυαλί έπαιρναν τον τίτλο του Ρωμαίου πολίτη [2].



**Εικόνα 1.1 Δείγματα αρχαίων γυάλινων δοχείων**

Η πρώτη σημαντική ανακάλυψη στην υαλουργία ήταν η εφεύρεση του υαλουργικού υάλου, ισάξια με αυτή του τροχού της αγγειοπλαστικής. Πρόκειται για ένα σιδερένιο σωλήνα, που φέρει ένα εξόγκωμα στο ένα άκρο και ένα στόμιο στο άλλο. Ο υαλουργός εμφυσά τήγμα υάλου στο ένα άκρο, που φτάνει στο άλλο και γεμίζει με αέρα. Έτσι σχηματοδοτείται μια φιάλη [1].

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι μορφοποίησης. Το τήγμα μπορεί να εγχυθεί μέσα σε καλούπια διαφόρων σχημάτων ή να σχηματισθεί με πίεση μέσα στις εσοχές του καλουπιού ή με πίεση του αέρα, που υπάρχει μέσα στο καλούπι ή χειρωνακτικά. Όταν το γυαλί είναι ακόμα ζεστό μπορεί να καμφθεί, να περιστραφεί ή να τεντωθεί, λόγω του πλαστικού του χαρακτήρα, που ήταν γνωστός στους Ρωμαίους [1].

Στα μέσα του 11<sup>ου</sup> αιώνα, η ιταλική πόλη Βενετία έγινε το σπουδαιότερο κέντρο παραγωγής γυαλιού, από τη στιγμή την οποία τεχνίτες από την Κωνσταντινούπολη εγκαταστάθηκαν στη Βενετία, για την κατασκευή ψηφιδωτών του αγίου Μάρκου. Λόγω της ισχύος, που απέκτησαν σχημάτισαν μια συντεχνία το 1220, βάση των κανόνων της οποίας η οποιαδήποτε φυγή ή μετανάστευση των μελών της, έδινε μέχρι και το δικαίωμα της καταδίκης τους σε θάνατο. Παράλληλη αντιμετώπιση υπήρχε και στην Αγγλία το 1579. Η διατήρηση της παραγωγής του γυαλιού από ορισμένες οικογένειες ή κοινότητες, οδήγησε στη διαίωνιση της ονοματολογίας του γυαλιού, η οποία μεταδόθηκε όχι μόνο από γενιά σε γενιά, αλλά και από αιώνα σε αιώνα [2].

Οι πρώτοι υαλουργοί θεωρούσαν δυσκολότερο το να επιτύχουν απόλυτη διαύγεια από ότι ένα ικανοποιητικό χρωματισμό αυστηρώς ελεγχόμενο [1].

Τα πρώτα υλικά υαλουργίας ήταν η άμμος, ο ασβεστόλιθος και η σόδα. Το γυαλί ασβέστου ήταν εύκολο στην κατασκευή και το χειρισμό του και γι' αυτό κάλυπτε το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής, όπως και σήμερα άλλωστε. Οι απαραίτητες πρώτες ύλες μπορούσαν να βρεθούν σχεδόν παντού και ο κλίβανος δεν χρειαζόταν να είναι εξειδικευμένος, για την επίτευξη των επιθυμητών θερμοκρασιών. Το γυαλί, που προέκυπτε, είχε επιφανειακή σκληρότητα, ικανοποιητική για πολλούς σκοπούς, ήταν χημικώς σταθερό και είχε χαμηλό σημείο μαλάκυνσης. Οι τύποι γυαλιού ποικίλλαν από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνταν, όπως και σήμερα, από τα διάφορα διαθέσιμα υλικά [1].



Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και η τάση προς αστικοποίηση στην Ευρώπη του 19<sup>ου</sup> αιώνα καθώς επίσης και στην Αμερική αύξησαν τις απαιτήσεις σε γυαλί. Το γυαλί έβρισκε πολλές εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Για παράδειγμα, προς το τέλος του αιώνα το κρασί, το μεταλλικό νερό, οι σάλτσες, το τουρσί, η μαρμελάδα και άλλα προϊόντα πλέον συσκευάζονταν σε γυάλινα δοχεία, ενώ μέχρι τότε πωλούνταν χωρίς συσκευασία [1].

Η εξέλιξη της διεργασίας κατασκευής φιαλών παρέμεινε στάσιμη μέχρι τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Το 1821 επινοήθηκε από έναν κατασκευαστή ένα χειροκίνητο σιδερένιο καλούπι, που μπορούσε να σχηματίσει ολόκληρη τη φιάλη (σώμα και λαιμό), ενώ μέχρι τότε μόνο το σώμα μπορούσε να σχηματισθεί. Το 1880, ο W. Ashley επινόησε μια ημιαυτόματη μηχανή κατασκευής φιαλών και το 1903 στην Αμερική, ο M. Owens κατασκεύασε την πρώτη πλήρως αυτοματοποιημένη μηχανή [1, 10].

Τα εργοστάσια της Ευρώπης και των Η.Π.Α., που παρήγαγαν αυτή την πληθώρα των γυάλινων προϊόντων κατά το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα διέφεραν από τις μεγαλύτερες υαλουργίες του 18<sup>ου</sup> αιώνα. Πρώτον, ο κλίβανος, ο οποίος είχε δημιουργηθεί στη μεταλλουργία, αναγεννήθηκε και προσαρμόστηκε στην τήξη του γυαλιού, παρέχοντας καλύτερη χρήση του καυσίμου και πιο ισχυρή πηγή θέρμανσης. Δεύτερον, ο κλιβανίσκος δοχείων αντικαταστάθηκε από υαλουργικό κλίβανο, εξασφαλίζοντας συνεχή παραγωγή [1].

Το 1916 έγινε στη Βρετανία, η πρώτη συστηματική έρευνα, για το γυαλί από τον βρετανό Boswell [7]. Οι ερχόμενες βελτιώσεις απαντούσαν στην αυξανόμενη ζήτηση και παρέιχαν άφθονο, φθινό, γυάλινο υλικό [1].

Διάφορα γεγονότα στον επιστημονικό χώρο, που συνέβησαν το 19<sup>ο</sup> και στην αρχή του 20<sup>ου</sup> αιώνα, έδειξαν τη σημασία της γνώσης, που είχε αποκτηθεί και συγκεντρωθεί μέχρι τότε, για τη δομή του γυαλιού. Τα σπουδαιότερα σημεία είναι [6]:

1. Η ανάπτυξη της θεωρίας, για την ταξινόμηση των κρυστάλλων, που βασίζεται στο κρυσταλλικό πλέγμα.
2. Οι μελέτες πάνω στη θεμελιώδη δομή των ατόμων και οι αντιλήψεις σχετικά με τη δημιουργία δεσμού μεταξύ τους, για το σχηματισμό απλών και διατεταγμένων μορίων.
3. Η ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών ακτίνων Χ, προκειμένου να μελετηθεί η εσωτερική δομή των κρυσταλλικών πλεγμάτων.

Το πρόβλημα της δομής του γυαλιού, αντιμετωπίστηκε, για πρώτη φορά με επιτυχία, με τη βοήθεια της χημείας της κρυσταλλικής δομής.



Εικόνα 1.2. Γαλουργείο του 15<sup>ου</sup> αιώνα

## 2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

### Εισαγωγή

Το γυαλί είναι το προϊόν συντήξεως ανόργανων κρυσταλλικών ενώσεων, που ψύχθηκε ταχέως και στερεοποιήθηκε χωρίς να αποκτήσει το ίδιο κρυσταλλική δομή και βρίσκεται σε άμορφη στερεή κατάσταση [1]. Αν συγκριθεί το υλικό του γυαλιού με τους κρυστάλλους διαφόρων άλλων κρυσταλλικών υλικών, η δομή του γυαλιού στερείται μιας κανονικής και γεωμετρικής τοποθέτησης των ατόμων των διαφόρων στοιχείων μέσα στο δίκτυο του σχηματισμού των ατόμων. Αυτός είναι και ο λόγος, που χρησιμοποιείται ο όρος «δίκτυο», όταν αναφερόμαστε στο υλικό του γυαλιού, αντί για τον όρο «πλέγμα», που αναφέρεται σε κρυσταλλικό και όχι σε άμορφο στερεό [2].

Το γυαλί θεωρείται, σαν μια σκληρή γυαλιστερή διαφανής ουσία, με αρκετά υψηλή θερμοκρασία τήξης και σχετικά αδιάλυτη στο νερό και σε άλλα κοινά διαλυτικά, ως το προϊόν τήξης ανόργανων υλικών, τα οποία, όπως προαναφέρθηκε, έχουν ψυχθεί κάτω από δύσκολες συνθήκες, χωρίς να κρυσταλλοποιηθούν [2]. Το γυαλί είναι σκληρό, δηλαδή ένα υλικό, που πρακτικά δεν μεταβάλλει το σχήμα του εάν εφαρμοσθούν σε αυτό μηχανικές καταπονήσεις μικρής εντάσεως, του οποίου του ιξώδες είναι ίσο ή μεγαλύτερο από περίπου  $10^{15}$  poise (το ιξώδες του νερού είναι 0,01 poise σε θερμοκρασία δωματίου) [1]. Κατά τον Zachariasen (1932), τα άτομα στο γυαλί συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές

δυνάμεις, ίδιες με εκείνες στους κρυστάλλους. Το γυαλί περιγράφεται ως ένα πολύ ψυχρό υγρό, όταν αυτό βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) [2].

Το διοξείδιο του πυριτίου ( $SiO_2$ ) τήκεται στη θερμοκρασία των  $1726\text{ }^\circ\text{C}$ , στην οποία σχηματίζεται η πυριτύαλος. Όμως για την κατασκευή ενός εκμεταλλεύσιμου γυαλιού, είναι ανάγκη να προστεθούν διάφορα οξειδία, τα οποία δρουν ως τροποποιητές δικτύου, σταθεροποιητές δικτύου και χρωστικές ουσίες και τα οποία προσδιορίζουν τη δομή του λαμβανόμενου προϊόντος.

Στην παρούσα εργασία το αντικείμενο έρευνας είναι γυαλί φιάλων coca-cola, που παρασκευάζεται όπως το κοινό γυαλί, αλλά περιέχει και ποσοστό ανακυκλωμένου γυαλιού.

### Δομικά συστατικά του γυαλιού

Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, που περιέχονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες, στη σύσταση ενός γυαλιού, είναι το πυρίτιο, το βόριο ή ο φώσφορος. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως «δομικά στοιχεία υάλου» (glass forming elements) ή σε μορφή οξειδίων ως «δομικά οξειδία υάλου». Τέτοια στοιχεία, που είναι απαραίτητα, για το σχηματισμό υαλώδους δομής ονομάζονται «κατασκευαστές υάλου» (glass former). Οξειδία, που από μόνα τους δεν σχηματίζουν γυαλί, αλλά το επιτυγχάνουν, όταν τακούν με κατάλληλη ποσότητα ενός δεύτερου οξειδίου ονομάζονται «ενδιάμεσα» (intermediates) και αυτά, που δεν έχουν την τάση να σχηματίσουν γυαλί ονομάζονται «τροποποιητές» (modifiers), που σημαίνει ότι τέτοια οξειδία τροποποιούν τις ιδιότητες του γυαλιού, στο οποίο είναι παρόντα [1].

Αν και δεν υπάρχει ακριβές όριο διαχωρισμού των οξειδίων, μεταξύ των παραπάνω κατηγοριών, στον παρακάτω πίνακα δίνεται η ταξινόμηση των οξειδίων σε αυτές τις κατηγορίες παρέχοντας, ένα συμβατικό τρόπο καθορισμού της σχετικής τάσης των διαφόρων οξειδίων, για το σχηματισμό του γυαλιού.

**Πίνακας 2.1 ταξινόμηση οξειδίων αναλόγως του ρόλου τους στην υαλώδη δομή [7]**

<b>ΔΟΜΙΚΑ (Glass Formers)</b>	<b>ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ (Intermediates)</b>	<b>ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΙΚΑ (Modifiers)</b>
$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$MgO$
$SiO_2$	$V_2O_5$	$Li_2O$
$GeO_2$	$TeO_2$	$BaO$
$P_2O_5$	$MoO_2$	$CaO$
$Sb_2O_3$	$SeO_2$	$SrO$
$As_2O_5$	$Bi_2O_3$	$Na_2O$
	$WO_3$	$K_2O$

Ο διαχωρισμός των οξειδίων γίνεται με βάση την πιο κλασική θεωρία δομής των υάλων, που διατυπώθηκε το 1932 από τον Zachariasen και υποστηρίζει ότι οι θεμελιακοί κανόνες της κρυσταλλοχημείας εφαρμόζονται και στα πυριτικά γυαλιά, όπως και στις

ενώσεις πυριτίου [8]. Πιο συγκεκριμένα, θεώρησε ότι τα οξειδία έχουν τη σχετική ικανότητα, να σχηματίσουν γυαλί και κατέληξε ότι η συνθήκη, για την κατασκευή γυαλιού έγκειται στο ότι μια ουσία μπορεί να σχηματίσει εκτεταμένα τρισδιάστατα πλέγματα, χωρίς περιοδικότητα, που να περιέχουν ενέργεια ανάλογη αυτής ενός κρυσταλλικού πλέγματος.

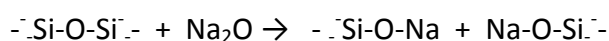
Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή οι προϋποθέσεις, για το σχηματισμό ενός τέτοιου ακανόνιστου πλέγματος, που οδηγεί στη δημιουργία γυαλιού είναι οι ακόλουθες [1]:

1. το οξείδιο να σχηματίζει πολυέδρες μονάδες,
2. τα πολυέδρα αυτά να μοιράζονται το πολύ μια γωνία,
3. τα ανιόντα (π.χ.  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ), να μη συνδέουν περισσότερα των δύο κεντρικών ατόμων, έτσι ώστε να σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ των δύο πολυέδρων,
4. οι γωνίες των πολυέδρων να μην ξεπερνούν τις έξι και
5. τουλάχιστον 3 γωνίες, να συνδέονται με γειτονικά πολυέδρα.

Σχεδόν κάθε σύσταση γυαλιού μπορεί να περιγραφεί με όρους σχετικούς με δομικά, ενδιάμεσα και τροποποιητικά οξειδία, τα οποία ταξινομούνται σε αυτές τις κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό, που ικανοποιούν τις προϋποθέσεις σχηματισμού υάλου της θεωρίας του Zachariasen.

Η θεωρία του Zachariasen επιβεβαιώθηκε από το Warren (1933 – 1938), μετά από αναλύσεις με ακτίνες Χ. Αναλυτικότερα, επιβεβαιώθηκε ότι για το σχηματισμό του γυαλιού από οξειδία της μορφής  $R_xO_y$  [2]:

1. Ένα άτομο οξυγόνου δεν ενώνεται με περισσότερα από δύο άτομα R.
2. Ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου, που περιβάλλουν ένα άτομο R πρέπει να είναι μικρός, περίπου 3 ή 4.
3. Τα πολυέδρα του οξυγόνου διαχωρίζονται μεταξύ τους με γωνίες, παρά με ακμές ή επίπεδα.
4. Τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολυέδρο οξυγόνου πρέπει να διαχωρίζονται.
5. Η αρχή για το σχηματισμό του δικτύου γίνεται με αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων Si-O-Si και του  $Na_2O$ , σύμφωνα με:

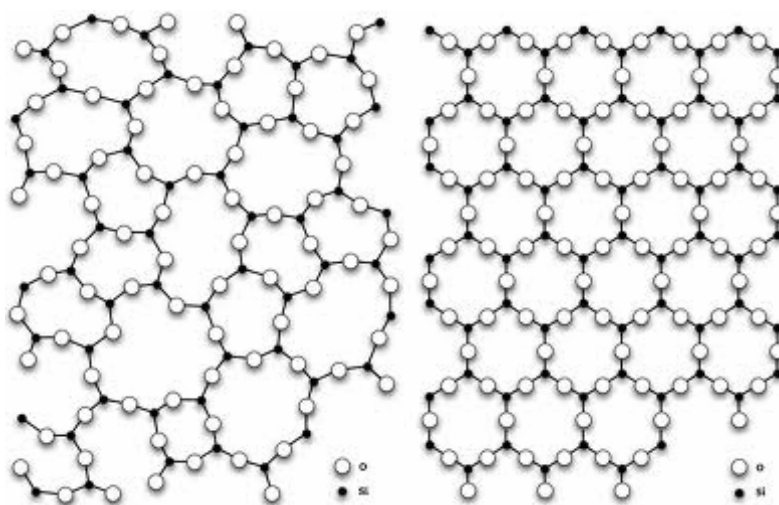


**Πίνακας 2.2 Χαρακτηρισμός τριών συστάσεων υάλου σε όρους % w/w περιεχομένου δομικών – ενδιάμεσων – τροποποιητικών οξειδίων**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
SiO <sub>2</sub>	81,0	72,0	70,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	2,0	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	-	10,0
CaO	-	6,0	-

MgO	-	3,0	-
BaO	-	-	3,0
Na <sub>2</sub> O	5,0	16,0	8,0
K <sub>2</sub> O	-	1,0	9,0
Δομικά	93,0	72,0	80,0
Ενδιάμεσα	2,0	2,0	-
Τροποποιητικά	5,0	26,0	20,0

Το πιο κοινό οξείδιο κατασκευαστής υαλώδους δομής είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Τα δίκτυα των τετραεδρικών SiO<sub>4</sub> σε κρυσταλλικό και άμορφο SiO<sub>2</sub> φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 2.1** Δίκτυο κρυσταλλικού και άμορφου διοξειδίου του πυριτίου

Μια άλλη κατάταξη των κοινών οξειδίων στα πυριτικά γυαλιά, τα διαχωρίζει σε οξείδια κατασκευαστές υάλου (glass former), οξείδια σταθεροποιητές (stabilizers) και ευτηκτικά οξείδια (flux - ρευστοποιητές) [1].

Τα σταθεροποιητικά οξείδια προστίθενται στο γυαλί, για να του προσδώσουν υψηλό βαθμό χημικής αντοχής. Τα ευτηκτικά οξείδια (τήκτες) αντιδρούν με την υαλόμαζα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνουν το ιξώδες της υαλόμαζας και βοηθούν τη ροή κατά την τήξη. Οι τήκτες είναι γενικά οξείδια στοιχείων της πρώτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (αλκικά οξείδια) και μεγάλη ποσότητα τηκτών στο γυαλί μειώνει τη χημική του αντοχή. Ο συνδιασμός σταθεροποιητικών και ρευστοποιητικών οξειδίων καθορίζει τα χαρακτηριστικά επεξεργασίας του γυαλιού.

Κοινά οξείδια σταθεροποιητές είναι τα οξείδια του ασβεστίου (CaO), μαγνησίου (MgO), βαρίου (BaO) κλπ., στα οποία πρέπει να προστεθεί και η αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), η οποία βελτιώνει την αντοχή του γυαλιού στο νερό (στη διάβρωση). Το οξείδιο του βαρίου αυξάνει την κατεργασιμότητα και δίνει κρυσταλλικότητα στη μορφή του γυαλιού, ενώ το οξείδιο

του ψευδαργύρου προσδίδει χημική σταθερότητα και αντοχή στις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Ευτηκτικά οξειδία, που βρίσκονται συνήθως σε συστάσεις γυαλιών είναι τα οξειδία του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), καλίου ( $\text{K}_2\text{O}$ ) κλπ.. Οι ενώσεις αυτές μειώνουν το σημείο τήξης με βάση τη σειρά  $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$  [1].

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συνοπτικά, οι σχετικές λειτουργίες των οξειδίων των πρώτων υλών κατά την παραγωγή του γυαλιού.

**Πίνακας 2.3 Σχετικές λειτουργίες των οξειδίων των πρώτων υλών κατά την παραγωγή του γυαλιού [9]**

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ	ΟΞΕΙΔΙΑ
Κρυσταλλοποίηση	$\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZnO}$
Χημική ανθεκτικότητα	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Ιξώδες	$\text{SiO}_2$
Χαμηλή διαστολή	$\text{B}_2\text{O}_3$
Διαλυτότητα	$\text{K}_2\text{O}$
Υψηλή διαστολή	$\text{Na}_2\text{O}$
Ρευστότητα	$\text{Li}_2\text{O}$
Πυκνότητα	$\text{PbO}$
Κατεργασιμότητα	$\text{BaO}$

Τα πιο πρόσφατα θεωρητικά μοντέλα προβλέπουν τις ιδιότητες των γυαλιών βάσει της σύστασής τους και μάλιστα με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ένα τέτοιο θεωρητικό μοντέλο, που αναπτύχθηκε από το Goodman (1968) δημιουργεί ένα νέο μοντέλο δομής (the strained mixed cluster model).

Βάσει αυτής της θεωρίας, ένα τήγμα γυαλιού κοντά στο σημείο τήξης περιέχει συσσωματώματα «κρυσταλλικής δομής», μεγέθους μικρότερου του κρίσιμου, για το σχηματισμό πυρήνα κρυστάλλωσης (subcritical clusters: 3 έως 4 nm). Αυτά υφίστανται κίνηση Brown και προσκολλούνται το ένα στο άλλο. Για μονοκρυσταλλική ένωση, αυτό θα οδηγούσε, συνήθως σε κρυστάλλωση. Για μια πολυμορφική, όμως ένωση η συνένωση συγκροτημάτων διαφορετικής δομής, δημιουργεί ένα σύστημα με έντονες τάσεις, το οποίο αντιστοιχεί σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και καταρρέει πριν φτάσει την κρίσιμη ακτίνα δημιουργίας πυρήνα κρυστάλλωσης. Αν ο χρόνος, που δίνεται στο σύστημα, για κρυστάλλωση είναι μικρός, οι πολυμορφικές αντιστέκονται στην τάση, χωρίς να παραμορφώνονται, μέσω μετατοπίσεως ατόμων, η οποία θα σταθεροποιούσε το συσσωμάτωμα, χωρίς όμως να κρυσταλλωθεί [10].

Βάσει του μοντέλου αυτού, γυαλί σχηματίζουν οι ουσίες, που:

- έχουν τουλάχιστον δύο αλλοτροπικές μορφές στη στερεά φάση,
- τήκονται δίνοντας υγρή φάση,



- οι πολυμορφικές τους δομές δεν σχηματίζουν διεπιφάνειες χαμηλής τάσεως,
- η δύναμη των δεσμών είναι ισχυρή, ώστε να αποφεύγονται μετατοπίσεις ατόμων υπό την άσκηση τάσεως.

Το μοντέλο αυτό, στερείται πλήρους θεωρητικής βάσεως, παρόλα αυτά εξηγεί με επιτυχία φαινόμενα, όπως η αφυάλωση (devitrification) γυαλιού, δηλαδή την έναρξη δημιουργίας κρυστάλλων στην υαλόμαζα, η ανόπτηση, η χαμηλή σταθερότητα των μεταλλικών γυαλιών, οι ανωμαλίες στις καμπύλες των ιδιοτήτων (π.χ. θερμική διαστολή) κλπ..

## Πρώτες ύλες γυαλιού

Το κοινό γυαλί περιέχει διοξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του νατρίου ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Σε κατάσταση τήξης, θεωρείται ότι περιέχει κατιόντα νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) και πυριτικά ανιόντα ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Κατά την ψύξη, τα ανιόντα παράγουν ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο, το οποίο, σε αντίθεση με το κρυσταλλικό πλέγμα, δεν παρουσιάζει κανονικές σταθερές θέσεις ιόντων. Παρόλα αυτά, τα τετράεδρα  $\text{SiO}_4^{4-}$  παραμένουν, οι βασικές δομικές μονάδες [2].

Το γυαλί αποτελείται από οξείδια και γι' αυτό οι αναγκαίες πρώτες ύλες είναι οι ίδιες: οξείδια ή ενώσεις, που αποσυντίθενται κατά την έψηση δίνοντας οξείδια. Κατά συνέπεια το ίδιο οξείδιο μπορεί να εισαχθεί με διάφορες μορφές και να βρίσκεται στο γυαλί ξεκινώντας από διαφορετικές πρώτες ύλες.

Μια επιλογή πρώτων υλών μπορεί να ανταποκρίνεται στα ακόλουθα κριτήρια [1]:

- 1) Σταθερότητα στο χρόνο της αναλυτικής σύνθεσης, διότι ανεξέλεγκτες μεταβολές στο χρόνο επιδρούν στο ιξώδες και στην ομοιογένεια του γυαλιού, με αρνητικές συνέπειες στην απόδοση της παραγωγής.
- 2) Απουσία ανεπιθύμητων ακαθαρσιών και υλικών, που περιέχουν χρωμοφόρα οξείδια, όπως  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  και  $\text{CoO}$ , που χρωματίζουν το γυαλί, των οποίων η περιεκτικότητα πρέπει να είναι αυστηρά εντός των επιτρεπτών ορίων, σε σχέση με το είδος παραγωγής γυαλιού.
- 3) Επίδραση, που επιφέρουν στον αριθμό οξειδοαναγωγής του γυαλιού, που επηρεάζει το χρώμα του τελικού προϊόντος, το βαθμό διαύγασης, την αφριστική συμπεριφορά της υαλόμαζας και τα αέρια εγκλείσματα σε αυτή.
- 4) Σταθερότητα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως μέγεθος, σχήμα, πυκνότητα και ποσοστό υγρασίας των κόκκων (κοκκομετρία), των οποίων ανεξέλεγκτες μεταβολές επηρεάζουν τη συμπεριφορά κατά τη φάση της μεταφοράς και της αποθήκευσης των πρώτων υλών και ευνοούν διαδικασίες διαχωρισμού των υλικών της ανάμιξης προς υαλοποίηση.
- 5) Το κόστος της κάθε πρώτης ύλης πρέπει να είναι οικονομικά, το πλέον συμφέρον και η εύκολη διαθεσιμότητα της απαραίτητης προϋπόθεσης, για την επιλογή της.

Μια εμπορική σύνθεση γυαλιού αποτελείται από μια ανάμιξη επτά έως δώδεκα συστατικών [11]. Τα κύρια συστατικά είναι άμμος, μαρμαρόσκονη, δολομίτης, σόδα και

άστριοι. Τα υπόλοιπα δευτερεύοντα συστατικά προστίθενται, για να προσδώσουν στο γυαλί διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως [1,5]:

α) Διαυγαστικά γυαλιού: Θεικό νάτριο, νιτρικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο κλπ.

β) Αποχρωστικά γυαλιού: σελήνιο, κοβάλτιο, διοξείδιο του μαγγανίου, έρβιο, δημήτριο και νεοδήμιο.

γ) Χρωστικά γυαλιού: οξείδια ή άλατα του σιδήρου, κοβαλτίου, χρωμίου, νικελίου και μαγγανίου.

δ) Οξειδοαναγωγικά στοιχεία: άνθρακας, καλουμίτης, θεικό νάτριο κλπ..

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα κύρια συστατικά, για την παρασκευή γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου [1].

**Πίνακας 2.4 Κύρια συστατικά γυαλιού  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$**

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΥΡΙΑ ΣΥΤΑΤΙΚΑ	(% w/w) στις α' ύλες
Άμμος	$\text{SiO}_2$	57 -58
Σόδα	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	18 - 20
Ασβεστόλιθος	$\text{CaCO}_3$	8 - 14
Δολομίτης	$\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$	1 – 6
Άστριοι	$\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6 \text{SiO}_2$	3 - 4

Τα συστατικά, αυτά καλύπτουν τις ανάγκες του γυαλιού σε δομικά, σταθεροποιητικά συστατικά και ρευστοποιητές (ευτηκτικές ουσίες) [12].

Στον πίνακα, που ακολουθεί, παρατίθενται τα δευτερεύοντα συστατικά, για την Παρασκευή γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου, που είναι απαραίτητα, για το χρωματισμό, τον αποχρωματισμό και την επίτευξη των επιζητούμενων οξειδοαναγωγικών συνθηκών ανά περίπτωση [1].

**Πίνακας 2.5 Δευτερεύοντα συστατικά γυαλιού  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$**

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΥΡΙΑ ΣΥΤΑΤΙΚΑ	(% w/w) στις α' ύλες
Καλουμίτης	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{CaS}$	1 -5
Θεικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	< 1
Χρωμίτης	$\text{Cr}_2\text{O}_3 * \text{FeO}$	0 - 0,6
Οξείδιο σιδήρου	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0 - 0,3
Άνθρακας	C	0 - 0,3
Αποχρωστικά	Se, Co	0 – 0,0005

Σε όλες τις αναμείξεις χρησιμοποιείται και γυαλί ανακύκλωσης ίδιου χρώματος.

Ο ποιοτικός έλεγχος των πρώτων υλών, όπως της άμμου, των ασβεστόλιθων και των αστρίων, είναι συνήθως αποτελεσματικός, εντούτοις, το υαλόθραυσμα, που



χρησιμοποιείται ως ευτηκτικό είναι πολύ δύσκολο, να καθαριστεί και να ελεγχθεί χημικά με ακρίβεια.

Κατά τη διάρκεια της τήξης, οι πρώτες ύλες υπόκεινται σε μια σειρά μετατροπών, που έχουν ως αποτέλεσμα, να βρεθούν στο γυαλί, με τη μορφή οξειδίων. Για κάθε πρώτη ύλη πρέπει να είναι γνωστό ποια ποσότητα από αυτήν, θα υπάρχει στο τελικό γυαλί σε μορφή οξειδίου.

Ο λόγος μεταξύ της ποσότητας μιας πρώτης ύλης, που βρίσκεται ως πραγματικό συστατικό ενός γυαλιού προς τη συνολική ποσότητα, που εισήχθη από αυτήν προς τήξη ονομάζεται «συντελεστής υαλοποίησης». Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι θεωρητικοί συντελεστές υαλοποίησης, για τον υπολογισμό της σύνθεσης ενός γυαλιού [13].

**Πίνακας 2.6 Συντελεστές υαλοποίησης πρώτων υλών**

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΞΕΙΔΙΑ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ
Άμμος	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	1,000
Ανθρακική σόδα	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	0,585
Μάρμαρο	CaCO <sub>3</sub>	CaO	0,560
Δολομίτης	MgCa(CO <sub>3</sub> )	MgO CaO	0,219 0,304
Αστριος (Νεφελίνης)	3Na <sub>2</sub> O*K <sub>2</sub> O*4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	0,556 0,239 0,079 0,088
Θειικό νάτριο	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O SO <sub>3</sub>	0,437 0,563
Καλουμίτης	2*CaO*MgO*2SiO <sub>2</sub> 2*CaO* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *2SiO <sub>2</sub> 2(CaO*SiO <sub>2</sub> )	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO S <sup>2-</sup>	0,370 0,107 0,375 0,112 0,008
Χρωμίτης	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO	0,460 0,260 0,154 0,103
Οξείδιο σιδήρου	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000
Υαλόθραυσμα	-	-	1,000

Οι συστάσεις των γυαλιών νατρίου – ασβεστίου – πυριτίου εκφρασμένες σε οξείδια εμπεριέχονται στον ακόλουθο πίνακα, χρησιμοποιώντας τους συντελεστές υαλοποίησης του παραπάνω πίνακα.

**Πίνακας 2.7 Σύσταση γυαλιού Na<sub>2</sub>O-CaO- SiO<sub>2</sub>**

Οξείδιο πυριτίου (SiO <sub>2</sub> )	70 -73 %
Οξείδιο νατρίου (Na <sub>2</sub> O)	12 – 14 %
Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	9 – 12 %
Οξείδιο μαγνησίου (MgO)	0,2 – 3,5 %
Οξείδιο αργιλίου (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1 – 4 %
Οξείδιο καλίου (K <sub>2</sub> O)	0,3 - 1,5 %
Χρωστικά κ.ά.	0,1 -0,5 %

Η κοκκομετρία των βασικών πρώτων υλών παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγική διαδικασία και ειδικότερα στην αποτελεσματικότητα της έψησης. Τα χονδρόκοκκα υλικά δεν τήκονται πλήρως και διατηρούνται υπό τη μορφή μικρών εγκλεισμάτων στο τελικό προϊόν, ενώ τα πολύ λεπτόκοκκα υλικά διαφεύγουν με τη μορφή σκόνης ή αντιδρούν ταχύτατα στο τήγμα δημιουργώντας ένα επιφανειακό άφρισμα, που παρεμποδίζει την ομαλή ροή θερμότητας στη δεξαμενή έψησης [1].

Η άμμος, που χρησιμοποιείται, για την κατασκευή του γυαλιού αποτελείται κυρίως από κόκκους χαλαζία (quartz grains). Η άμμος είναι επιθυμητό να είναι κατά το δυνατό λεπτότερη, για να διαλύεται ταχέως στο τήγμα, όμως σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να συσσωματωθεί και να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά, ενώ επιπροσθέτως δημιουργεί δυσκολίες στη διαύγαση του τήγματος. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, ο ασβεστόλιθος και οδολμίτης χρησιμοποιούνται σε χονδρότερη κοκκομετρία από ότι η άμμος και η σόδα [5].

Τα όρια μεγέθους κόκκων, για κάθε πρώτη ύλη, που λαμβάνουν υπ' όψιν τους ανωτέρω παράγοντες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα [1].

**Πίνακας 2.8 Συνιστώμενο μέγεθος κόκκων ανά πρώτη ύλη**

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΔΙΑΤΟΜΗ (mm)
Άμμος	0,1 – 0,5
Ανθρακική σόδα	0,1 – 2
Μάρμαρο	0,15 – 3
Δολομίτης	0,15 – 3
Νεφελίνης	0,1 – 0,6
Καλουμίτης	0,1 – 1
Θεικό νάτριο	0,06 – 0,3
Χρωμίτης	< 0,045
Σίδηρος	< 0,038
Άνθρακας	< 0,1

## Διαδικασία παραγωγής γυαλιού

Οι διαδικασίες, για την παραγωγή του γυαλιού καταγράφονται περιεκτικά παρακάτω [2].

### 1. Προετοιμασία του μίγματος των υλικών κατασκευής του γυαλιού και τοποθέτηση του μέσα στο φούρνο

Αρχικά το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων επιτυγχάνεται με κοσκίνισμα, με τη χρήση κοσκίνων διαφόρων μεγεθών. Στη συνέχεια γίνεται καλή ανάμιξη των υλικών με αυτόματα μηχανικά μέσα.

Η μεταφορά του μίγματος, με τις δονήσεις που προκαλούνται, μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό των διαφόρων υλικών με διαφορετικά μεγέθη κόκκων. Αυτό αποφεύγεται με την ύγρανση της άμμου με 3 – 4 % νερό. Αυτό έχει επίσης, σαν αποτέλεσμα, να μη δημιουργείται σκόνη κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και του φορτώματος του.

Η καλύτερη μέθοδος, για την αποφυγή του διαχωρισμού, που είναι τεχνολογικά και οικονομικά εφικτή, είναι η χρήση ενός περιστρεφόμενου δίσκου ή τυμπάνου ή η συμπίεση του μίγματος σε ένα περιστρεφόμενο ιμάντα.

### 2. Τήξη του μίγματος των υλικών

Μετά από την παρασκευή του μίγματος, το υλικό εισάγεται στο χώρο τήξης. Για φούρνους μεγάλης χωρητικότητας, το μίγμα τροφοδοτείται με διάφορους φορτωτές, π.χ. με μια έλικα, με ένα έμβολο ή μια έλικα παλμικού τύπου κ.λπ. και ο ρυθμός φόρτωσης ελέγχεται αυτόματα με έναν ελεγκτή του ύψους και του επιπέδου του υλικού. Οι φούρνοι κατασκευής γυαλιού κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

α.) οι φούρνοι δοχείων, με περιοδική λειτουργία και συνήθως κύκλο εργασίας 24 ώρες. Το γυαλί τήκεται μέσα σε κεραμικά δοχεία και συνήθως, οι φούρνοι χρησιμοποιούνται, για την τήξη και την κατασκευή ειδικών γυαλιών και σε σχετικά μικρές ποσότητες.

β.) οι φούρνοι ημερήσιας λειτουργίας, όπου έχουμε τήξη του υλικού με κάποια περιοδικότητα, άλλα η τήξη γίνεται μέσα σε δοχείο του φούρνο. Γενικά, χρησιμοποιούνται σπάνια, κυρίως, για την Παρασκευή μικρών ποσοτήτων γυάλινων αντικειμένων, που θα δουλευτούν στο χέρι.

γ.) οι φούρνοι συνεχούς λειτουργίας, όπου το μίγμα τροφοδοτείται συνεχώς από το ένα άκρο και το τηγμένο γυαλί λαμβάνεται από το άλλο οπότε και τροφοδοτεί τις μηχανές αυτόματης μορφοποίησης. Χρησιμοποιούνται στην περίπτωση, που απαιτούνται μεγάλες ποσότητες γυαλιού.

δ.) οι ηλεκτρικοί φούρνοι, σε διάφορα σχήματα. Το καύσιμο, που χρησιμοποιούν οι φούρνοι αυτοί είναι φωταέριο, φυσικό αέριο, πετρέλαιο και ηλεκτρική ενέργεια.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ο φούρνος κατασκευής γυαλιού, που χρησιμοποιεί η εταιρία ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε., για την τήξη του μίγματος των πρώτων υλών του γυαλιού. Ο φούρνος έχει εμβαδόν 110 τ.μ. και είναι πληρωμένος με τήγμα γυαλιού μέχρι περίπου το

ύψος των 1,5 μέτρων. Από αυτό το ύψος μέχρι και την οροφή του, ο φούρνος πληρώνεται από το καύσιμο. Οι υψηλές θερμοκρασίες, που επικρατούν στο φούρνο οδηγούν το μίγμα του γυαλιού στην τήξη.



**Εικόνα 2.2 Φούρνος τήξης μίγματος γυαλιού (ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε.)**

### 3. Μορφοποίηση (φορμάρισμα)

Το γυαλί παίρνει διάφορα σχήματα με τη χύτευση του τήγματος σε μεταλλικά καλούπια από χρώμιο και χάλυβα. Για την αποφυγή της συγκόλλησης του τήγματος με την επιφάνεια του καλουπιού, τοποθετείται ειδικό λιπαντικό επάνω στην επιφάνεια.

Για την παραγωγή διαφόρων δοχείων χρησιμοποιείται και η παραδοσιακή μέθοδος του φυσήματος, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 2.3 Παραδοσιακή μέθοδος κατασκευής γυάλινων αντικειμένων με φύσημα**

Για την παραγωγή υαλοπινάκων και σωλήνων γυαλιού υπάρχουν ειδικές διατάξεις κατά τις οποίες, στην περίπτωση των υαλοπινάκων, το τήγμα διέρχεται από μια οριζόντια σχισμή και ανάμεσα από δύο αντίθετα στρεφόμενους κυλίνδρους, ενώ στην περίπτωση

των σωλήνων εισάγεται αέρας με πίεση στο τήγμα, που ρέει γύρω από έναν άξονα, που στρέφεται.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα καλούπια, που χρησιμοποιούνται από την εταιρία ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε., για την κατασκευή της φιάλης της coca-cola. Το τήγμα του γυαλιού αρχικά εισέρχεται στο πρώτο καλούπι και μορφοποιείται μερικώς (κύκλος θέρμανσης-ψύξης). Στη συνέχεια με μηχανικό και αυτοματοποιημένο τρόπο, οι μερικώς μορφοποιημένες φιάλες, μεταφέρονται σε δεύτερο καλούπι, όπου μετά από δεύτερο κύκλο θέρμανσης και ψύξης παίρνουν την τελική τους μορφή.



**Εικόνα 2.4 Καλούπι μερικής μορφοποίησης και τελικής μορφοποίησης**

#### 4. Βραδεία ψύξη

Κατά την ψύξη του γυάλινου αντικειμένου αναπτύσσονται προσωρινές και μόνιμες τάσεις, που πρέπει να εξομαλυνθούν με ένα χαμηλό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας.

Συνολικά, η ψύξη ενός γυάλινου αντικειμένου αποτελείται από τα επόμενα στάδια:

α. Θέρμανση του αντικειμένου, που έχει σχετικά ψυχθεί, σε μια υψηλή θερμοκρασία.

β. Παραμονή στη θερμοκρασία αυτή, για μια χρονική περίοδο κατάλληλη, για την εξάλειψη των προσωρινών ή μόνιμων τάσεων μέσα στη μάζα του γυαλιού.

γ. Ψύξη με χαμηλό ρυθμό, σε φάσμα θερμοκρασιών, όπου το γυαλί έχει ιξώδες  $10^{13}$  έως  $31,6 \cdot 10^{13}$  dPas, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός μόνιμων τάσεων στη μάζα.

δ. Ψύξη με γρήγορο ρυθμό, μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε ο ρυθμός αυτός να εμποδίζει το σχηματισμό τάσεων στη γυάλινη μάζα.

#### 5. Διαδικασίες φινιρίσματος

Οι διαδικασίες φινιρίσματος περιλαμβάνουν τις διορθώσεις διαφόρων ατελειών στα αντικείμενα, τη δημιουργία αδιαφάνειας επάνω στην επιφάνεια, τη χάραξη διαφόρων διακοσμήσεων και σχημάτων, τη χρωστική διακόσμηση κ.λπ..

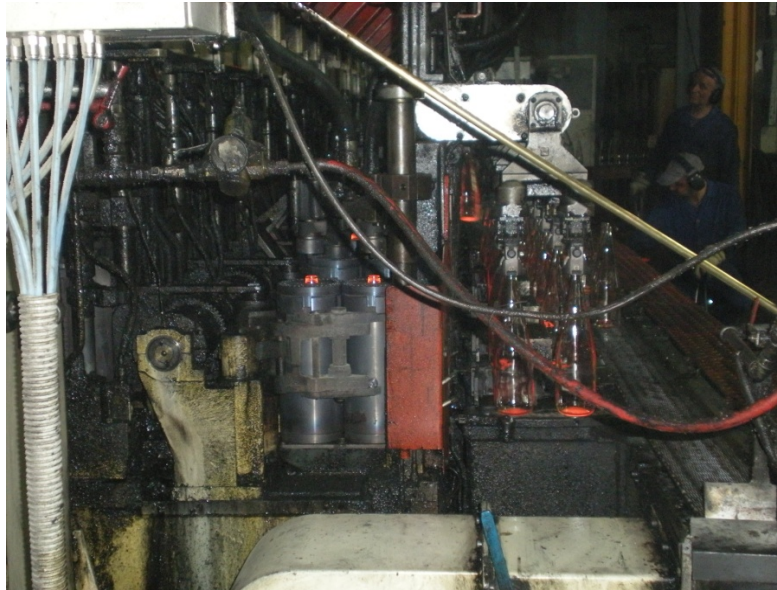
Στα εργοστάσια της εταιρίας ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε. μετά την μορφοποίηση τους (οι φιάλες, αλλά και γενικότερα όλων των γυάλινων αντικειμένων), τα γυάλινα αντικείμενα ψεκάζονται με δύο τύπους υγρών, που τα επικαλύπτουν. Η πρώτη επικάλυψη είναι ανόργανη, ενώ η



δεύτερη είναι οργανική. Σκοπός των επικαλύψεων είναι η προστασία των αντικειμένων από τις μεταξύ τους τριβές και η κάλυψη πιθανών μικρορωγμών.

Στο τέλος της γραμμής παραγωγής, τα παραγόμενα αντικείμενα περνούν από αυτοματοποιημένο ποιοτικό έλεγχο. Μέσω του ελέγχου αυτού απομακρύνονται όλα τα ελαττωματικά αντικείμενα.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η γραμμή παραγωγής γυάλινων φιαλών νερού, από την εταιρία ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε..



**Εικόνα 2.5 Μηχανική και αυτοματοποιημένη μεταφορά γυάλινων φιαλών από το ένα καλούπι στο άλλο και αρχή του ποιοτικού ελέγχου**



Εικόνα 2.6 Γραμμή παραγωγής παρασκευής φιαλών νερού

## Φυσικές ιδιότητες του γυαλιού

### 2.1.1 Γενικά

Τα κρυσταλλικά υλικά έχουν καθορισμένη δομή, ενώ τα άμορφα όχι. Όταν το γυαλί είναι θερμό, είναι καλός αγωγός, είναι πλαστικό και επεξεργάζεται εύκολα. Σε τέτοια κατάσταση, το γυαλί μπορεί να εξαερωθεί, να χυτευτεί, να υποστεί εφελκυσμό, να συμπιεστεί και να συγκολληθεί από μόνο του [2].

Όταν το γυαλί είναι ψυχρό είναι διαυγές και διαφανές ή αδιαφανές. Είναι εύθραυστο, σπάζει με χαρακτηριστικό ήχο, όπως το σπάσιμο των οστρακοειδών και υπόκειται σε θραύση κάτω από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας και πίεσης.

Όταν μελετώνται οι φυσικές ιδιότητες ενός οποιουδήποτε γυαλιού, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, η θερμική του κατεργασία. Δηλαδή, το γυαλί, που ψύχεται απότομα έχει δομή, που αντιστοιχεί στην κατασκευή του.

Έστω ένα ρευστό γυαλί, το οποίο ψύχεται πολύ αργά από τη θερμοκρασία  $T_1$ , στη χαμηλότερη θερμοκρασία  $T_2$ . Η απαραίτητη ενέργεια, για την κίνηση των μορίων σταδιακά μειώνεται, αλλά το δίκτυο έχει αρκετό χρόνο, ώστε να αποκτήσει μια πιο σταθερή κατάσταση και να γίνει περισσότερο συμπαγές. Σε μερικές περιπτώσεις, σχηματίζει κρυστάλλους από διάφορα πυριτικά, διαδικασία, που ονομάζεται αφυάλωση. Σε κάθε περίπτωση τα κενά διαστήματα στο πλέγμα, τείνουν να κλείσουν εντελώς και το γυαλί, όταν συστέλλεται αποκτά μικρότερο όγκο, με μια διαδικασία, η οποία είναι διαφορετική από εκείνη της θερμικήςδιαστολής (συστολή).

Το γυαλί, το οποίο ψύχθηκε απότομα από τη θερμοκρασία  $T_1$  στην  $T_2$  έχει μικρότερη πυκνότητα, που είναι χαρακτηριστική της  $T_1$ . Γι' αυτό η  $T_2$  είναι γνωστή, ως χαρακτηριστική θερμοκρασία (fictive temperature).

### 2.1.2 Ιξώδες

Το γυαλί θεωρείται, γενικά, ως ένα άκαμπτο υλικό. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευή υαλοπινάκων, δοχείων κ.λπ.. Παρόλο, που είναι άκαμπτο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, γίνεται πλαστικό σε υψηλές (περίπου 900 °C). Ως εύπλαστο υγρό, μπορεί να κατεργαστεί με διαφορετικούς τρόπους, για να μορφοποιηθεί [2].

Το ιξώδες ενός υγρού αποτελεί μέτρο της αντίστασης στη ροή του. Ο συντελεστής ιξώδους ( $\eta$ ) ενός υγρού, που βρίσκεται μεταξύ μιας κινητής και μιας ακίνητης πλάκας, δίνεται από την εξίσωση, που αποτελεί το νόμο ιξώδους του Newton και παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\tau = \eta \cdot (du/dy) \quad ,$$

όπου:  $\tau$ : η διατμητική τάση, που δέχεται το υγρό επάνω στην πλάκα

$u$ : η ταχύτητα του υγρού

$y$ : η απόσταση δύο παράλληλων πλακών

Σχετικά με τη θερμοκρασία, ο συντελεστής ιξώδους ( $\eta$ ) ενός υγρού μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\eta = A \cdot \exp(E_n/RT)$$

όπου:  $A$ : συντελεστής, που εξαρτάται από τη φύση του υλικού

$E_n$ : η ενέργεια ενεργοποίησης της ροής

$R$ : η σταθερά των αερίων (0,082 lt\*atm/°K\*mol)

$T$ : η θερμοκρασία (°K)

Τα γυαλιά είναι περισσότερο ρευστά, από άλλα συνήθη υγρά και ένα χαρακτηριστικό του ιξώδους τους είναι η μεγάλη έκταση των τιμών, που μπορεί να έχει εξαιτίας της σύνθεσης του γυαλιού και της θερμοκρασίας, στην οποία το ιξώδες μετριέται.

Στη βιβλιογραφία, το γυαλί αναφέρεται με ιξώδες 40- 100 Nt\*sec\*m<sup>-2</sup> (1 Nt\*sec\*m<sup>-2</sup> = 10poise).

Το ιξώδες μεταβάλλεται τόσο γρήγορα, ώστε ένας αριθμός παραγόντων απαιτείται, για να περιγράψει τα διάφορα στάδια. Διακρίνονται τα στάδια: κατεργασίας, πλαστικότητας, σκλήρυνσης, καταπόνησης και μετασχηματισμού, ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Το εύρος κατεργασίας είναι η διαφορά θερμοκρασίας του σημείου κατεργασίας και του σημείου πλαστικότητας. Έτσι υπάρχουν γυαλιά, με πλατύ εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο η επεξεργασία του γίνεται σχετικά καλά, αλλά μπορεί να χάνουν πιο γρήγορα τη θερμότητά τους, οπότε και πρέπει να θερμαίνονται στο φούρνο, πιο συχνά.

Ο Toner (1985) ανέφερε ότι το ιξώδες του γυαλιού μπορεί, να εξηγηθεί με τις θεωρίες της υδροδυναμικής. Αυτές βασίζονται στην αλληλεπίδραση των θερμικών διεγερόμενων ηχητικών κυμάτων εντός των ρευστών.



Κατά τη διάρκεια της τήξης του γυαλιού, ο συντελεστής ιξώδους του τήγματος μπορεί να μειωθεί και κάτω από  $10^2$  poise. Για το φορμάρισμα των γυάλινων αντικειμένων ο συντελεστής ιξώδους, θα πρέπει να είναι από  $10^3$  έως  $10^7$  poise, ενώ η μάζα του γυαλιού μπορεί να δουλευτεί σε φλόγα, οπότε ο συντελεστής ιξώδους κυμαίνεται από  $10^6$  έως  $10^9$  poise. Επίσης, κατά την ψύξη του γυαλιού, ο συντελεστής ιξώδους κυμαίνεται από  $10^{13}$  έως  $31,6 \cdot 10^{13}$  poise.

### 2.1.3 Ρευστότητα του γυαλιού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Η διαδικασία στερεοποίησης, δηλαδή σταδιακής ψύξης του γυαλιού, για απελευθέρωση των τάσεων, είναι πράγματι ένα παράδειγμα βραδείας πλαστικής ροής του γυαλιού, όταν το ιξώδες του κυμαίνεται μεταξύ  $10^{11} - 10^{13}$  Nt\*sec\*m<sup>-2</sup>. Από το γεγονός, ότι το ιξώδες αλλάζει συνεχώς, με τη μείωση της θερμοκρασίας, συνεχίζοντας και στο σημείο τήξης, κάτι που παρατηρείται στα κρυσταλλικά στερεά, συνάγεται το συμπέρασμα ότι και το ψυχρό γυαλί θα πρέπει να παρουσιάζει σταδιακή ρευστότητα, όταν εκτίθεται, για μακρές χρονικές περιόδους.

Τα διάφορα φαινόμενα, τα οποία έχουν σκοπό, να δείξουν τη ρευστότητα του ψυχρού γυαλιού, πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά. Για παράδειγμα, επιμήκεις γυάλινοι σωλήνες, οι οποίοι τοποθετούνται, για πολλά χρόνια οριζοντίως πάνω σε άγκιστρα, λέγεται ότι αναπτύσσουν καμπυλότητα, που οφείλεται στη ρευστότητα του γυαλιού. Επίσης, τα γυάλινα μεσαιωνικά παράθυρα έχουν παχύτερα τα κάτω μέρη των τζαμιών, εξαιτίας της ρευστότητας, πράγμα για το οποίο δεν υπάρχει απόδειξη [2].

### 2.1.4 Καταπονήσεις από ψύξη (frozen strains)

Όταν ένα πρόσφατα κατασκευασμένο φύλλο γυαλιού (τζάμι) ψύχεται απότομα, η εξωτερική επιφάνεια σκληραίνει αρκετά, πριν η εσωτερική του ψυχθεί και συσταλεί. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του τζαμιού, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του βαθμού ψύξης μεταξύ των δύο επιφανειών. Η εσωτερική συστολή συμπιέζει τις επιφάνειες και το εσωτερικό με εφελκυσμό, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια σταθερή κατάσταση [2].

Επομένως, αν το γυαλί ψύχεται σταδιακά κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες στερεοποίησης, θα αναπτυχθούν εσωτερικές καταπονήσεις, που μπορούν, να προκαλέσουν απότομα σπάσιμο του γυαλιού (Lillie 1936, Hall και Leaver 1961).

### 2.1.5 Θερμική διαστολή

Τα περισσότερα υλικά διαστέλλονται, όταν θερμαίνονται και συστέλλονται όταν ψύχονται. Για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, η μεταβολή του όγκου, που ορίζεται, ως συντελεστής κυβικής διαστολής (CVE), είναι κανονική. Όμως, για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιείται ο συντελεστής γραμμικής διαστολής, δηλαδή η αύξηση του μήκους του υλικού ανά μονάδα μήκους, όταν αυξάνει η θερμοκρασία κατά 1 °C. Οι τιμές των

συντελεστών γραμμικής διαστολής των γυαλιών είναι της τάξης από 5,0 μέχρι  $10 \cdot 10^{-6} \text{grad}^{-1}$ .

Οι τιμές των συντελεστών θερμικής διαστολής, σε  $\text{grad}^{-1}$ , κατά τύπο γυαλιού είναι οι εξής:

1. Κρυσταλλικό γυαλί καλίου – νατρίου (κρύσταλλο):  $9 - 9,6 \cdot 10^{-6}$
2. Κρυσταλλικό γυαλί μολύβδου (κρύσταλλο):  $9 \cdot 10^{-6}$
3. Γυαλί σε φύλλα και γυαλί αποθήκευσης:  $8 - 9 \cdot 10^{-6}$
4. Γυαλί pyrex:  $3,3 \cdot 10^{-6}$
5. Γυαλί με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια:  $5 \cdot 10^{-6}$
6. Γυαλί χαλαζία:  $0,67 \cdot 10^{-6}$

Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής, ενός συγκεκριμένου γυαλιού μπορεί να μετρηθεί με διάφορες τεχνικές ή να υπολογιστεί από τη χημική του σύνθεση.

Το γεγονός, ότι μάλλον τα γυαλιά έχουν μικρότερο συντελεστή γραμμικής διαστολής από τα άλλα υλικά, θεωρείται πολύ βασικό στη βιομηχανία, για την παραγωγή διακοσμητικών γυαλινών ειδών.

Η πλειοψηφία των συστατικών του γυαλιού έχουν συντελεστή μικρότερο από  $0,17 \cdot 10^{-6}$ , εκτός εκείνων των αλκαλίων νατρίου, καλίου, τα οποία έχουν  $0,432 \cdot 10^{-6}$  και  $0,39 \cdot 10^{-6}$ , αντίστοιχα. Έτσι, τα αλκάλια έχουν τριπλάσια, περίπου επίδραση απ' ό,τι το αμέσως επόμενο ενεργό συστατικό.

Το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) με ένα συντελεστή  $0,005 \cdot 10^{-6}$ , έχει κατά πολύ μικρότερη επίδραση στη γραμμική διαστολή.

Μια κατηγορία γυαλιών καλίου μπορεί να έχει μια σύνθεση 40 %  $\text{SiO}_2$ , 30 %  $\text{CaO}$  και 30 %  $\text{K}_2\text{O}$ . στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής διαστολής, είναι γύρω στα  $17 \cdot 10^{-6}$ , σε σύγκριση με τον  $8,5 \cdot 10^{-6}$  του σύγχρονου γυαλιού, του οποίου η σύνθεση είναι 75 %  $\text{SiO}_2$ , 10 %  $\text{CaO}$  και 15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Τα μικρής σκληρότητας γυαλιά, που περιέχουν μικρό ποσοστό  $\text{SiO}_2$ , υψηλό  $\text{CaO}$  και υψηλό αλκαλίων, έχουν ιδιαίτερα υψηλούς συντελεστές διαστολής [2].

### 2.1.6 Μεταβατικό σημείο ή οριακή θερμοκρασία (transition point)

Η διαστολή των γυαλιών θα πρέπει να μελετάται μέσα από την καμπύλη θερμικής διαστολής, μέχρι μια θερμοκρασία της τάξης των  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , που εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού [2].

### 2.1.7 Οπτικές ιδιότητες

Το κοινό γυαλί επιτρέπει τη διάδοση του μήκους κύματος του ορατού φωτός διαμέσου του υλικού, καθώς επίσης την διάδοση του μήκους κύματος της υπεριώδους και υπέρυθρης ακτινοβολίας, δηλαδή είναι διαφανές. Το γυαλί είναι αδιαφανές στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο, όταν οι συχνότητες των ακτινοβολιών, που προσπίπτουν σ' αυτό,

βρίσκονται σε συντονισμό με τις συχνότητες των μοριακών ταλαντώσεων στη μάζα του γυαλιού, οπότε και απορροφούνται από το γυαλί.

Η παρουσία στο γυαλί προσμίξεων, όπως μικρές ποσότητες οξειδίου του σιδήρου, μπορεί να προκαλέσουν επίσης, απορρόφηση των μηκών κύματος στο ορατό, έτσι ώστε το γυαλί να φαίνεται με κάποια απόχρωση ή σχεδόν αδιαφανές. Το γυαλί θεωρείται διαφανές ακόμα και όταν είναι χρωματισμένο.

Σ' ένα κρυσταλλικό στερεό, το οποίο συνήθως αποτελείται από πολλούς και πολύ μικρούς κρυστάλλους, το διερχόμενο φως ανακλάται σε κάθε εσωτερικό στρώμα ή διαχωριστική επιφάνεια. Μέρος του φωτός απορροφάται σε κάθε διαχωριστική επιφάνεια, με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται έντονα αδιαφανές. Όμως, ένα υγρό ή ένα γυαλί είναι δομικά ένα μεγάλο μόριο, οποιωνδήποτε διαστάσεων, όπου το μήκος κύματος του ορατού φωτός το διαπερνά, διότι δεν περιέχει εσωτερικές επιφάνειες ή ασυνέχειες.

Επομένως, το φως μπορεί να διέρχεται διαμέσου του γυαλιού, όταν αυτό είναι διαφανές. Αυτή είναι μια ιδιότητα, η οποία καθιστά το γυαλί χρήσιμο, ως υλικό κατασκευής παραθύρων. Επίσης, όταν καθαρίζεται και επαργυρώνεται στην πίσω επιφάνεια, χρησιμοποιείται και σαν καθρέπτης. Το γυαλί ανακλά το φως, δηλαδή του αλλάζει διεύθυνση, όταν αυτό προσπίπτει στην επιφάνειά του.

Όταν κόβεται και στιλβώνεται, για το σχηματισμό μιας μικρής επιφάνειας, όπως στην περίπτωση των κυρτών φακών, η διάθλαση του φωτός προκαλεί μεγεθυμένα είδωλα, που παραποιούνται, δια μέσου των φακών. Τέτοιοι φακοί χρησιμοποιούνται σε οπτικά μέσα, όπως είναι τα γυαλιά, οι μεγεθυντικοί φακοί και οι φακοί τηλεσκοπίων. Το αντίθετο αποτέλεσμα έχουμε στους επεξεργασμένους φακούς, στους οποίους, ο ίδιος νόμος διάθλασης οδηγεί στη σμίκρυνση του μεγέθους των ειδώλων, που φαίνονται μέσω των φακών. Γυαλιά με κοίλους φακούς χρησιμοποιούνται, για τη διόρθωση της μυωπίας. Το γεγονός ότι το φως διαθλάται ή αλλάζει διεύθυνση είναι αποτέλεσμα της μείωσης της ταχύτητας, που υφίσταται, όταν διέρχεται από μέσο μικρότερης πυκνότητας, όπως αέρας, σε μέσο μεγαλύτερης πυκνότητας, π.χ. στο γυαλί.

Ο δείκτης σκέδασης ενός διαφανούς υλικού, είναι το μέτρο του βαθμού με τον οποίο ο δείκτης διάθλασης ( $R.I.$ ) αλλάζει ανάλογα με το μήκος κύματος. Προσδιορίζει τη γωνία του φάσματος, από το πρίσμα του εξεταζόμενου υλικού. Αν η σύσταση του γυαλιού είναι γνωστή, ο δείκτης σκέδασης μπορεί να υπολογιστεί. Η σκέδαση είναι ανάλογη του δείκτη διάθλασης.

### **2.1.8 Πυκνότητα**

Η πυκνότητα, δηλαδή η μάζα ανά μονάδα όγκου των γυαλιών, η οποία μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 2400 -5900 kg/m<sup>3</sup>, εξαρτάται από τη σύστασή τους.

Η πυκνότητα του γυαλιού σε τήξη προσδιορίζεται με το ζύγισμα ενός δείγματος από λευκόχρυσο στον αέρα και μέσα στο τήγμα. Κατά τη διαδικασία αυτή προκύπτουν διάφορα σφάλματα, που οφείλονται στην προσκόλληση των φυσαλίδων αερίων επάνω στο δείγμα. Διαφορετικά είναι δυνατόν να προσδιοριστεί απ' ευθείας ο όγκος του τήγματος ή σε

περιπτώσεις γυαλιών υψηλής πυκνότητας, να ζυγιστεί το τήγμα μέσα σε ένα δοχείο από λευκόχρυσο σε τήγμα αλάτων, π.χ. NaCl.

Σχετικά με την μεταβολή της πυκνότητας του γυαλιού, αυτή μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συνάρτηση της πυκνότητας ( $\rho_t$ ) με τη θερμοκρασία, μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης (T) και των 1400 °C, δίνεται από την εξίσωση:

$$\rho_t = \rho_{1400} / (1 + \beta \cdot (T - 1400)) ,$$

όπου:  $\beta$ : ο συντελεστής θερμικής κυβικής διαστολής

Ορισμένα γυαλιά, που περιέχουν μόλυβδο και κατά περιπτώσεις, τα γυαλιά θαλλίου για οπτικές εργασίες, είναι υψηλής πυκνότητας. Το ειδικό βάρος, ενός γυαλιού χαμηλής σκληρότητας ποικίλλει από 3,0 – 4,0 gr/cm<sup>3</sup>. Στα γυαλιά σόδας – ασβέστου, η πυκνότητα είναι αρκετά χαμηλή κάτω του 2,4 gr/cm<sup>3</sup>. Συνήθως, το κρύσταλλο έχει ειδικό βάρος, που προσεγγίζει τα 3,1 gr/cm<sup>3</sup>.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πυκνότητες των διαφόρων τύπων βιομηχανικών γυαλιών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) [2].

**Πίνακας 2.9 Οι πυκνότητες των διαφόρων τύπων βιομηχανικών γυαλιών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C)**

ΤΥΠΟΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (gr/cm <sup>3</sup> )
Κρύσταλλο καλίου – νατρίου	2,48 – 2,50
Pyrex	2,23
Γυαλί μολύβδου (24 % PbO)	2,90
Γυαλί μολύβδου (28 % PbO)	3,04
Γυαλί μολύβδου (51 % PbO)	3,90

Τελικά, σαν γενικό συμπέρασμα τα γυαλιά υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του βορίου, παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα, με την προσθήκη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), οξειδίου του βαρίου (BaO) και οξειδίου του μολύβδου (PbO). Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μέτρησης της πυκνότητας του γυαλιού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### 2.1.9 Σκληρότητα

Η ιδιότητα της σκληρότητας δε μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, επειδή εξαρτάται από μερικές άλλες ιδιότητες ανάλογα με τη φύση του υλικού, που εξετάζεται. Η κλίμακα σκληρότητας Mohs βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε ορυκτό στη λίστα είναι λιγότερο σκληρό, δηλαδή χαράσσεται, απ' όλα τα προηγούμενα του στην κλίμακα.

Τα γυαλιά ανάλογα με τη σύνθεσή τους καταλαμβάνουν θέσεις μεταξύ 4,5 και 6,5 της κλίμακας Mohs.

Ο όρος «σκληρότητα» χρησιμοποιείται επίσης συχνά, για να περιγράψει διάφορες ιδιότητες, που σχετίζονται με το γυαλί. Χρησιμοποιείται, για να περιγράψει γυαλιά, που δύσκολα κόβονται σε τροχό, λειαινόνται ή χαράσσονται. Υψηλής ποιότητας μολυβδύαλοι, χαρακτηρίζονται μαλακές, επειδή εύκολα διακοσμούνται με αυτές τις τεχνικές. Άλλες ποιότητες γυαλιού, που χαρακτηρίζονται σαν γυαλιά με μεγάλη σκληρότητα, είναι εκείνα, τα οποία αντέχουν στις φθορές και εκείνα, που δεν μπορούν να χρωματιστούν ικανοποιητικά με άργυρο [2].

### **2.1.10 Ευθραυστότητα**

Το γυαλί δεν παρουσιάζει ελαστικότητα και απορροφά ενέργεια, όταν δονείται. Με την ελαφρά κρούση μιας γυάλινης επιφάνειας, τα τοιχώματα της πάλλονται παράγοντας ήχους. Οι παλμικές δονήσεις αποσβένονται, επειδή έχουμε απορρόφηση ενέργειας, κατά τη μεταπήδηση των ιόντων καλίου από το ένα διάστημα του δικτύου στο άλλο, παράγοντας τριβή, λόγω εσωτερικών κρούσεων.

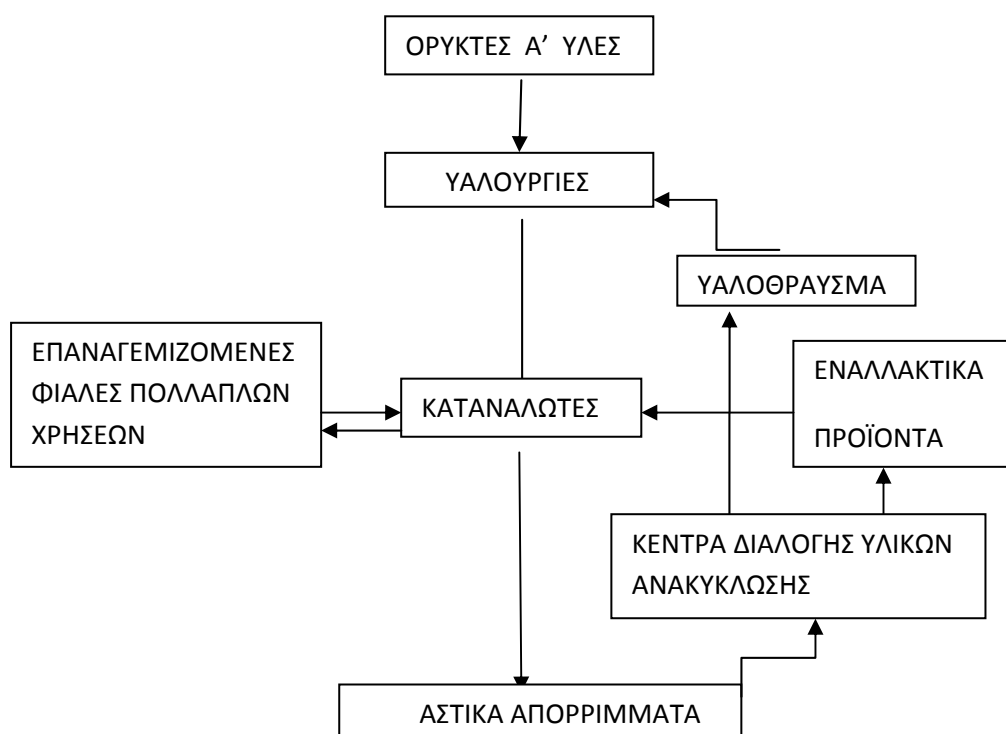
Το γυαλί θραύεται εύκολα, παρόλο, που όταν κατασκευάζεται, είναι πολύ ισχυρό, γύρω στις πέντε φορές, πιο ισχυρό από το ατσάλι, εξαιτίας της φύσης των ενδοατομικών δεσμών. Στην πράξη η παρουσία επιφανειακών ατελειών, όπως εκείνες που προέρχονται από χημική διάβρωση ή μηχανικές καταπονήσεις, οδηγεί στη συγκέντρωση όλων των εφαρμοζόμενων πιέσεων στα ενεργά κέντρα του υλικού. Κάτω από τις πιέσεις αυτές, οι ισχυροί δεσμοί σπάνε, με αποτέλεσμα τη θραύση. Όταν η θραύση αρχίσει, υπάρχει η πιθανότητα να εξαπλωθεί σε όλη την επιφάνεια του γυαλιού, γιατί δεν υπάρχουν εσωτερικά χαρακτηριστικά όρια, να την περιορίσουν. Έτσι, ένα γυάλινο σκεύος ή ένα παράθυρο θραύεται, όταν υποβάλλεται σε πίεση. Η ικανότητα όμως θραύσης του γυαλιού, κατέστησε δυνατή τη χρήση του σε υαλώματα ή σμάλτα ή ακόμα σε έργα τέχνης, όπως τα ψηφιδωτά [2].

## **Ανακύκλωση γυαλιού**

### **2.1.11 Ο κύκλος του γυαλιού**

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιτακτική ανάγκη, για αποτελεσματική προστασία του περιβάλλοντος και ορθολογική χρήση αποθεμάτων καυσίμων και ορυκτών οδήγησε τις αναπτυγμένες χώρες στη διερεύνηση της ανακύκλωσης πολλών προϊόντων, όπως μετάλλων, χαρτιού, γυαλιού και πλαστικού. Περισσότερο από όλα τα άλλα υλικά, το γυαλί ανακυκλώνεται εύκολα και για απεριόριστο αριθμό επανατήξεων αρκεί να διατίθεται στους παραγωγούς, χωρίς ξένες προσμίξεις [1].

Ο κύκλος του γυαλιού στη σύγχρονη αγορά μπορεί να συνοψιστεί στο ακόλουθο σχήμα.



**Εικόνα 2.7 Ο κύκλος του γυαλιού στη σύγχρονη αγορά**

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι πηγές υαλοθραύσματος είναι τα δίκτυα ανακύκλωσης των καταναλωτών στις πόλεις, καθώς και τα αστικά απορρίμματα αυτά καθ' αυτά, όταν υφίστανται κατάλληλες διεργασίες διαχωρισμού των αξιοποιήσιμων υλικών. Προς το παρόν, η δεύτερη αυτή πηγή παραμένει ουσιαστικά αναξιοποίητη, αν και το κόστος διαχωρισμού του γυαλιού από τα απορρίμματα είναι μικρότερο του κόστους εξόρυξης και επεξεργασίας των πρώτων υλών. Εντούτοις, απαιτείται υψηλό κόστος επένδυσης, ενώ παράλληλα το υαλόθραυσμα, που συγκεντρώνεται απευθείας από τους καταναλωτές είναι πολύ υψηλότερης καθαρότητας και υπερκαλύπτει τις δυνατότητες απορρόφησής του από τις υαλουργίες.

Το γεγονός ότι σημαντικό κλάσμα του ανακυκλωμένου γυαλιού δεν πληροί τις προδιαγραφές καθαρότητας των υαλουργιών και το ότι σε πολλές περιπτώσεις οι διατιθέμενες ποσότητες υαλοθραύσματος υπερβαίνουν τη ζήτηση, οδήγησε στη διερεύνηση του κατά πόσο είναι εφικτή η αξιοποίηση του απορριπτόμενου γυαλιού σε νέα εναλλακτικά προϊόντα.

Ένα τέτοιο εναλλακτικό προϊόν είναι η λεγόμενη «υαλάσφαλτος» (glassphalt), η οποία χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α. εδώ και 20 έτη, για την κατασκευή πεζοδρομίων, χωρίς να υστερεί σε κανένα σημείο έναντι παραδοσιακών υλικών [14]. Επίσης, μια άλλη εφαρμογή είναι η χρήση λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος ως ρευστοποιητή (fluxing agent) στην κατασκευή πλίνθων. Με προσθήκη έως και 10 %, οι αντοχές δεν επηρεάζονται, ενώ η θερμοκρασία εψήσεως μειώνονται κατά 50 °C.

Οι οικοδομές μπορούν, όμως να απορροφήσουν υαλόθραυσμα και σε άλλες εφαρμογές. Το αλεσμένο γυαλί μειώνει το πορώδες και συνεπώς, αυξάνει την αντοχή των



κεράμων, δίνει χρώμα σε πλακίδια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με υλικά κατεδαφίσεων σε αφρώδη μονωτικά μπλοκ. Αντικαθιστώντας το μάρμαρο σε ένα υλικό επιστρώσεως δαπέδων, που καλείται terrazzo και έχει ως βάση το τσιμέντο Portland, δίνει καλά αισθητικά αποτελέσματα με μικρότερο κόστος α' υλών [1].

Εφαρμογές, που μπορούν να απορροφήσουν υαλόθραυσμα χαμηλής καθαρότητας είναι η κατασκευή υαλοβάμβακα, για χρήσεις μονώσεως και η υαλοποίηση ραδιενεργών ή άλλων αποβλήτων.

Εντυπωσιακή εφαρμογή της αξιοποίησης ανακυκλωμένων φιαλών μπίρας είναι η κατασκευή βουδιστικού ναού στην Ταϊλάνδη. Πριν από 50 χρόνια, η εταιρία Heineken Beer ερεύνησαν και είδαν πως οι φιάλες της μπίρας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως οικοδομικό υλικό. Αυτή τη γνώση, την εκμεταλλεύτηκαν Βουδιστές μοναχοί από το Sisaket της Ταϊλάνδης. Συνέλλεξαν ένα εκατομμύριο μπουκάλια, τα οποία χρησιμοποίησαν για να χτίσουν το ναό με το όνομα Wat Pa Maha Chedi Kaew. Ο ναός ξεκίνησε να χτίζεται το 1984. Οι παρακάτω εικόνες δείχνουν το ναό, που προαναφέρθηκε.



**Εικόνα 2.8** Εικόνες από το ναό Wat Pa Maha Chedi Kaew, που βρίσκεται στο Sisaket της Ταϊλάνδης



**Εικόνα 2.9 Ο ναός Wat Pa Maha Chedi Kaew, που βρίσκεται στο Sisaket της Ταϊλάνδης και είναι κατασκευασμένος από ένα εκατομμύριο φιάλες μύρας**

Στο ίδιο σχήμα, που περιγράφει τον κύκλο του γυαλιού, υπάρχει εκτός του δρόμου της ανακύκλωσης και ο δρόμος των επιστρεφόμενων φιαλών. Κάθε τέτοια επιστρέφεται από τον καταναλωτή στην εταιρία εμφιαλώσεως 12 έως και 19 φορές, για να επαναγεμιστεί, πριν τελικά σπάσει ή πεταχτεί στα σκουπίδια. Οι φιάλες αυτές σχεδιάζονται με υψηλές τιμές αντοχών και για αυτό το λόγο απαιτούν 30 – 40 % περισσότερες α' ύλες, για την Παρασκευή τους, από ότι οι κοινές φιάλες.

Το σύστημα των επιστρεφόμενων φιαλών εξοικονομεί πρώτες ύλες, μειώνει τον όγκο των απορριμμάτων, απαιτεί τρεις φορές μικρότερη ενέργεια από το σύστημα των απορριπτόμενων φιαλών και κοστίζει λιγότερο στον καταναλωτή. Παρά τα συντριπτικά αυτά πλεονεκτήματά του, οι σύγχρονοι καταναλωτικοί τρόποι το έχουν περιθωριοποιήσει εις βάρος του κοινωνικού συνόλου [1].

Τέλος, μια διαφορετική προσέγγιση στο θέμα των απορριμμάτων αποτελούν τα ερευνητικά σχέδια, για τη δημιουργία αποικοδομήσιμων γυάλινων αντικειμένων. Αυτά θα συνίστανται σε υδατοδιαλυτά γυαλιά με αδρανές προστατευτικές επικαλύψεις. Όταν η επικάλυψη θα σπάει, το αντικείμενο θα αποσυντίθεται υπό την επίδραση του νερού, σε NaOH και μια πυριτική ένωση. Η ιδέα αυτή, δεν μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στην



προσπάθεια εξοικονόμησης ενέργειας και μείωσης των απορριμμάτων και για το λόγο αυτό έχει παραμεληθεί [1].

### 2.1.12 Προδιαγραφές για το ανακυκλούμενο υαλόθραυσμα

Το γυαλί, που συγκεντρώνεται από την ανακύκλωση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει από την υαλουργία. Οι ξένες προσμίξεις, που περιέχει δρουν αρνητικά τόσο ως προς το προϊόν όσο και ως προς το φούρνο. Ο σίδηρος και ο μόλυβδος προσβάλλουν τα πυρίμαχα του κλιβάνου, ενώ πέτρες και κεραμικές προσμίξεις δεν τήκονται με αποτέλεσμα να καταλήγουν ως εγκλείσματα στο προϊόν. Επίσης, οργανικές ουσίες, όπως το χαρτί και το πλαστικό επηρεάζουν ανεξέλεγκτα τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της εψήσεως. Τέλος, η πέρα από ορισμένα όρια συνύπαρξη υαλοθραυσμάτων διαφορετικού χρώματος, δημιουργεί προβλήματα στο χρωματισμό του γυαλιού [15].

Για τους λόγους αυτούς, οι υαλουργίες θέτουν ορισμένες προδιαγραφές αναφορικά με το υαλόθραυσμα, που χρησιμοποιούν. Χαρακτηριστικές είναι οι προδιαγραφές, που θέτουν σήμερα οι υαλουργίες παραγωγής φιαλών στην Ολλανδία και στη Γερμανία και οι οποίες είναι κατά πολύ αυστηρότερες εκείνων, που ίσχυαν την προηγούμενη δεκαετία [16].

**Πίνακας 2.10 Προδιαγραφές ποιότητας υαλοθραύσματος σε Γερμανία και Ολλανδία**

ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	ΓΕΡΜΑΝΙΑ (g/t)	ΟΛΛΑΝΔΙΑ (g/t)
Σίδηρος, χάλυβας	5	5
Μόλυβδος	1	30
Αλουμίνιο	5	-
Άλλα μέταλλα	-	7
Κεραμικά, πέτρες	25	30
Πλαστικά	-	100
Χαρτί, φελλός, ξύλα	-	1000

Επίσης, λαμβάνεται μέριμνα, ώστε η συνύπαρξη υαλοθραυσμάτων διαφορετικού χρώματος, να μην υπερβαίνει τα ακόλουθα όρια.

**Πίνακας 2.11 Όρια συνύπαρξης υαλοθραυσμάτων διαφορετικού χρώματος**

ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΦΕ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΑΣΙΝΟ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΕΥΚΟ
Καφέ	90 – 100 %	0 – 35 %	0 – 5 %
Πράσινο	0 – 10 %	50 – 100 %	0 – 1 %
Λευκό	0 – 10 %	0 – 15 %	95 – 100 %

Όπως παρατηρείται, το πράσινο είναι το γυαλί εκείνο, το οποίο μπορεί να δειχθεί το πλέον ανομοιογενές υαλόθραυσμα στο μίγμα των πρώτων υλών, κατά την παραγωγή του.

### 2.1.13 Πλεονεκτήματα της ανακύκλωσης του γυαλιού

Η χρήση του ανακυκλωμένου υαλοθραύσματος στην υαλουργία έχει πολλά οφέλη, τα κυριότερα των οποίων είναι [1, 17 -22]:

α) Εξοικονόμηση ορυκτών πόρων. Με τη χρήση του γυαλιού ανακύκλωσης απαιτούνται λιγότερες ποσότητες πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, για κάθε τόννο υαλοθραύσματος εξοικονομούνται περισσότερο από ένας τόννος άμμου, σόδας και ασβεστόλιθου μαζί. Το γεγονός αυτό συμβάλλει σημαντικότερα στην προστασία του περιβάλλοντος

β) Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και καυσίμων. Με τη χρήση υαλοθραύσματος στο μίγμα των πρώτων υλών μειώνεται αισθητά η απαιτούμενη ενέργεια, για την τήξη της υαλόμαζας (η χαρακτηριστική δομή των πυριτικών τετραέδρων έχει ήδη δημιουργηθεί), με αποτέλεσμα η τροφοδοσία 20 % των πρώτων υλών, με 80 % υαλοθραύσματος, να αποδίδει εξοικονόμηση ενέργειας στο φούρνο της τάξης του 20 %.

γ) Βελτίωση της τήξης του γυαλιού, ειδικά εάν το μέγεθος του είναι ελεγχόμενο και το υαλόθραυσμα, διακινείται χωριστά κάτω από την ανάμιξη και όχι αναμιγμένο μαζί της. Αντίθετα, ψιλοτριμμένο υαλόθραυσμα (κάτω των 5 mm) μπορεί να είναι επιβλαβές στην διαδικασία της τήξης. Αυτό οφείλεται στο ότι η σόδα αντιδρά με το υαλόθραυσμα νωρίτερα από ότι η άμμος. Συνεπώς, καθυστερείται η τήξη της πρώτης ύλης.

δ) Αύξηση της διάρκειας λειτουργίας των υαλουργικών κλιβάνων. Αυτό οφείλεται στο βελτιωμένο ρυθμό τήξης, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης και στη μειωμένη σκόνη, από την ανάμιξη. Έχει εκτιμηθεί αύξηση του χρόνου ζωής των κλιβάνων, κατά 10 %, με τη χρήση υαλοθραύσματος.

ε) Περιορισμός της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Η υποκατάσταση πρώτων υλών από υαλόθραυσμα μειώνει την εκπομπή σωματιδίων και την κατανάλωση καυσίμου με αποτέλεσμα τη μείωση της μόλυνσης της ατμόσφαιρας από αέριους ρύπους και την προστασία του περιβάλλοντος, γενικότερα.

στ) Μείωση του όγκου των στερεών απορριμμάτων. Μέσω προγραμμάτων ανακύκλωσης γυαλιού, μειώνεται ο κίνδυνος της επιβάρυνσης των δημοτικών απορριμμάτων, των δρόμων και των χωματερών, με συνέπεια την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής.



Η εξοικονόμηση ενέργειας συνεπάγεται και μείωση του κόστους σε συνάλλαγμα, αφού τα καύσιμα, είναι εισαγόμενα. Έτσι, από την ανακύκλωση ωφελείται και η Εθνική Οικονομία. Η ανακύκλωση, όμως, μπορεί να επιδείξει και ένα έντονο κοινωνικό πρόσωπο αφού δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας που απαιτούνται τόσο για την περισυλλογή και την μεταφορά φιαλών από τους κάδους

όσο και για το καθάρισμα, διαχωρισμό, πλύσιμο και θρυμμάτισμα του γυαλιού.

Η ευαισθητοποίηση του κοινού σε θέματα προστασίας περιβάλλοντος είναι ιδιαίτερα αισθητή σε όλη την Ευρώπη. Αξίζει να σημειωθεί, πως στην Γερμανία έχει επιβληθεί φόρος €0,25 σε κάθε μη επιστρεφόμενη συσκευασία. Αντίθετα, το τέλος εγγυοδοσίας για κάθε γυάλινο μπουκάλι έχει οριστεί στα €0,08, και στην Ελλάδα είναι στα €0,07.

Από τα πρώτα στοιχεία που υπάρχουν σχετικά με την ανακύκλωση στην Ελλάδα το 2002, φαίνεται ότι ανακυκλώνονται περίπου 46,000 τόνοι, δηλαδή το 27 % της συνολικής παραγωγής. Μέχρι το 2005 ο νόμος επιβάλλει το ποσοστό αυτό να φτάσει το 60 %. Το 80 % των 46,000 τόνων προέρχεται από τις ίδιες τις βιομηχανίες και όχι από τους καταναλωτές [23].

#### 2.1.14 Προβλήματα από την ανακύκλωση



Παράλληλα με τα ποικίλα οφέλη από τη χρήση υαλοθραύσματος, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, ο παραγωγός έχει να αντιμετωπίσει σημαντικά προβλήματα τεχνολογικής υφής, προκειμένου να προσφέρει προϊόντα υψηλής ποιότητας σε χαμηλές τιμές [24-28, 29].

Κατ' αρχήν, οι μεταλλικές προσμίξεις σιδήρου και μολύβδου, που αναπόφευκτα υπάρχουν στο γυαλί της ανακύκλωσης, λόγω των καπακιών των φιαλών, αυξάνουν τις φθορές του κλιβάνου και για αυτό λαμβάνεται ειδική μέριμνα κατά το σχεδιασμό του, με στόχο την ανθεκτικότερη, αν και ακριβότερη, κατασκευή.

Επίσης, άλλες προσμίξεις, όπως κεραμικά, πέτρες και πορσελάνες δεν τήκονται πλήρως και συνήθως παραμένουν ως εγκλείσματα στο τελικό προϊόν ή οδηγούν στη θραύση του, κατά τη διαδικασία της ψύξεως.

Εγκλείσματα, επίσης μπορεί να παρατηρηθούν όταν οι σχετικά μεγαλύτεροι κόκκοι άμμου δεν προλαβαίνουν, να αντιδράσουν με το ανθρακικό νάτριο, καθώς το τελευταίο αντιδρά ταχύτερα με το υαλόθραυσμα, το οποίο τήκεται πριν την άμμο. Οι πιθανότητες, για κάτι τέτοιο αυξάνουν, όταν η άμμος είναι χονδρόκοκκη, όταν το υαλόθραυσμα βρίσκεται σε περίσσεια και όταν η διεργασία διαύγασης είναι ελλιπής.

Άλλα προβλήματα, που εμφανίζονται σε περιπτώσεις, που το υαλόθραυσμα χρησιμοποιείται σε υψηλά ποσοστά είναι:

- ασταθείς θερμικές διεργασίες,
- αυξημένος αφρισμός του τήγματος (αέρια εγκλείσματα),
- πρόωρη αποσύνθεση των θεικών και
- έντονη εκπομπή του οξειδίου του θείου, λόγω των αυξημένων αναγκών της παρτίδας σε θειικά.

Επίσης, η ανάμιξη υαλοθραύσματος διαφορετικών χρωμάτων και η ύπαρξη σιδηρούχων μεταλλικών προσμίξεων από καπάκια προκαλούν ανεπιθύμητες αλλαγές

χρώματος στο προϊόν. Έτσι, για παράδειγμα η ύπαρξη 0,4 % πράσινου γυαλιού στο λευκό υαλόθραυσμα αρκεί, για να κάνει ανέφικτη την παραγωγή λευκού χρώματος.

Εκτός αυτού, η συνύπαρξη διαφορετικών χρωμάτων δυσχεραίνει την ομοιογενοποίηση του τήγματος, καθώς οι μικρές διαφορές στις συστάσεις των γυαλιών διαφορετικού χρώματος οδηγούν σε αξιοσημείωτες διαφορές πυκνότητας. Αρνητική επίδραση στην ομοιογένεια του τήγματος έχει και η σε μεγάλο βαθμό χρήση υαλοθραύσματος, που δεν προέρχεται από φιάλες. Οι διαφορές ιξώδους οδηγούν τότε σε εμφάνιση μονοδιάστατων ανομοιογενειών, διαφορετικής σύστασης από το κυρίως γυαλί (cords).

Ειδική μέριμνα πρέπει να λαμβάνεται στις εγκαταστάσεις, που λειτουργούν σχεδόν αποκλειστικά με υαλόθραυσμα. Στις περιπτώσεις αυτές το τήγμα στο φούρνο δεν αναδεύεται από την έκλυση των αερίων, που ελευθερώνουν οι ορυκτές πρώτες ύλες, με αποτέλεσμα να παραμένει πρακτικά ακίνητο.

Με τον τρόπο αυτό οι θερμοκρασίες στον πυθμένα του φούρνου μειώνονται και οι κεραμικές ή πετρώδεις προσμίξεις δεν λιώνουν. Για το λόγο αυτό πρέπει το βάθος του φούρνου, να είναι μικρότερο από ότι συνήθως και οι διατάξεις τεχνητής εκλύσεως φυσαλίδων από τον πυθμένα του φούρνου, να είναι αυξημένες στις ζώνες τήξεως και διαυγάσεως. Επίσης, μπορεί να τοποθετηθεί στο σημείο μέγιστης θερμοκρασίας ένα τοίχωμα εντός του φούρνου και κάθετα στη ροή του τήγματος, ώστε να το οδηγεί υποχρεωτικά προς την ελεύθερη επιφάνεια, που θερμαίνεται απευθείας από την καύση των υδρογονανθράκων (μαζούτ ή φυσικό αέριο).

Προβλήματα στους φούρνους, που λειτουργούν αποκλειστικά με υαλόθραυσμα, δημιουργεί και το γεγονός ότι δεν μπορούν να επηρεασθούν με κανένα χειρισμό οι φυσικές ιδιότητες, που καθορίζονται από τη σύσταση και παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μορφοποίηση του γυαλιού (π.χ. εργασιμότητα) [30].

Η τεχνική και η τεχνολογία επεξεργασίας και εμπλουτισμού του υαλοθραύσματος έχει ως στόχο την επίλυση όσο το δυνατόν περισσότερων από τα παραπάνω προβλήματα [31].

## Τύποι γυαλιού

Το γυαλί είναι ένα υλικό, που χρησιμοποιείται κατά κόρον στην καθημερινή ζωή. Υπάρχουν πολλοί τύποι γυαλιού. Ο ρόλος και η χρήση κάθε τύπου γυαλιού εξαρτάται από τη σύστασή του. Η κατάταξη των γυαλιών γίνεται με διάφορα κριτήρια, όπως σύσταση, υφή, ιδιότητες, εφαρμογές, μέθοδος σχηματισμού κλπ.. Από πλευράς σύστασης, το γυαλί κατατάσσεται στις παρακάτω κατηγορίες [2, 6]:

1. Γυαλί πυριτίου: είναι το διαφανές γυαλί, που αποτελείται από καθαρό  $\text{SiO}_2$ , σε υαλώδη κατάσταση. Οι προσμίξεις, που περιέχονται στο υλικό είναι της τάξης του 0,01 % και αποτελούνται από οξείδια υδροξείδια μετάλλων. Η τήξη του υλικού γίνεται στους 1726 °C.

2. Γυαλί, που είναι διαλυτό στο νερό: αποτελείται από  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{SiO}_2$ , σε αναλογία  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Na}_2\text{O}$ , που ποικίλλει από 2 έως 3,3 και αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα κατά βάρος  $\text{SiO}_2$  από 66 % έως 76 %. Η διαλυτότητα του υλικού στο νερό οφείλεται στην αντικατάσταση των  $\text{Na}^+$  του γυάλινου υλικού από  $\text{H}^+$  του νερού.
3. Γυαλί φύλλων και δοχείων, για την αποθήκευση διαφόρων υλικών: αποτελείται από  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{SiO}_2$ . Η περιεκτικότητα κατά βάρος του  $\text{SiO}_2$  ποικίλλει από 50 % έως 85 %. Η περιεκτικότητα κατά βάρος του  $\text{Na}_2\text{O}$  ποικίλλει από 15 % έως 35 % και του  $\text{CaO}$  από 0 % έως 20 %.
4. Κρυσταλλικό γυαλί (κρύσταλλος): περιλαμβάνει δύο τύπους γυαλιού:  
α.) ο πρώτος τύπος αποτελείται από  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Si}_2\text{O}$  και  
β.) ο δεύτερος τύπος αποτελείται από  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  και  $\text{Si}_2\text{O}$   
Τα κυριότερα είδη κρυσταλλικών γυαλιών είναι τα γυαλιά Βοημίας ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Si}_2\text{O}$ ) και τα γυαλιά Αγγλίας ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  και  $\text{Si}_2\text{O}$ ). Κρυσταλλικό γυαλί, που περιέχει περισσότερο από 24 % w/w  $\text{PbO}$  και δείκτη διάθλασης μεγαλύτερο από 1,545.
5. Γυαλί με αντοχή στη θερμότητα: αποτελείται από  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ . Το είδος αυτό είναι ανθεκτικό στη θερμότητα και διαθέτει σχετικά χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (μικρότερο από  $5 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ ).  
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι συνθέσεις, % κ.β., μερικών πολύ χαρακτηριστικών γυαλιών του εμπορίου.

Πίνακας 2.12 Συνθέσεις % κ.β., μερικών πολύ χαρακτηριστικών γυαλιών του εμπορίου [2]

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	MnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	F	SO <sub>3</sub>
Φύλλο γυαλιού	72,2	1,0	0,1	3,6	7,1	14,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Γυαλί Pyrex	80,8	2,2	-	0,3	0,3	4,2	0,6	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Κρυσταλλικό γυαλί μολύβδου	59,0	-	-	-	-	2,0	12,0	-	25,0	1,5	-	-	-	-	-	-
Κρυσταλλικό γυαλί νατρίου-καλίου	75,0	-	-	-	6,7	6,1	11,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Γυαλί Opal	66,9	6,9	0,08	0,4	4,8	13,3	2,2	-	-	-	-	-	-	1,6	5,9	-
Γυαλί Opal κοσμημάτων	57,7	-	-	-	4,2	8,7	12,5	1,1	1,9	-	-	11,9	1,1	-	-	-
Ίνες γυαλιού	59,0	7,0	0,3	3,5	6,5	20,0	-	-	-	-	2,9	-	-	-	-	-
Γυαλί υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο	94,0	-	-	-	-	0,5	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Γυαλί υψηλής περιεκτικότητας σε άργιλο	53,0	21,0	-	10,0	5,0	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Τα πρώτα γυάλινα αντικείμενα ήταν επιτραπέζια ή διακοσμητικά. Στα χρόνια, που ακολούθησαν το γυαλί καθιερώθηκε ως ένα από τα βασικά υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών.

Υπάρχει πληθώρα λόγων που δικαιολογούν την υπεροχή της γυάλινης συσκευασίας έναντι όλων των υπολοίπων. Το γυαλί είναι [23]:

- ✓ Χημικά αδρανές,
- ✓ Απόλυτα αδιαπέραστο από τους μικρο-οργανισμούς και το οξυγόνο,
- ✓ Απόλυτα στεγανό στα αέρια και τα υγρά,
- ✓ Δεν προσδίδει οσμές ή γεύσεις στο προϊόν που φιλοξενεί,
- ✓ Διαφυλάσσει καλύτερα από κάθε άλλη συσκευασία την υγρασία, την πυκνότητα, την γεύση και το άρωμα του προϊόντος που φιλοξενεί,
- ✓ Διαθέτει καλή μηχανική και θερμική αντίσταση,
- ✓ Είναι διαφανές, επιτρέποντας οπτική προσπέλαση στο προϊόν που πρόκειται να καταναλωθεί,
- ✓ Προσδίδει καλύτερη εικόνα από οποιοδήποτε άλλο υλικό συσκευασίας, υπερτονίζοντας την αγνότητα του προϊόντος
- ✓ Κατασκευάζεται από απόλυτα φυσικές πρώτες ύλες, και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές
- ✓ Είναι 100% ανακυκλώσιμο και δε μολύνει, συμβάλλοντας έτσι στον σεβασμό και την προστασία του περιβάλλοντος και στην εξοικονόμηση ενέργειας,
- ✓ Σε καφέ ή πράσινο χρώμα, μπορεί να σταματήσει την υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση των περιεχομένων προϊόντων.
- ✓ Αποστειρώνεται και παστεριώνεται ώστε να διατηρεί επί μακρόν τα προϊόντα,
- ✓ Είναι οικονομικό, όταν τα πλεονεκτήματά του ισοσταθμίζονται με άλλες συσκευασίες
- ✓ Η γυάλινη συσκευασία όμως, πέρα από τον «προστατευτικό» της ρόλο, έχει και χαρακτήρα επικοινωνιακό. Αναμφισβήτητα, δεν υπάρχει ιδανικότερος τρόπος προβολής ενός προϊόντος από μία ελκυστική συσκευασία [23].



### 3 ΦΘΟΡΑ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

#### Γενικά

Σε αντίθεση με τα περισσότερα υλικά, το γυαλί είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και κατά μία έννοια μπορεί να θεωρηθεί ως αντιδιαβρωτικό. Παρ'όλα αυτά, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, το γυαλί "προσβάλλεται χημικά" (chemically attacked). Η χημική σύνθεση του γυαλιού είναι ο βασικός παράγοντας για την αλληλεπίδραση του γυαλιού με το περιβάλλον του. Υπό ορισμένες συνθήκες έκθεσης, οι οπτικές ιδιότητες του γυαλιού, η χημεία και η δομή του τροποποιούνται από τις καιρικές συνθήκες. Το ενδιαφέρον, για τη διάβρωση ή γήρανση (weathering) του γυαλιού προέρχεται από την ανάγκη των επιστημόνων να κατανοήσουν τη σταθερότητα των γυάλινων δοχείων, που χρησιμοποιούνται για τρόφιμα ή φάρμακα, υαλοπίνακες καθώς και άλλα γυαλιά. Η γνώση της σταθερότητας του γυαλιού απέναντι σε ένα υγρό ή ατμοσφαιρικό (αέριο) περιβάλλον έχει μεγάλη σημασία, για τη διατήρηση πολλών αντικειμένων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Γυαλιά που παράγονταν στις αρχαίες περιόδους (αιγυπτιακή, ελληνική, ρωμαϊκή), καθώς και το σύγχρονο γυαλί, μπορούν να χαρακτηριστούν, ως γυαλιά νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου.

Ο γενικός ορισμός του όρου διάβρωση είναι η επιδείνωση του (γυαλιού), που προκλήθηκε από εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες, που οδηγούν σε μια περισσότερο ή λιγότερο πλήρη απώλεια της αισθητικής του, της λειτουργικότητας, της δομής ή του σχήματός του. Η γήρανση (weathering) του γυαλιού περιλαμβάνει την υποβάθμιση του γυαλιού από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως όξινων αερίων ή αερομεταφερόμενων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ειδικός τύπος διάβρωσης και, συνεπώς, συχνά αναφέρεται ως ατμοσφαιρική διάβρωση.

Οι παράγοντες, που προκαλούν φθορά στο γυαλί διαχωρίζονται σε ενδογενείς και εξωγενείς. Ενδογενείς είναι οι παράγοντες, που αφορούν τη σύσταση του γυαλιού, ενώ εξωγενείς παράγοντες είναι όσοι αφορούν το περιβάλλον, στο οποίο βρίσκεται το γυαλί.

Τα αποτελέσματα της φθοράς μπορεί να επηρεάσουν, μόνο τη σύσταση του γυαλιού, χωρίς την ύπαρξη φανερών σημείων και να μην γίνονται αντιληπτά από έναν απλό παρατηρητή, αλλά μπορεί και να έχουν επηρεάσει έντονα τη μορφή του γυαλιού και να είναι ορατά επάνω σ' ένα γυάλινο αντικείμενο. Για παράδειγμα, μπορεί η γυάλινη φθαρμένη επιφάνεια, να εμφανίζει έντονο θόλωμα ή ρηγματώση, σε τέτοιο βαθμό, που να μην μπορεί να τεθεί σε χρήση.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια, να επιτευχθεί επιταχυνόμενη γήρανση του γυαλιού των γυάλινων φιαλών της coca-cola.

## Μηχανισμοί διάβρωσης

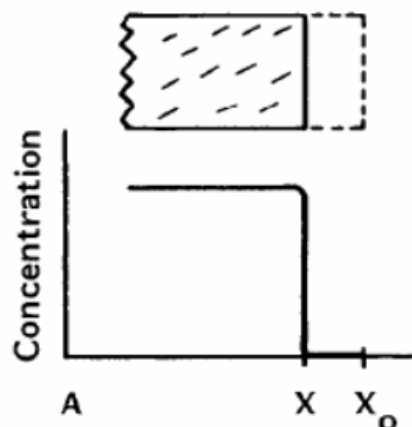
Αν θεωρήσουμε το γυαλί ως μονοφασικό κεραμικό υλικό δεν μπορούμε να υποθέσουμε ότι συμπεριφέρεται σαν μια ενιαία χημική ένωση. Ωστόσο, μπορούμε, να παρατηρήσουμε τη διάλυση των μεμονωμένων φάσεων, ξεχωριστά. Αυτό σημαίνει ότι μπορούμε να μελετήσουμε την κινητική και τον μηχανισμό διάλυσης της κάθε φάση ξεχωριστά.

Οι κύριοι μηχανισμοί, για τη διάβρωση τόσο των κρυσταλλικών όσο και των υαλωδών υλικών είναι τέσσερις και αναλύονται παρακάτω [32]:

1) Δομική διάλυση με απλή αποσύνδεση. Οι αναλογίες των διαφόρων στοιχείων της διάλυσης ταιριάζουν με εκείνες της διάλυσης στερεών. Αυτή η αντίδραση είναι μη εξαρτώμενη από το pH και ισορροπεί, όταν φτάσει σε ένα όριο κορεσμού. Οι κρύσταλλοι διαλύονται από την επιφάνεια των κρυστάλλων, όχι κατ' ανάγκην ομοιόμορφα. Οι κρύσταλλοι όταν διαλύονται δεν σχηματίζουν προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια τους.

2) Δομική διάλυση, που προκαλείται από χημική αντίδραση. Η διάλυση σε αυτή την περίπτωση προκαλείται από ένα οξύ-βάση ή μια αντίδραση υδρόλυσης. Δεν υπάρχουν στερεά προϊόντα αντίδρασης και ως εκ τούτου δεν σχηματίζεται προστατευτικό στρώμα. Σε χαμηλές τιμές pH, τα ιόντα υδρογόνου επιτίθενται στο γυαλί, ενώ σε ουδέτερο pH η υδρόλυση είναι το επικρατές φαινόμενο. Η επιφάνεια των στερεών υποχωρεί ομοιόμορφα.

Από το σχήμα, το οποίο ισχύει και για τους δύο μηχανισμούς, μπορούμε να δούμε ότι το προφίλ συγκέντρωσης σε όλη την επιφάνεια του κρυστάλλου είναι ένα σκαλί-βήμα.



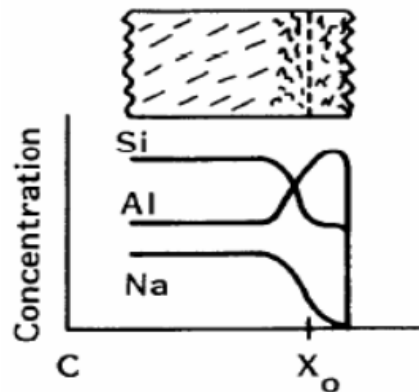
Εικόνα 3.1 Δομική διάλυση με ενιαία υποχώρηση της διαλυμένης επιφάνειας [32]

3) Μη δομική διάλυση, κατά την οποία σχηματίζονται κρυσταλλικά προϊόντα. Όταν οι κρύσταλλοι αντιδρούν με το μέσο διάλυσης, μια νέα στερεά φάση δημιουργείται. Η σύνθεση αυτής της στερεάς φάσης διαφέρει σημαντικά από αυτή του αρχικού του. Αυτό σημαίνει ότι, ο λόγος του διαλυμένου κομματιού είναι διαφορετική από εκείνη του

μητρικού (αρχικού) στερεά. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι γρήγορος και η υποχώρηση των επιφανειών είναι πολύ απότομη.

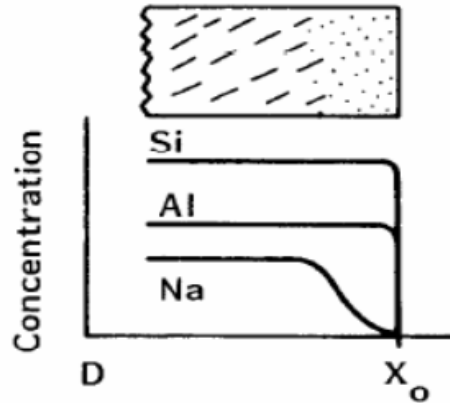
4) Μη δομική διάλυση, που προκαλεί το σχηματισμό μη κρυσταλλικών στρωμάτων. Το προϊόν της αντίδρασης έχει διαφορετική χημική σύνθεση από τα αρχικά στερεά, αλλά ορισμένες διαρθρωτικές οντότητες, όπως υδρολυμένα ή πολυμερισμένα πυριτία, παραμένουν. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός μη-κρυσταλλικού προϊόντος, που συχνά αναφέρεται ως "στρώμα gel". Τα "στρώματα gel" λειτουργούν, ως προστατευτικό μέσο για την χημική επίθεση, που δέχεται η επιφάνεια και σε ορισμένες περιπτώσεις συμβάλλει στη "θεραπεία" της επιφάνειας.

Στο σχήμα C μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει μια έντονη αλλαγή στη χημική σύνθεση, λόγω του στρώματος "gel", πέρα από τις αλλαγές στην πυκνότητα και στην υφή.



Εικόνα 3.2 Διάβρωση επιφάνειας από χημική αντίδραση μεταξύ διαλύτη και στερεού [32]

5) Ανταλλαγή ιόντων (επιλεκτική διάλυση). Σε αυτό το είδος της αντίδρασης, τα κινητά ιόντα έχουν εκπλυθεί, αλλά το αρχικό υλικό εξακολουθεί να είναι σχετικά αμετάβλητο. Το αρχικό υλικό συγκρατεί τα δευτερεύοντα ιόντα, αλλά τα περισσότερα κινητά ιόντα συνεχίζουν να διαφεύγουν από το αρχικό υλικό. Η ανταλλαγή των ιόντων και η δημιουργία του «στρώματος gel» δεν μπορούν εύκολα, να διαφοροποιηθούν μεταξύ τους, όταν συμβαίνουν. Επίσης, πραγματοποιείται ταυτόχρονα δομική διάλυση.



Εικόνα 3.3 Έκπλυση νατρίου από αργιλοπυριτικό γυαλί

## Παράγοντες φθοράς

### 3.1.1 Ενδογενείς παράγοντες φθοράς

Οι ενδογενείς παράγοντες, που προκαλούν φθορά στο γυαλί καταγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

#### 3.1.1.1 Σύσταση του γυαλιού

Η σύσταση του γυαλιού καθορίζει τις ιδιότητες του, καθώς επίσης, και την αντοχή του στη διάβρωση. Η χημική σύσταση ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες, το τεχνολογικό επίπεδο και τις τάσεις κάθε εποχής, οπότε παράγονται διαφορετικοί τύποι γυαλιών. Τα γυαλιά δύο συστατικών (πυριτίου – αλκαλίου) θεωρούνται του εμπορίου και δεν τυγχάνουν περαιτέρω μελέτης. Τα γυαλιά, που συνήθως μελετούνται είναι τριών τουλάχιστον συστατικών (πυριτίου – ασβεστίου – μεταλλικού οξειδίου αλκαλίου) [2].

#### 3.1.1.2 Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου υλικού

Το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) αποτελεί τη βάση του γυαλιού, σαν σχηματιστής δικτύου. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του  $\text{SiO}_2$ , τόσο πιο σταθερό είναι το γυαλί και τόσο μικρότερη είναι η έκπλυση των αλκαλίων.

Όταν το ποσοστό του  $\text{SiO}_2$  ενός γυαλιού, είναι μικρότερο από 66,7 % moles, τότε το γυαλί παρουσιάζει μια αυξημένη προδιάθεση στη διάβρωση είτε με την έκπλυση στοιχείων του είτε με το σχηματισμό κρούστας στην επιφάνειά του. Το παραπάνω ποσοστό είναι οριακό, γιατί σε αυτό το σημείο κάθε άτομο πυριτίου συνοδεύεται από ένα τροποποιητή (Ca, Na κ.λπ.), σαν δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη.

Η δομή ενός πυριτικού γυαλιού χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ομάδων Si-O-, που διευκολύνουν τις ανταλλαγές ιόντων μεταξύ ενός διαβρωτικού διαλύματος και του γυαλιού. Πάνω από το ποσοστό των 66,7 % moles, οι ομάδες Si-O- απομονώνονται από ομάδες Si-O-Si, οι οποίες εμποδίζουν την κίνηση των ιόντων, που παίρνουν μέρος στην έκπλυση. Σε περίπτωση, που το ποσοστό του  $\text{SiO}_2$  είναι μικρότερο του 62 % moles είναι

δυνατή η εμφάνιση κρούστας, ενώ όταν το ποσοστό αυτό έχει τιμές μεταξύ 57 – 63 % moles, είναι δυνατή η εμφάνιση βελονισμών [33].

### 3.1.1.3 Υλικά που τροποποιούν το δίκτυο του γυάλινου υλικού - Ευτηκτικά

Η προσθήκη αλκαλίων στο γυαλί δύο συστατικών, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξεως του τήγματος του γυαλιού.

Όταν ένα αλκαλικό μεταλλοκατιόν προστίθεται στη μάζα του γυαλιού δεσμεύει μια από τις δύο ομάδες συγγένειας των ατόμων του οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό σπάνε οι δεσμοί Si-O-Si και περιορίζεται η ανάπτυξη της τρισδιάστατης δομής.

Όσο αυξάνει ο λόγος του αλκαλίου, που περιέχεται στη μάζα του γυαλιού προς το διοξείδιο του πυριτίου, τόσο μειώνεται η σταθερότητα του γυαλιού.

Ο σχηματισμός ενός πλούσιου σε SiO<sub>2</sub> επιφανειακού στρώματος, σαν αποτέλεσμα της διάβρωσης του γυαλιού από το νερό, εξαρτάται από το είδος του αλκαλίου, που συμμετέχει στη σύστασή του, όταν το ποσοστό του αλκαλίου είναι μικρότερο από 10 %. Αποτελέσματα μελετών έδειξαν, ότι ανάλογα με το αλκάλι, που βρίσκεται στη μάζα του γυαλιού, παρατηρείται μείωση της σταθερότητάς της, με βάση την ακόλουθη σειρά: λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο και καίσιο, όπου τα δύο τελευταία στοιχεία θεωρούνται όμοια [2].

Όταν ένα δεύτερο αλκάλι προστεθεί στη μάζα του γυαλιού, παρατηρείται μια αύξηση σταθερότητας του και το φαινόμενο ονομάζεται επίδραση του μεικτού αλκαλίου (mixed alkali effect).

Οι Hensch και Clark (1987) έδειξαν πως, όταν τα ιόντα των νατρίου και καλίου (Na<sup>+</sup> και K<sup>+</sup>) είναι παρόντα σε ένα γυαλί σε ποσοστό 3 % moles K<sub>2</sub>O και 12 % moles Na<sub>2</sub>O, τότε το γυαλί αυτό έχει τη διπλάσια αντοχή από ένα γυαλί ποσοστού Na<sub>2</sub>O 15 % moles.

### 3.1.1.4 Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυάλινου υλικού

Η προσθήκη δισθενών τροποποιητικών δικτύου έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά των μονοσθενών. Έτσι, η προσθήκη οξειδίων των αλκαλικών γαιών και ειδικά του ασβεστίου (CaO) αυξάνει τη σταθερότητα ενός γυαλιού [2].

Η αύξηση της σταθερότητας οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου, που ευνοεί τη δέσμευση των ελεύθερων οξυγόνων στο δίκτυο Si-O-Si. Θα ήταν αναμενόμενο ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος ασβεστίου (Ca<sup>2+</sup>) με δύο πρωτόνια (H<sup>+</sup>) θα είχε τα ίδια αποτελέσματα με αυτά της αντικατάστασης δύο ιόντων καλίου (K<sup>+</sup>) του δικτύου ενός γυαλιού, αλλά στη δεύτερη περίπτωση σχηματίζεται ένα περισσότερο πορώδες επιφανειακό στρώμα [33].

Η προσθήκη του οξειδίου του ασβεστίου δεν ήταν πάντα εσκεμμένη, αλλά η παρουσία του οφειλόταν σε προσμίξεις της άμμου [33]. Η επιθυμητή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου στη μάζα του γυαλιού μπορεί να φτάσει μέχρι 10 %. Μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα, όπως μείωση της σταθερότητας και τάση, για σχηματισμό κρούστας.

Τα γυαλιά, που έχουν ποσοστό CaO μεγαλύτερο ή μικρότερο από το επιθυμητό, παρουσιάζουν παχύτερα στρώματα ιοντοεναλλαγής. Όταν το πάχος των στρωμάτων αυτών είναι σχετικά μεγάλο, οι τάσεις, που δημιουργούνται, εξαναγκάζουν τα στρώματα να σπάσουν και να απολεπιστούν. Επίσης, τα γυαλιά, που περιέχουν μικρές ποσότητες CaO στη μάζα τους (λιγότερο από 5 % moles) έχουν την τάση να παρουσιάζουν εφίδρωση ή μικρορηγματώση. Γυαλιά, τέτοιου τύπου, που περιέχουν κάλιο στη μάζα τους, αντί για νάτριο, εμφανίζουν έντονη τάση, για διάβρωση.

Παρ' όλα αυτά, η επίδραση του CaO στη σταθερότητα του γυαλιού δεν είναι ακόμη γνωστή. Ο Cable έδειξε ότι τα γυαλιά, που περιέχουν 20 % CaO μπορεί να έχουν καλή σταθερότητα, αρκεί η περιεκτικότητα νατρίου (σόδας), να είναι μικρή (μικρότερη από 5 %).

### **3.1.1.5 Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυάλινου υλικού**

Η παρουσία τριοξειδίου του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ) ή πεντοξειδίου του φωσφόρου ( $P_2O_5$ ), στο γυαλί επιφέρει σημαντική αύξηση της αντοχής του. Τα πολυσθενή αυτά ιόντα έχουν τη δυνατότητα να ακινητοποιούν τα αλκαλικά ιόντα, έτσι ώστε αυτά να μη μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο δίκτυο του γυαλιού. Ένα ποσοστό  $Al_2O_3$  2 – 5 % moles έχει πολύ καλά αποτελέσματα.

Οι Das και Douglas (1967), έδειξαν ότι ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το τιτάνιο και το ζirkόνιο βελτιώνουν την αντοχή του γυαλιού [33].

### **3.1.1.6 Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση**

Τα χρωματιστά γυαλιά παράγονται με σκόπιμη προσθήκη μικρών ποσοτήτων μεταλλικών οξειδίων στη μάζα του γυαλιού ή μη εσκεμμένα από προσμίξεις άμμου. Σε μερικές περιπτώσεις, τα μέσα, που χρησιμοποιούνται, για να δώσουν την απαιτούμενη σταθερότητα στο γυαλί, προσδίδουν συγκεκριμένο χρωματιστό γυαλί.

Οι Paul και Voussefi (1978) έδειξαν ότι ο βαθμός οξειδωσης του σιδήρου στο γυαλί είναι δυνατό να επιδράσει στη σταθερότητα, οπότε και στο χρώμα του γυαλιού. Ένα πράσινο γυαλί, που περιέχει οξείδιο του σιδήρου ( $FeO$ ) μπορεί να γίνει πιο σταθερό με οξείδωση του  $FeO$  προς τριοξείδιο του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ), το οποίο παρέχει ένα κίτρινο γυαλί, του αλλάζει δηλαδή χρώμα.

Τα οξειδωμένα γυαλιά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην επίδραση των οξέων [33].

### **3.1.1.7 Τεχνική μορφοποίησης**

Οι φυσικές ιδιότητες ενός γυαλιού εξαρτώνται από τη θερμική του κατεργασία. Ο μη ελεγχόμενος σχηματισμός κρυστάλλων στη μάζα ενός γυαλιού κατά την τήξη του, δηλαδή την αφυάλωση, τη μορφοποίηση του ή τις δευτερεύουσες διαδικασίες, επιδρά στις οπτικές ιδιότητες, στη μηχανική αντοχή και μερικές φορές στη χημική σταθερότητα του γυαλιού [33].

Ένα άλλο φαινόμενο, που έχει άμεση επίδραση στη σταθερότητα του γυαλιού, είναι ο διαχωρισμός φάσης και οφείλεται στον τρόπο κατασκευής του γυαλιού.

Ακόμη, τη σταθερότητα του γυαλιού είναι δυνατό να επηρεάσουν προσμίξεις ή παγιδευμένες φυσαλίδες, που δημιουργούν ανομοιογένεια στη μάζα του γυαλιού [2].

### 3.1.2 Εξωγενείς παράγοντες φθοράς

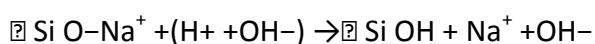
Οι εξωγενείς παράγοντες, που προκαλούν φθορά στο γυαλί διακρίνονται σε χημικούς, βιολογικούς και μηχανικούς και καταγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

#### 3.1.2.1 Χημικοί παράγοντες

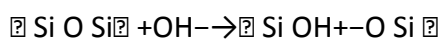
##### 3.1.2.1.1 Η επίδραση του νερού

Το νερό είναι ο σημαντικότερος παράγοντας φθοράς του γυαλιού. Αρχικά, η διάβρωση του γυαλιού από το νερό θεωρήθηκε σαν μια απλή ιοντοεναλλαγή μεταξύ αλκαλίων του γυαλιού και πρωτονίων ( $H^+$ ) του νερού. Ο Newton (1985) εξέτασε το ενδεχόμενο της τροποποίησης της θεωρίας της απλής ανταλλαγής μεταξύ μονοσθενών ιόντων και την αντικατάστασή της, με αυτή της εσωτερικής διάλυσης μορίων νερού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων, με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, έτσι ώστε να παράγονται ιόντα υδροξυλίων, τα οποία απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία. Τα προηγούμενα μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

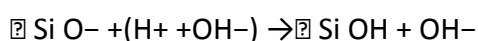
Αρχικά, η αλληλεπίδραση του υδατικού μέσου, με τη γυάλινη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από διάφορα στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την ανταλλαγή των αλκαλικών ιόντων από την επιφάνεια του γυαλιού ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) με ιόντα  $H^+$  από το νερό σύμφωνα με την εξίσωση:



Ταυτόχρονα, τα μόρια του νερού απορροφούν το διοξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ελαφρύ πρήξιμο, που οφείλεται στην αύξηση του διαρθρωτικού όγκου. Το δεύτερο στάδιο είναι η επίθεση των ιόντων υδροξυλίου ( $OH^-$ )

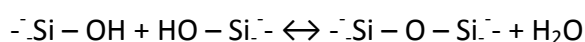


Οι  $Si-O - Si$  δεσμοί σπάνε και δημιουργούνται ομάδες σιλανόλης ( $\text{Si-OH}$ ) και μη γεφυρωμένες ομάδες οξυγόνου ( $\text{Si-O}^-$ ). Αυτό συνεπάγεται σταδιακή καταστροφή του δικτύου του γυαλιού, η οποία αρχίζει στις επιφανειακές μικρές ατέλειες και τελικά οδηγεί σε λάκκους και κρατήρες. Σε μια δεύτερη φάση ( $\text{Si O}^-$ ) ομάδες μπορεί να αντιδράσουν με άλλα μόρια του νερού σύμφωνα με την εξίσωση:





Γενικά, η διείσδυση πρωτονίων ( $H^+$ ) στο υλικό του γυαλιού είναι σχετικά απίθανη, διότι η ενέργεια ενυδάτωσης των  $H^+$  σε  $H_3O^+$  είναι πολύ μεγάλη, κατά απόλυτη τιμή και αρνητική (περίπου  $-367 \text{ Kcal/mol}$ ). Από μελέτες, που έγιναν με υπέρυθρη φασματοσκοπία, από τον Scholze (1975), διαπιστώθηκε η ύπαρξη μορίων νερού μέσα στη στοιβάδα διάχυσης και η αναλογία των εισερχόμενων πρωτονίων προς τα μόρια του νερού βρέθηκε να αλλάζει, με τη θερμοκρασία και τη φύση του ιόντος του αλκαλίου, ενώ είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα αλκαλίου στο γυαλί. Έτσι δεν διαπιστώθηκε καθαρά αν τα μόρια του νερού, που βρέθηκαν στη στοιβάδα διάχυσης προήλθαν από το διάλυμα σαν  $H_2O$  ή  $H_3O^+$  ή σχηματίστηκαν επί τόπου μέσα στη στοιβάδα διάχυσης από την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή, που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αντίδραση συμπύκνωσης του νερού, έχει διαπιστωθεί ότι συμβαίνει σε ενυδατωμένη επιφάνεια πυριτίου και μετατρέπει το διαλυτό πυριτικό οξύ σε αδιάλυτο διοξείδιο του πυριτίου [2].

Από μελέτες, που έγιναν από τους Douglas και Isard (1949) σε εμπορικό πυριτικό γυαλί με περιεκτικότητες σε  $\text{SiO}_2$  69,9 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,6 %,  $\text{CaO}$  5,4 %,  $\text{MgO}$  3,6 % και  $\text{NaO}$  16,8 % διαπιστώθηκε ότι το ποσό του νατρίου, που απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του γυαλιού, από τη δράση απεσταγμένου νερού, είναι ανάλογο προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Από τις παρατηρήσεις αυτές διαπιστώθηκε επίσης ότι, για τη διαδικασία αυτή καθοριστικό ρόλο παίζουν η διάχυση του διαβρωτικού διαλύματος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γυαλιού.

Επίσης, διαπιστώθηκε ότι κάτω από τη θερμοκρασία, που το γυαλί γίνεται εύπλαστο, τα άτομα στο πυριτικό υλικό είναι σε σταθερές θέσεις και τα άτομα του νατρίου μπορούν να μετακινηθούν από τις θέσεις τους σε γειτονικές αν αποκτήσουν μια ορισμένη ενέργεια.

Τέλος, η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το γυαλί μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις μετακινήσεις των ιόντων του νατρίου. Κατά τη διάρκεια της διάχυσης των ιόντων του νατρίου προς την επιφάνεια του γυαλιού πρέπει να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού με την αντίθετη διάχυση άλλων ιόντων, το οποίο σημαίνει ότι σχηματίζεται μια διπλή στοιβάδα ιόντων στην επιφάνεια, που παρεμποδίζει τη συνεχιζόμενη απομάκρυνση των ιόντων του νατρίου. Το ποσό του νατρίου, που θα μπορούσε να απομακρυνθεί, πριν αυτή η διπλή στοιβάδα σταματήσει τη διαδικασία, βρέθηκε να είναι συνήθως εκατό φορές μικρότερο από το ποσό του νατρίου, που πραγματικά έχει απομακρυνθεί [2].

Ο Halvas (1963, 1967) ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο, για την ταυτόχρονη απομάκρυνση νατρίου και πυριτίου. Τα συμπεράσματα, που προέκυψαν σχετικά με τη διάβρωση του γυαλιού σε υδατικό διάλυμα δείχνουν ότι συνυπάρχουν δύο διαδικασίες:

- 1 Ανταλλαγή των κατιόντων του γυαλιού από ιόντα οξωνίων ( $H_3O^+$ ) του υδατικού διαλύματος, με διάχυση, που γίνεται μέσα από την ήδη σχηματισμένη στοιβάδα διάχυσης.
- 2 Διάλυση της στοιβάδας διάχυσης ελεγχόμενη από την επιφανειακή τάση που επικρατεί. Η διαδικασία αυτή ελαττώνει το πάχος της στοιβάδας διάχυσης και επομένως, αυξάνει την επίδραση της διαβρωτικής διαδικασίας 1.

Ο Newton (1985) αναφέρει ότι επειδή τα προϊόντα είναι μικρότερα σε όγκο από τα ιόντα των αλκαλίων (σύμφωνα με τη θεωρία της απλής ιοντοεναλλαγής), η αντικατάσταση των ιόντων νατρίου ( $Na^+$ ) και καλίου ( $K^+$ ), από ιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) έχει σαν αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της επιφάνειας του γυαλιού και σε περιπτώσεις αφύγρανσης του γυαλιού, το φαινόμενο ενισχύεται.

Επίσης, αποδείχτηκε, ότι στα πυριτικά γυαλιά η έκπλυση του αλκαλίου και του διοξειδίου του πυριτίου συμβαίνει ταυτόχρονα. Παρ' όλα αυτά η έκπλυση του αλκαλίου γίνεται ευκολότερα από ότι η έκπλυση του διοξειδίου του πυριτίου, οπότε και σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα, το οποίο αναφέρεται σαν στρώμα εκπλυμένο από αλκάλια (alkali deficient), εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του πυριτίου (silica rich film), ενυδατωμένο γυαλί (hydrated glass), υδρογονωμένο γυαλί (hydrogen glass) και εκπλυμένο στρώμα (leached layer) [33].

Ο σχηματισμός του ενυδατωμένου αυτού στρώματος, συνήθως επιβραδύνει το ρυθμό έκπλυσης των αλκαλίων εκείνων, που πρέπει να διαχυθούν μέσα από το στρώμα αυτό πριν περάσουν στο διάλυμα.

Το πάχος του ενυδατωμένου στρώματος και η συνοχή του εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού. Για γυαλιά ίδιας σύστασης, το πάχος εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως χρόνος, θερμοκρασία και pH διαβρωτικού διαλύματος.

Οι παράγοντες, που επηρεάζουν τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό είναι οι ακόλουθοι:

1. Το βάρος των κόκκων του γυαλιού, που χρησιμοποιείται και η γυάλινη επιφάνεια, που έχει εκτεθεί.
2. Η αναλογία του βάρους του γυαλιού προς το διαβρωτικό περιβάλλον
3. Η φύση του διαβρωτικού διαλύματος και η συχνότητα αντικατάστασής του
4. Η θερμοκρασία της διαδικασίας διάβρωσης

Ακολουθεί η επί μέρους εξέταση των διαφόρων παραγόντων, κατά σειρά σπουδαιότητας:

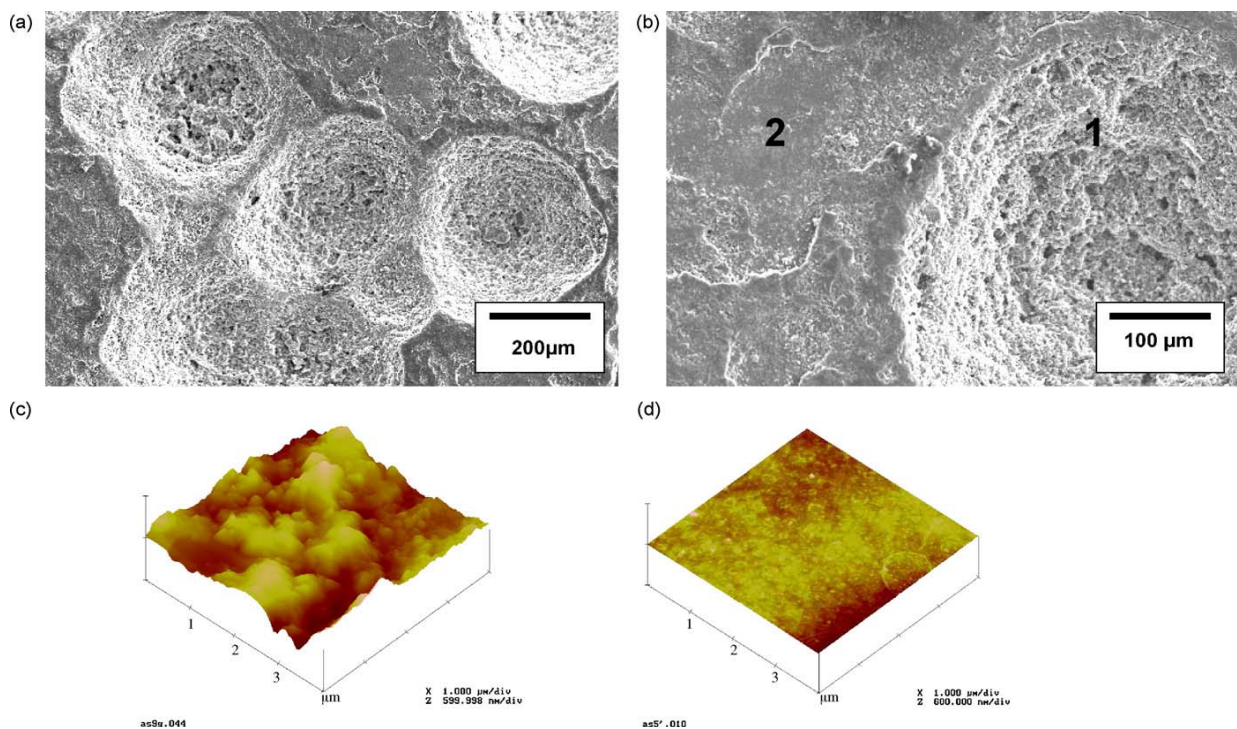
#### **A. Επίδραση του pH του διαλύματος**

Κατά την επίδραση του νερού πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια συμβαίνουν αλλαγές στην επιφάνεια του γυαλιού, όπως ακριβώς και στο νερό, το οποίο μετατρέπεται σε ελαφρά όξινο ή αλκαλικό διάλυμα, κάτι που εξαρτάται από τα αλκάλια και από το διοξείδιο του πυριτίου, που εκπλένεται από το γυαλί και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το pH του

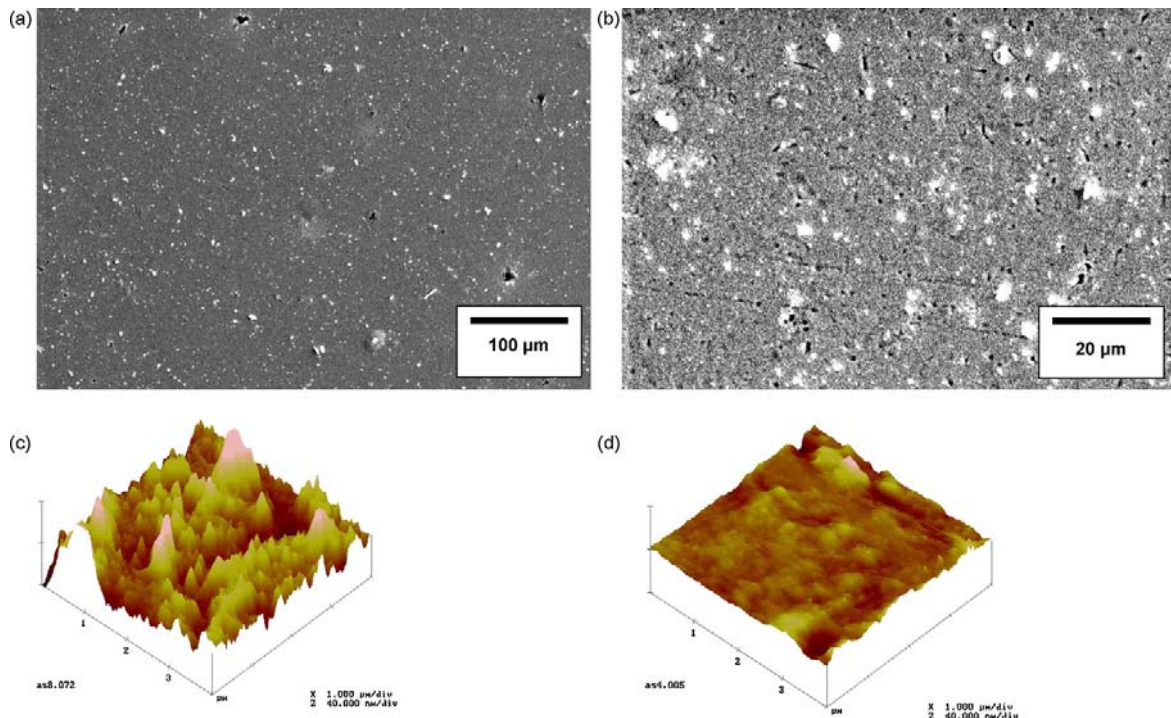
διαλύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλκαλίων, καθώς επίσης και από την αναλογία οξειδίων των αλκαλίων προς το διοξείδιο του πυριτίου. Οι δύο αυτοί παράγοντες αλλάζουν με το πέρασμα του χρόνου και επομένως αλλάζει και το pH του διαλύματος [2].

Το pH του περιβάλλοντος χώρου, με τον οποίο το γυαλί έρχεται σε επαφή είναι πολύ σημαντικό, για να κατανοήσουμε πώς το γυαλί επηρεάζεται, από τα περιβαλλοντικά φαινόμενα. Σε όξινο περιβάλλον ( $pH < 7$  ή  $9$ , ανάλογα με τη σύνθεση του γυαλιού), ο μηχανισμός έκπλυσης πραγματοποιείται. Αυτό σημαίνει, ότι τα κινητά κατιόντα (mobile cations) (κυρίως αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), που υπάρχουν στο γυαλί κινούνται από τη μήτρα του υλικού προς την επιφάνεια και τα ιόντα  $H^+$  εισάγονται στο γυαλί. Στη συνέχεια, ένα λεπτό, εύθραυστο και ενυδατωμένο στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια του γυαλιού. Όσο παχύτερη είναι η στρώση του στρώματος, τόσο περισσότερο προστατεύεται το υλικό από περαιτέρω έκπλυση [34].

Όταν το pH αυξάνονται και παίρνει τιμές μεγαλύτερες του  $7$  ( $pH > 7$ ), τότε το περιβάλλον είναι αλκαλικό και οι μηχανισμοί αλλάζουν, στρέφονται προς δομική διάλυση. Σε αυτή την περίπτωση, η δομή γυαλιού επηρεάζεται έντονα και απομακρύνονται κομμάτια του δικτύου του γυαλιού. Η δημιουργία των κρατήρων και τα κοιλώματα των διαφόρων μεγεθών, το βάθος και ο βαθμός διασύνδεσης παρατηρούνται συνήθως μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων [34].



**Εικόνα 3.4 (a) και (b) εικόνες SEM από ιστορικό γυαλί (μεσαιωνικού τύπου) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, (c) εικόνα AFM από ιστορικό γυαλί, (d) εικόνα AFM γυαλιού [34].**

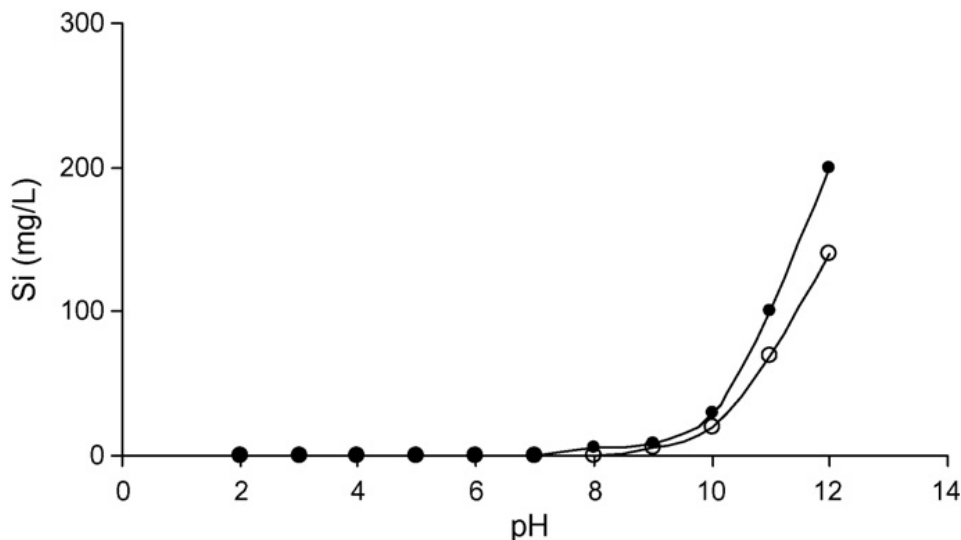


**Εικόνα 3.5 (a) και (b) Εικόνες SEM από ιστορικό γυαλί (μοντέρνου τύπου) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, (c) εικόνα AFM από ιστορικό γυαλί , (d) εικόνα AFM από γυαλί [34].**

Παρά το γεγονός ότι όλοι οι τύποι των γυαλιών επηρεάζονται από το pH, το μέγεθος της μεταβολής κάθε τύπου διαφέρει. Στα πιο ανθεκτικά γυαλιά, η προσβολή είναι πιο αργή και τα προϊόντα, που παράγονται κατά τη διάρκεια της, συσσωρεύονται, για περισσότερο χρόνο στην επιφάνεια του γυαλιού. Στα λιγότερο ανθεκτικά γυαλιά η προσβολή είναι γρήγορη και δημιουργούνται παχιά στρώματα, που αποσπώνται σιγά – σιγά από την επιφάνεια του γυαλιού, αφήνοντάς το απροστάτευτο. Μόλις εκτεθεί σε υδατικό περιβάλλον, το γυαλί προσβάλλεται γρήγορα και πάλι και όλη η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι, το γυαλί σταδιακά "διαλύεται". Όταν ο αριθμός των κύκλων είναι αρκετά υψηλός, ο ρυθμός προσβολής μπορεί να μειωθεί, λόγω του σχηματισμού ενός παχιού στρώματος, εμποτισμένου με άλατα, το οποίο θα καθυστερήσει τη διάχυση του νερού δημιουργώντας έτσι μια σταθερή κατάσταση [35].

Στην παρακάτω εικόνα παρατηρείται, ότι η διάλυση του διοξειδίου του πυριτίου αυξάνεται εκθετικά, όταν το γυαλί βρίσκεται σε περιβάλλον με  $\text{pH} > 7$  [35].





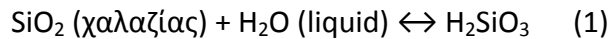
**Εικόνα 3.6** Επίδραση του pH στη διάλυση διοξειδίου του πυριτίου από: καθαρό γυαλί (μαύρη κουκίδα) και πορτοκαλί γυαλί (amber glass ampoules) (λευκή κουκίδα), κατά τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης, για αποστείρωση (121 ° C, για 30 min) σε υδατικά διαλύματα [35].

Η επίδραση του pH στο γυαλί γίνεται πιο περίπλοκη, αν υποθέσουμε ότι υπάρχουν δύο τύποι συστημάτων, τα ανοικτά και τα κλειστά συστήματα. Η διάλυση σε κλειστό σύστημα συνεχίζεται, μέχρι το διάλυμα να φτάσει σε σημείο κορεσμού. Στην περίπτωση αυτή, κατά την προσβολή της επιφάνειας του γυαλιού, η κατανάλωση των ιόντων υδρογόνου οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της τιμής του pH, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό της διάλυσης. Επιπλέον, ο ρυθμός διάλυσης μειώνεται από τη δημιουργία στρωμάτων, τα οποία γίνονται πυκνότερα, καθώς το φαινόμενο συνεχίζεται. Από την άλλη πλευρά, κατά τη μελέτη ανοικτών συστημάτων, όπου το pH είναι ρυθμισμένο, για να διατηρήσει μια σταθερή τιμή, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ποσοστό της διάλυσης είναι πιο σταθερό.

Έχει αναφερθεί, ότι η προσθήκη  $\text{CaCl}_2$  σε διάλυμα  $\text{NaOH}$  μειώνει δραστικά την προσβολή του γυαλιού, δημιουργώντας ένα αδιάλυτο  $\text{Ca-Si}$ -στρώμα. Αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος οδηγεί σε αυξημένη εναπόθεση του ασβεστίου στην επιφάνεια της γυάλινης επιφάνειας, που είναι κατασκευασμένη από καθαρό  $\text{SiO}_2$ . Η προσθήκη καθαρού  $\text{CaCl}_2$  δεν προκαλεί εναπόθεση ασβεστίου στην επιφάνεια του γυαλιού. Επίσης, επιβεβαιώθηκε η ανασταλτική επίδραση του ασβεστίου στα αλκαλικά διαλύματα. Και άλλα μεταλλικά ιόντα εμφανίζουν ανασταλτικές δράσεις στη διάβρωση του γυαλιού [35].

Η μικρή διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου στο νερό είναι και ένας από τους κύριους παράγοντες της διάβρωσης του γυαλιού. Σε κανονικές θερμοκρασίες η διαλυτότητα, για τον χαλαζία είναι της τάξης των 6 ppm, αλλά παράλληλα, η πολύ αργή ενυδάτωσή του δημιουργεί μια μεγάλη ανθεκτικότητα στην επίδραση του νερού [2].

-Για την αντίδραση:



δίνεται  $K = 6,33 \cdot 10^{-6}$  στους  $25^\circ\text{C}$

-Για την αντίδραση:



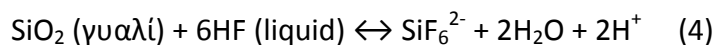
δίνεται  $K = 10^{-10}$  στους  $25^\circ\text{C}$

-Για την αντίδραση:



δίνεται  $K = 1,01 \cdot 10^{-22}$  στους  $25^\circ\text{C}$

-Για την αντίδραση:



δίνεται  $K = 1,19 \cdot 10^8$  στους  $25^\circ\text{C}$

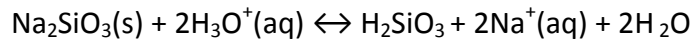
Από τις σταθερές των προηγούμενων αντιδράσεων διαπιστώνουμε ότι η δημιουργία υψηλού pH ευνοεί τις ισορροπίες προς τα δεξιά, ειδικότερα για τις αντιδράσεις (2) και (3).

Ο σχηματισμός πυριτικών ή φθοριοπυριτικών ιόντων, επομένως, εξαρτάται αρκετά από το pH και ειδικά, για τα  $\text{H}_2\text{SiO}_3^-$  η μεγαλύτερη δραστηριότητα βρίσκεται γύρω στο pH = 10 και πάνω. Τα φθοριοπυριτικά ιόντα σχηματίζονται από την παρουσία υδροφθορικού οξέος (HF) ή ιόντων φθορίου ( $\text{F}^-$ ) και η σταθερά ισορροπίας είναι τόσο μεγάλη (περίπου  $K = 1,19 \cdot 10^8$ ), ώστε η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ποσοτική.

Η έκπλυση του διοξειδίου του πυριτίου από το γυαλί στο διάλυμα είναι πολύ μικρή και συνεχής, για τιμές pH < 9, ενώ αυξάνει με περαιτέρω αύξηση του pH. Όταν το pH του διαλύματος πλησιάζει την τιμή 9, τότε το πλέγμα του διοξειδίου του πυριτίου του γυαλιού καταρρέει, καθώς σπάζουν οι δεσμοί, που το συγκρατούν. Ειδικότερα, η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζει διαφορές σε τρεις περιοχές του pH. Στην πρώτη ζώνη, με pH < 10, η διαλυτότητα φθάνει περίπου τα  $6,31 \cdot 10^{-6}$  moles/lit, με το σχηματισμό και την παρουσία του ορθοπυριτικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Στη δεύτερη ζώνη, με pH μεταξύ 10 – 12, παρουσιάζεται σχετικά μεγάλη διαλυτότητα, που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των  $\text{HSiO}_3^-$ . Στην Τρίτη ζώνη με pH > 12 παρουσιάζεται μεγαλύτερη διαλυτότητα, που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

Η έκπλυση αλκαλίου, για τιμές pH μικρότερες του 9, βρέθηκε ότι είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το pH του διαλύματος. Για τιμές μεγαλύτερες του 9, ο ρυθμός επιβραδύνεται με την αύξηση του pH. Οι Scholze και Corbach (1971) έδειξαν ότι σε αλκαλικές συνθήκες, στην επιφάνεια ενός γυαλιού, σχηματίζεται ένα πορώδες στρώμα, το μέγεθος των πόρων του οποίου είναι ανάλογο με την ακτίνα των ιόντων των αλκαλίων, που εμπλέκονται.

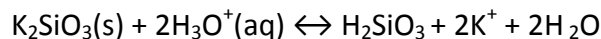
Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών, που περιέχουν νάτριο ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), η αντίδραση είναι:



και η  $K = 2,75 \cdot 10^{21}$

Από την τιμή της  $K$  της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ειδικότερα τα γυαλιά, που περιέχουν νάτριο διαβρώνονται, για όλες τις τιμές του pH, με σημαντική όμως πτώση της τάσης, για διάβρωση, για τις τιμές στο pH μεγαλύτερες από 9.

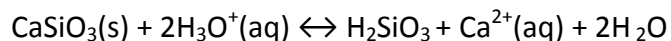
Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών με κάλιο ( $\text{K}_2\text{O}$ ), η αντίδραση είναι:



και η  $K = 3,96 \cdot 10^{30}$

Από την τιμή της  $K$  της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ειδικότερα τα γυαλιά, που περιέχουν κάλιο διαβρώνονται, για όλες τις τιμές του pH.

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στη διάβρωση γυαλιών με ασβέστιο ( $\text{CaO}$ ), η αντίδραση είναι:



και η  $K = 1,99 \cdot 10^{12}$

Από την τιμή της  $K$  της ισορροπίας η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH.

Ειδικότερα τα γυαλιά, που περιέχουν ασβέστιο παρουσιάζουν ανθεκτικότητα, για τιμές του pH μεγαλύτερες του 10.

Τα γυαλιά, που περιέχουν ψευδάργυρο ( $\text{ZnO}$ ) είναι επιδεκτικά σε ισχυρή διάβρωση, για τιμές στο pH του διαλύματος μικρότερες από 13 και σημαντική ανθεκτικότητα σε υψηλότερες τιμές στο pH.

Ειδικότερα, για  $\text{pH} < 5,5$  παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του  $\text{ZnO}$  με το σχηματισμό και την παρουσία των  $\text{Zn}^{2+}$ . Στη συνέχεια και στην αλκαλική περιοχή ( $\text{pH} > 13$ )



παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του ZnO με το σχηματισμό και την παρουσία των  $\text{HZnO}_2^-$  και  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .

Τα γυαλιά, που περιέχουν μόλυβδο (PbO) παρουσιάζουν αυξημένη ανθεκτικότητα σε αλκαλικές τιμές του pH, όπου σχηματίζεται  $\text{HPbO}_2$ , ενώ η δραστική μορφή  $\text{HPbO}_2^-$  εμφανίζεται σε  $\text{pH} > 14,5$ . Αντίθετα, η ανθεκτικότητα είναι μειωμένη σε όξινες τιμές ( $\text{pH} < 6,8$ ), όπου σχηματίζεται  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{PbOH}^+$ . Σύμφωνα με τον El-Shamy (1947) τα γυαλιά, που περιέχουν μόλυβδο παρουσιάζουν μεγάλη τάση απομάκρυνσης του από το γυαλί, όταν το περιεχόμενο PbO αυξάνεται από 35 μέχρι 40 % moles, ενώ η τάση είναι σχετικά χαμηλή, για περιεκτικότητες μικρότερες από 34 % moles.

Τα γυαλιά, που περιέχουν αργίλιο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) παρουσιάζουν σημαντική τάση, για διάβρωση, για  $\text{pH} < 3,2$ , με το σχηματισμό και την παρουσία των  $\text{Al}^{3+}$ . Στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται τα  $\text{AlO}_2^-$  και η τάση, για διάβρωση ελαττώνεται και γίνεται ελάχιστη, για τιμές pH μεγαλύτερες από 14.

Πειράματα των Tarnopol και Junge (1946) έδειξαν ότι η προσβολή, που δέχεται ένα γυαλί από ανόργανα οξέα είναι 5  $\mu\text{m}$  το χρόνο (1,5 mm τον αιώνα), ενώ το 5 % κ.ό. διάλυμα NaOH προκαλεί διάβρωση του 150  $\mu\text{m}$  το χρόνο (15 mm τον αιώνα) [2].

#### **Β. Επίδραση της περιοχής του γυαλιού που δέχεται προσβολή**

Τα ποσά των διαφόρων συστατικών ενός γυαλιού, που εκπλένονται είναι ανάλογα με την περιοχή του γυαλιού, που εκτίθεται στη διάβρωση, όπως μελετήθηκε πειραματικά από τους El-Shamy και Douglas (1972).

#### **Γ. Επίδραση του λόγου της περιοχής της επιφάνειας που δέχεται προσβολή προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος (SA/V)**

Έχει αποδειχτεί ότι η ποσότητα του υλικού, που εκπλένεται από τα πυριτικά γυαλιά είναι ανάλογη με το λόγο της επιφάνειας του γυαλιού προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος [2].

#### **Δ. Επίδραση της θερμοκρασίας**

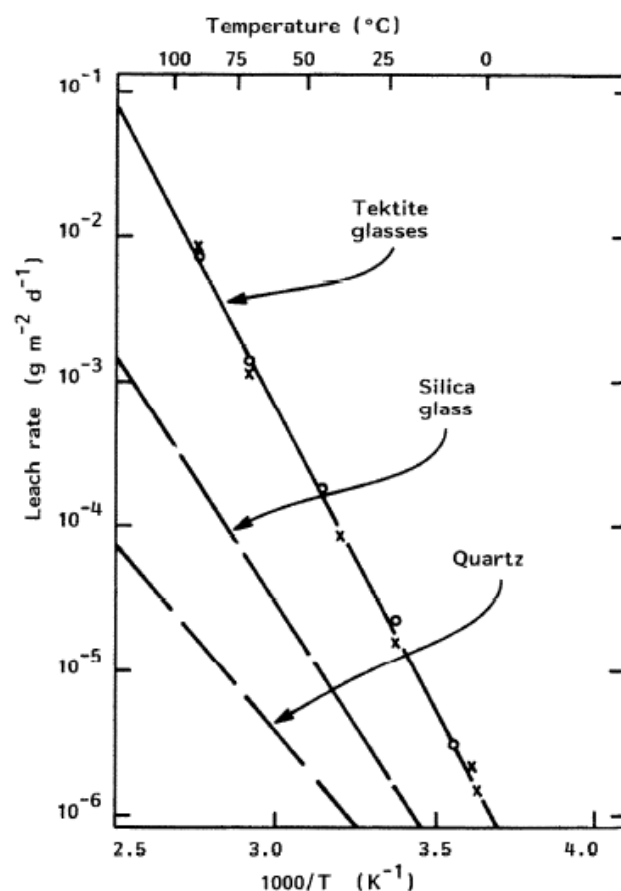
Η κύρια ανησυχία, όταν τα κεραμικά και τα γυαλιά εκτίθενται σε ακραίες θερμοκρασίες, ή καλύτερα θερμικά σοκ ή θερμικούς κύκλους, είναι η αντοχή τους σε αυτά. Υπάρχουν διάφορες θερμοκρασίες, στις οποίες όταν βρίσκονται εκτεθειμένα τα γυαλιά μπορεί να επηρεαστούν οι ιδιότητες και η δομή τους. Μιλώντας για θερμικό σοκ, γνωρίζουμε ότι προκαλείται από παροδική θερμική καταπόνηση, που δημιουργείται κατά την απότομη αλλαγή θερμοκρασίας. Έχουν προταθεί πολλά αναλυτικά μοντέλα, για την πρόβλεψη της κρίσιμης μεταβολή της θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ) και την απομένουσα αντοχή του υλικού, μετά από αυτό, με χρήση μηχανικών προσεγγίσεων.

Σύμφωνα με τον W. White, το ποσοστό διάλυσης υπακούει το νόμο του Arrhenius, που παρουσιάζεται παρακάτω [32]:

$$\text{Rate} = A_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Η απώλεια των ιόντων από την γυάλινη μήτρα αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας [39]. Η ποσότητα του αλκαλίου, που εκπλένεται σε ορισμένη χρονική περίοδο, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περίπου διπλασιάζεται σε κάθε 8-15 °C, ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού και το είδος του αλκαλίου.

Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  διαφέρει μεταξύ των διαφόρων τύπων των αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάχυση χρειάζεται πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, ώστε να πραγματοποιηθούν, οι αντιδράσεις (συνήθως της τάξης των 80KJ/mol). Στο σχήμα απεικονίζει το ποσοστό απώλειας πυριτίου από κρυσταλλικό χαλαζία, γυαλί πυριτίου και tektite γυαλιά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [32].



Εικόνα 3.7 Ποσοστό απώλειας πυριτίου από κρυσταλλικό χαλαζία, γυαλί πυριτίου, και από tektite γυαλιά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

### Ε. Επίδραση της συχνότητας αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος

Οι El-Shamy και Douglas (1972) μελέτησαν την επίδραση της αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος και βρήκαν μια σημαντική αύξηση της έκπλυσης του SiO<sub>2</sub>, καθώς ο αριθμός των αντικαταστάσεων του διαλύματος μειώνεται. Βρήκαν επίσης, ότι η έκπλυση του αλκαλίου δεν παρουσιάζει καθορισμένη συμπεριφορά.

## **ΣΤ. Επίδραση των συμπλόκων**

Οι Paul και Voussefi (1978) μελέτησαν το αποτέλεσμα της επίδρασης του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (E.D.T.A.), της αιθυλικής αλκοόλης και της ζάχαρης, σε γυαλιά αντίστοιχης σύστασης: καλίου-μολύβδου-πυριτίου, νατρίου-πυριτίου και νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου σε διαλύματα διαφόρων τιμών του pH.

Η παρουσία E.D.T.A. στο διαβρωτικό διάλυμα ευνοεί τη γρήγορη έκπλυση μολύβδου από το γυαλί, με τη συνεχιζόμενη αύξηση της έκπλυσης καλίου.

Η αιθυλική αλκοόλη ευνοεί τη γρήγορη έκπλυση του μολύβδου σε μικρά χρονικά διαστήματα, εξαιτίας του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων του ολύβδου και της αιθυλικής αλκοόλης. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα, περισσότερο από 2 ώρες 50 °C, σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα δυσδιάλυτου αιθυλο-πυριτικού άλατος, το οποίο μειώνει δραστικά την έκπλυση του μολύβδου από το γυαλί.

Η ζάχαρη επιταχύνει, σχεδόν διπλασιάζει, την έκπλυση του ασβεστίου (Ca) από το γυαλί σύστασης σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Η αύξηση της έκπλυσης της σόδας και του SiO<sub>2</sub> είναι συγκριτικά μικρή [33].

## Μορφές επίδρασης του νερού

### **Υγρασία**

Η επίδραση του νερού στο γυαλί γίνεται είτε μέσω της υγρής φάσης είτε μέσω της αέριας (υγρασία). Όταν το νερό βρίσκεται σε αέρια φάση, ένας σημαντικός αριθμός μορίων απορροφούνται από την επιφάνεια του γυαλιού, ανάλογα με την τιμή της σχετικής υγρασίας. Έχει αποδειχτεί, με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ότι η απορρόφηση αυτή αυξάνει με τις αντίστοιχες αυξήσεις του χρόνου και της τιμής της σχετικής υγρασίας. Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει σε υγιή, αλλά και σε διαβρωμένα γυαλιά, την οποίων η επιφάνεια έχει πλέον τη μορφή άμορφου SiO<sub>2</sub> (silica gel).

Γενικά, τα γυαλιά μπορεί να είναι ενυδατωμένα και ανακρυσταλλώνονται, όταν έρχονται σε άμεση επαφή με το νερό. Εύκολα εκχυλίσματα και κινητά στοιχεία από το γυαλί, συνήθως αλκάλια και αλκαλικά γαίες, ενσωματώνονται επάνω στην ενυδατωμένη επιφάνεια και σχηματίζουν ένα στρώμα. Τα επίπεδα σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος βρέθηκαν να έχουν μια πιο δραματική επίδραση στο ρυθμό ενυδάτωσης, από ό,τι τα επίπεδα των εκπομπών SO<sub>2</sub> ή NO. Το πάχος (s) του τροποποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού είναι ανάλογο προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου έκθεσης (t<sup>''</sup>) και του ρυθμού ενυδάτωσης (k), δηλαδή  $s = kt$ . Ως εκ τούτου, ο χρόνος που απαιτείται για την ενυδάτωση του γυαλιού σε ένα δεδομένο βάθος είναι αντιστρόφως ανάλογος με το ρυθμό ενυδάτωσης. Επομένως, η αύξηση της υγρασία μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο χρόνο που απαιτείται, για την ενυδάτωση μιας γυάλινης επιφάνειας, σε ένα συγκεκριμένο βάθος. Αν ο ρυθμός ενυδάτωσης αυξάνει κατά ένα συντελεστή 10, ο χρόνος που απαιτείται για να διασπαστεί σε ένα συγκεκριμένο βάθος μια γυάλινη επιφάνεια, μειώνεται κατά ένα παράγοντα της τάξης του 100.

Ο συνδυασμός του νερού και της θερμοκρασίας οδηγεί στη δημιουργία ατμών, οι οποίοι ενισχύουν την ανακρυστάλλωση στην επιφάνεια του γυαλιού, με το σχηματισμό πολλών μικρών κρυστάλλων.

Η επίδραση της υγρασίας, με τιμή σχετικής υγρασίας 100 %, έχει το ίδιο αποτέλεσμα σχηματισμού ενυδατωμένου επιφανειακού στρώματος, που παρατηρείται κατά τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό. Παρ' όλα αυτά μια τιμή σχετικής υγρασίας 85 % δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα [2].

Οι Walters και Adams (1975) μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών τιμών σχετικής υγρασίας σε γυαλιά διαφορετικής σύστασης. Η σχετική υγρασία κυμαίνεται στις τιμές 30 %, 50 %, 75 %, 90 % και 98 % RH. Σε όλες τις περιπτώσεις το μέγιστο της διάβρωσης τους το παρουσίασαν πάνω από την τιμή του 50 % RH.

Ο Adlerborn (1971) παρουσίασε μια συστηματική μελέτη της διάβρωσης του γυαλιού, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.). Χρησιμοποίησε γυαλιά διαφόρων συστάσεων, σε ξηρές και υγρές συνθήκες. Κατά τη μελέτη του, τα γυαλιά ήταν αφυγρασμένα. Έδειξε ότι, οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας δημιουργούν κέντρα διάβρωσης στο γυαλί και ευνοούν τη συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού ή την ανάπτυξη της διαβρωτικής ικανότητας των ουσιών αυτών ή ευνοούν και τα δύο μαζί [33].

### **Συμπύκνωση**

Στη συμπύκνωση διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη, ο βαθμός συμπύκνωσης επιτρέπει την απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του γυαλιού, ενώ στη δεύτερη, τα προϊόντα διάβρωσης μένουν στην επιφάνεια του γυαλιού [33].

Οι Newton και Battembourg (1976) έδειξαν ότι η συμπύκνωση της πρώτης μορφής είναι λιγότερο καταστροφική από την έκθεση σε συνθήκες 100 % σχετικής υγρασίας και ότι η τοποθέτηση ενός γυαλιού σε συνθήκες υγρασίας είναι λιγότερο καταστροφική από τη συνεχιζόμενη κυκλική συμπύκνωση σε χρονικό διάστημα 2 μηνών.

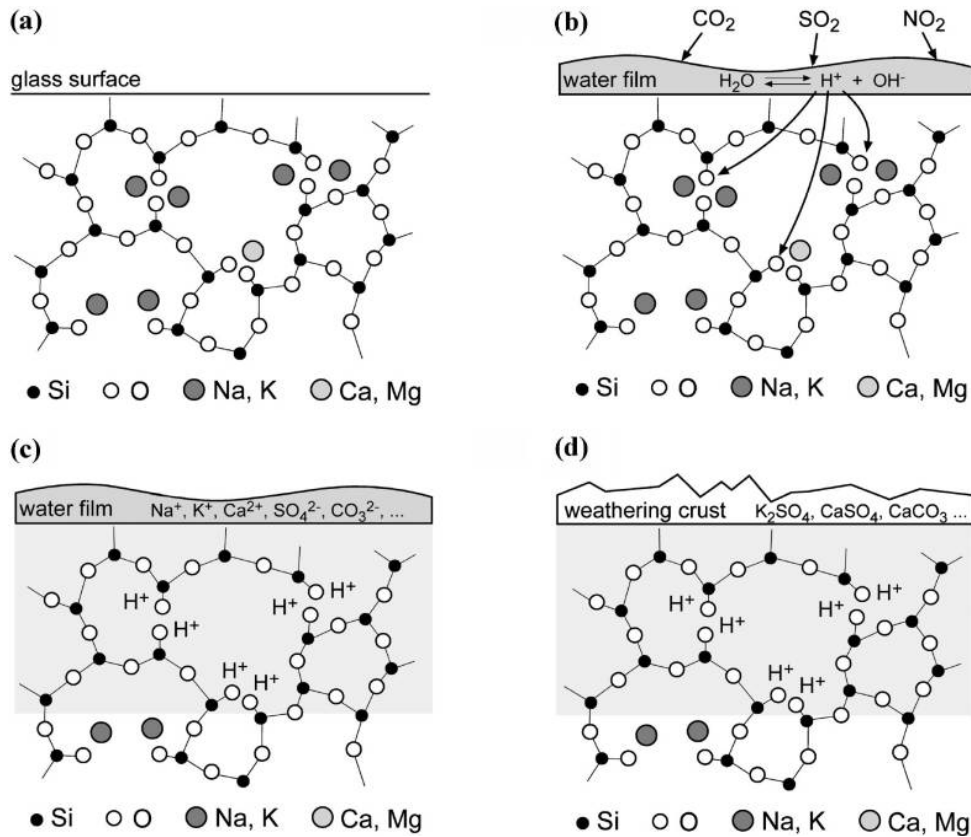
Η συμπύκνωση της δεύτερης μορφής, είναι δυνατόν να επιτρέψει τον τοπικό σχηματισμό διαλυμάτων υψηλών τιμών pH, τα οποία μπορούν να ευνοήσουν τη διάβρωση του γυαλιού στις συγκεκριμένες περιοχές [33].

### **Z. Ατμοσφαιρικοί ρύποι**

Μελέτες δείχνουν ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος με 5 ppm SO<sub>2</sub> ή 1 ppm NO, δεν αυξάνει το ρυθμό, με τον οποίο διαβρώνεται το γυαλί, σε σύγκριση με το γυαλί που εκτίθενται στην ίδια θερμοκρασία και υγρασία σε αέρα εργαστηρίου. Δεν υπήρξε καμία ένδειξη ότι οι δύο ρύποι αλληλεπιδρούν, για να δώσουν μια συνεργατική επίδραση. Το ποσοστό ενυδάτωσης βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση του SO (για συγκεντρώσεις μέχρι τη συγκέντρωση κορεσμού του SO περίπου 3 ppm), του οποίου ο ρυθμός ενυδάτωσης παρέμεινε σταθερός, για περίπου τρεις φορές περισσότερο από ότι σε καθαρό αέρα. Το

προφίλ συγκέντρωσης υδρογόνου σε δείγματα, που εκτίθενται σε μολυσμένο περιβάλλον δεν διαφέρουν αισθητά από το προφίλ, που μετρήθηκε σε δείγματα εκτίθενται σε καθαρό υγρό αέρα ή σε νερό. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα και σε σύνθετα γυαλιά. Σε γυαλιά, που δεν υπόκεινται σε ρηγματώσεις, η έκπλυση των αλκαλικών ιόντων από την επιφάνεια του γυαλιού έχει σαν αποτέλεσμα η περιοχή, που το γυαλί είναι απεμπλουτισμένο να συμπεριφέρεται ως εμπόδιο διάχυσης. Ωστόσο, η πυρόλυση παρέχει πρόσβαση σε μια νέα επιφάνεια(πλούσια σε αλκαλικά ιόντα) στην οποία η διαδικασία μπορεί να αρχίσει και πάλι. Ως εκ τούτου, αν και η ιοντική διάχυση εξελίσσεται ως η τετραγωνική ρίζα του χρόνου, η διαδικασία αποσύνθεσης θα προχωρήσει γραμμικά στο χρόνο, στο γυαλί στο οποίο εμφανίζονται ρωγμές. Για αυτούς τους τύπους γυαλιού, η αύξηση του ποσοστού ενυδάτωσης είναι ακόμη πιο επιζήμια.

Η παρακάτω εικόνα παρουσιάζει με απλουστευμένο τρόπο τις φυσικές και χημικές διεργασίες, που πραγματώνονται κατά την ατμοσφαιρική διάβρωση των γυάλινων επιφανειών. Σε συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος, ένα λεπτό στρώμα νερού (film) σχηματίζεται στην επιφάνεια του γυαλιού, ως αποτέλεσμα της υγρασίας του αέρα ή από τη βροχή, προκαλώντας την ανταλλαγή ιόντων υδρογόνου από την ταινία νερό και ιόντων, που τροποποιούν το δίκτυο του γυαλιού. Ατμοσφαιρικοί ρύποι όπως το SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ή O<sub>3</sub> ή αερομεταφερόμενα σωματίδια μπορεί να διαλυθούν, στην ταινία του νερό, προκαλώντας μείωση του pH του και συνεπώς, ενισχύουν την διάχυση των ιόντων. Η άνοδος της θερμοκρασίας (ή μείωση της υγρασίας) μπορεί να προκαλέσει την εξάτμιση της ταινίας και καθίζηση των κρυσταλλικών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού. Η χημική σύνθεση αυτών των προϊόντων διάβρωσης καθορίζεται συνεπώς από τη σύνθεση του γυαλιού και των ατμοσφαιρικών ρύπων [36].



**Εικόνα 3.8** Διάβρωση γυαλιού (ξεκινά από μια καθαρή και μη διαβρωμένη επιφάνεια) (a). Film νερού σχηματίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, που επιτρέπουν την ανταλλαγή ιόντων υδρογόνου και συστατικών του γυαλιού, η οποία μπορεί περαιτέρω να ενισχυθεί από την απορρόφηση των αερίων που προκαλούν οξίνιση (b). Διαμόρφωση στρώματος υδρογόνου (c). Παραμονή κρυσταλλικών προϊόντων στην επιφάνεια του γυαλιού μετά την εξάτμιση του νερού του film (d) [36].

## Η. Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)

Η υπεριώδης ακτινοβολία ευνοεί το σχηματισμό ιόντων Si, με χαμηλότερο σθένος, που δε φέρουν ιόντα οξυγόνου και οδηγεί σε γυαλί με ρωγμές. Ωστόσο, οι βροχοπτώσεις ή το ξέπλυμα του γυαλιού με νερό μεταφέρουν μακριά τους οργανικούς ρύπους (σκόνη, περιττώματα πουλιών κ.ά.), που έχουν οξειδωθεί ή κατανέμονται στην επιφάνεια του γυαλιού μέσω της «φωτοκαταλυτικής» αντίδρασης που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) του ήλιου. Αυτή η χημική αντίδραση απαιτεί το φως του ήλιου, αλλά και το νερό. Η διαδικασία οξείδωσης δεν διασπά τους ανόργανους ρύπους, όπως τα άλατα και τα οξείδια μετάλλων.

## Θ. Επίδραση του συνδιασμού των παραγόντων διάβρωσης

Η υποβάθμιση του γυαλιού διενεργείται από το συνδυασμό των αερίων ρύπων (όπως  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_x$ ) και της υγρασίας, που προσβάλλουν χημικά το γυαλί, λόγω της δημιουργίας όξινου περιβάλλοντος. Το περιβάλλον μπορεί να μετατραπεί σε βασικό, λόγω του σταδιακού εμπλουτισμού του, σε αλκαλικά ιόντα και ομάδες υδροξυλίου, που προέρχονται από το δίκτυο του γυαλιού, κατά τη διάρκεια της προσβολής του από το οξύ. Ο βαθμός, στον οποίο το γυαλί επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες, για την έκπλυση των αλκαλικών ιόντων από το δίκτυό του εξαρτάται από την κατασκευή του γυαλιού. Εάν τα αλκαλικά ιόντα απελευθερώνονται από τις γέφυρες οξυγόνου και καταλαμβάνουν χώρους, που καλύπτονταν προηγουμένως από ιόντα υδρογόνου (είτε στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του γυαλιού), μόλις κορεστούν οι διαθέσιμες τοποθεσίες, η αντίδραση πρέπει να σταματήσει, έτσι ώστε τα γυαλιά να μην διαβρωθούν. Εάν τα αλκάλια αντιδρούν με αέρια όπως το  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ή να σχηματίζουν κρυσταλλικές φάσεις, τότε η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί και το γυαλί θα εμφανίσει σημάδια γήρανσης. Η έντονη επίδραση των παραγόντων φθοράς μπορεί να οδηγήσει σε υδρόλυση του γυαλιού και στον επακόλουθο θρυμματισμό του.

Όταν το pH του νερού αυξάνει σημαντικά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{OH}^-$ , το νερό αρχίζει να προσβάλλει το γυαλί σε ουδέτερο pH (pH = 7). Σε βασικό μέσο (pH > 7) η προσβολή είναι πιο έντονη.

Όταν συμβαίνει ένα τέτοιο είδος χημικής αποικοδόμησης, η γυάλινη επιφάνεια εμφανίζει κοιλώματα και κρατήρες διαφόρων μεγεθών. Επιπλέον, οι κρατήρες καλύπτονται από αδιάλυτες επικαθίσεις, που επεκτείνονται σε όλη την επιφάνεια του γυαλιού, δημιουργώντας μια περισσότερο ή λιγότερο παχιά κρούστα. Αυτή η κρούστα μειώνει τη διαφάνεια του γυαλιού ή αλλάζει τον αρχικό του χρωματισμό. Κατά μήκος των αιώνων τα βιτρό τζάμια έχουν υποστεί αλλαγές, που ξεκινούν πάντα από την επιφάνειά τους, λόγω της αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, ο χαρακτηρισμός αυτών των μεταβολών και η συσχέτιση τους με τον αρχικό μηχανισμό είναι απαραίτητη.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για την προστασία αντικειμένων με γυάλινες επιστρώσεις. Η χρήση της επιστρώσεις  $\text{SiO}_2$  έχει πρόσφατα αναπτυχθεί, σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στην οπτική, στα φωτοβολταϊκά, και στα φαρμακευτικά προϊόντα. Κατά τη διάρκεια της ζωής ενός προϊόντος αυτές οι επιστρώσεις αλληλεπιδρούν με το νερό περιοδικά (καιρικές συνθήκες κ.ά.) ή συνεχώς (χημικών αντιδραστήρων, εμπορευματοκιβώτια). Ως εκ τούτου, η υδρολυτική αντίσταση είναι ένα σημαντικό θέμα και οι αντίστοιχες έρευνες είναι απαραίτητες, όπως η υδρολυτική αντίσταση των επιχρισμάτων.



#### ◆ Βιολογικοί παράγοντες

Οι Newton και Davison (1989) αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί όπως βρύα, λειχήνες και φύκη δεν προσβάλλουν το καθαρό γυαλί, διότι είναι φωτοτροφικοί οργανισμοί και δεν τρέφονται από κάποιο συστατικό του. Για να μπορέσουν να κρατηθούν στην επιφάνεια του γυαλιού, πρέπει να υπάρχει σε αυτή κάποια ακαθαρσία λίπος ή κρατήρας. Η ανάπτυξη των λειχηνών επίσης, δεν διαβρώνει άμεσα το γυαλί, αλλά έμμεσα λόγω της κατακράτησης νερού στην επιφάνεια του [33].

Επίσης, οι μικροοργανισμοί κατακρατούν την υγρασία του περιβάλλοντος, ακόμη και σε σχετικά ξηρό περιβάλλον, την οποία δεσμεύουν στα λεγόμενα «εξωκυτταρικά πολυμερή υποστρώματα» με αποτέλεσμα το γυαλί να έρχεται σε συχνότερη επαφή με το νερό και να διαβρώνεται ευκολότερα [2].

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι δυνατό να ευθύνεται, για το σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια ενός γυαλιού. Πρόσφατες όμως μελέτες έδειξαν τη μεγάλη σπουδαιότητα των βιολογικών παραγόντων σχετικά με τη διάβρωση του γυαλιού.

Σύμφωνα με μελέτες σχετικά με την επίδραση βιολογικών παραγόντων στο γυαλί (Krumbein, 1969 και Krumbein – Jens, 1981) αποδείχθηκε ότι παρατηρείται έκπλυση των στοιχείων νατρίου (Na), τιτανίου (Ti), ασβεστίου (Ca), μαγνησίου (Mg), σιδήρου (Fe), μαγγανίου (Mn), και αργιλίου (Al).

Επίσης, η μελέτη των Krumbein – urzi – Gehrmann (1992), έδειξε ότι με την παρουσία μικροοργανισμών σχηματίζονται βιοστρώματα, που προκαλούν μεταβολές στη διάχυση, στην αγωγιμότητα και στη φυσική συμπεριφορά των επιφανειών σχετικά με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Επίσης, προκαλείται επιλεκτική οξείδωση ή σταδιακή έκπλυση διαφόρων στοιχείων, όπως κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), φώσφορος (P) και μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδος (Pb)).

#### ◆ Μηχανικοί παράγοντες

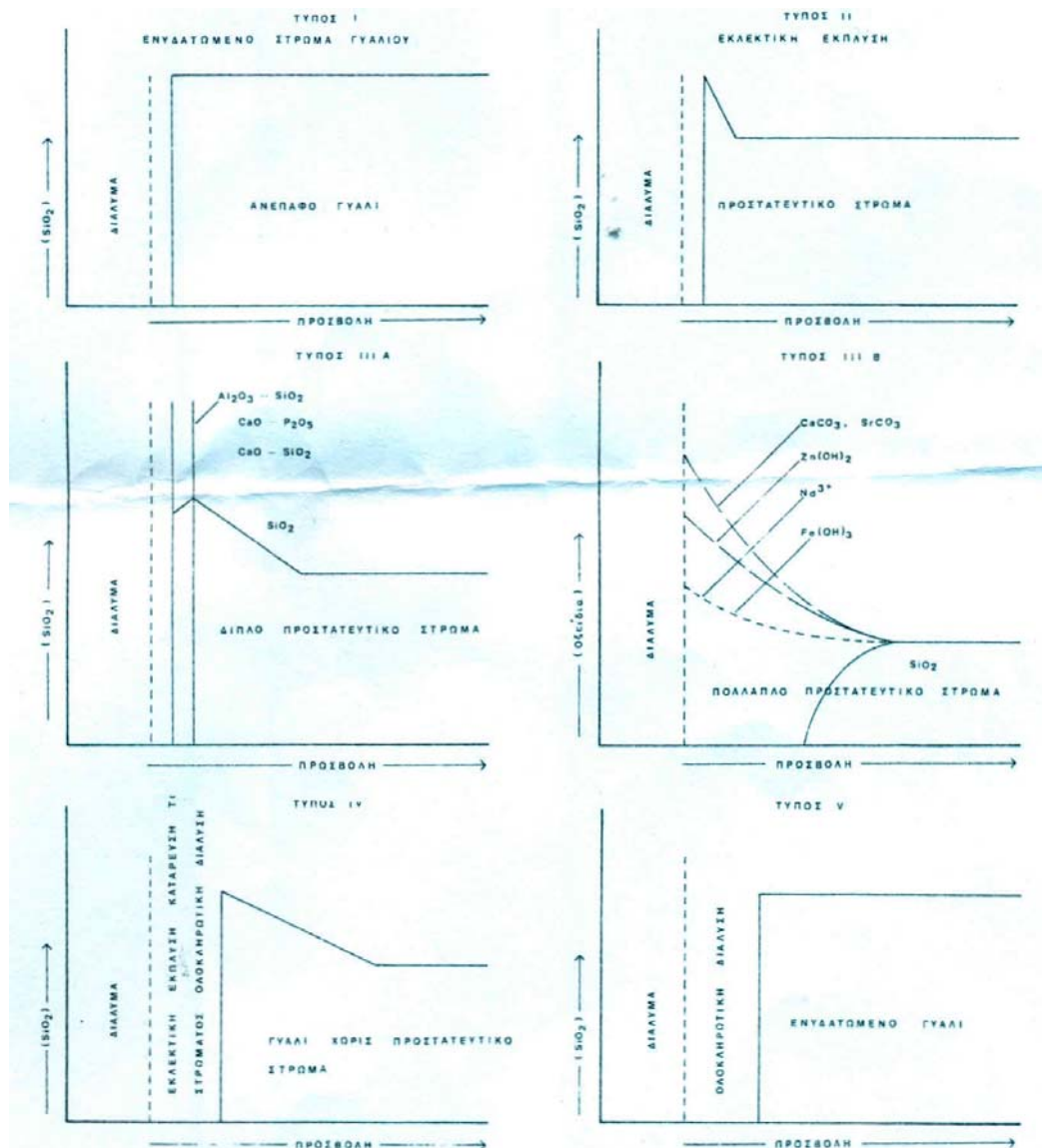
Η ενέργεια της θραύσης της επιφάνειας του γυαλιού, εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και από τη σύσταση του γυαλιού. Το γυαλί παραμορφώνεται μηχανικά, σύμφωνα με το μηχανισμό ροής ιζώδους. Ο ρυθμός παραμόρφωσης του γυαλιού, εξαρτάται κύρια από το μέγεθος της πίεσης, καθώς επίσης από τη δομή και τη σύσταση του γυαλιού. Η πίεση, που απαιτείται, για να προκληθεί η παραμόρφωση είναι μικρότερη στις υψηλές θερμοκρασίες, διότι οι δεσμοί είναι ήδη πιεσμένοι, εξαιτίας της θερμότητας.

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός γυαλιού επηρεάζονται όχι μόνο από τη σύστασή του, αλλά και από τη θερμική κατεργασία, που αυτό έχει υποστεί [2].

## Αποτελέσματα της φθοράς

### 3.1.3 Ταξινόμηση κατά Hench και Clark

Ο Hench (1977, 1982) μαζί με τον Clark (1978) μελέτησαν και κατέγραψαν τους διαφορετικούς τύπους επιφανειών του γυαλιού, σαν το αποτέλεσμα της διάβρωσης του από το νερό. Οι έξι αυτοί τύποι παρουσιάζονται διαγραμματικά και αναλύονται παρακάτω [2].



Εικόνα 3.9 Οι έξι τύποι γυαλιού, όπως προσδιορίστηκαν από το Hench (1982)

1. Ο πρώτος τύπος επιφάνειας, παρουσιάζει πολύ λεπτό και μικρότερο από 5 mm ενυδατωμένο στρώμα, το οποίο δεν παρουσιάζει κάποια αλλαγή στη σύσταση με την έκπλυση αλκαλίου ή διοξειδίου του πυριτίου. Έτσι παρουσιάζεται ένα υπερβολικά

σταθερό γυαλί, όπως του υαλώδους  $\text{SiO}_2$  (vitreous silica), που έχει εκτεθεί σε διάλυμα ουδέτερου pH (pH = 7).

2. Ο δεύτερος τύπος επιφάνειας, παρουσιάζει προστατευτικό στρώμα πλούσιο σε  $\text{SiO}_2$ , από το οποίο το αλκάλι έχει εκπλυθεί, αλλά το δίκτυο του γυαλιού δεν έχει καταστραφεί. Το γυαλί, που περιγράφεται είναι πολύ σταθερό με ένα διάλυμα, του οποίου το pH είναι μικρότερο του 9.
3. Ο τρίτος τύπος επιφάνειας διαχωρίζεται σε δύο περιπτώσεις:
  - α. Η πρώτη περίπτωση επιφάνειας, παρουσιάζει ένα διπλό προστατευτικό στρώμα, που έχει σχηματιστεί εξαιτίας της προσθήκης αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ή φωσφορικού οξειδίου στο γυαλί. Η προσβολή του γυαλιού από ένα υδατικό διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό ενός στρώματος πλούσιου σε πυριτικό αργίλιο ή φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο βρίσκεται πάνω σε ένα πλούσιο σε διοξείδιο του πυριτίου στρώμα. Τέτοιου είδους γυαλιά παρουσιάζουν εξαιρετική καθαρότητα σε όξινα και σε αλκαλικά διαλύματα.

Τα γυαλιά των τύπων 2 και 3α, εμφανίζονται σχετικά διαυγή και χωρίς στίγματα, έτσι ώστε να είναι δυνατό να θεωρηθούν σαν μη διαβρωμένα. Παρόλα αυτά η εκτεταμένη έκπλυση του αλκαλίου, θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ενυδατωμένου γυαλιού.
  - β. Η δεύτερη περίπτωση επιφάνειας, προτάθηκε από το Hench (1982). Παρουσιάζει πολλαπλά προστατευτικά στρώματα, που περιέχουν οξείδια, υδροξείδια μετάλλων και ενυδατωμένο  $\text{SiO}_2$ . Τα στρώματα αυτά σχηματίζονται σε σύνθετους τύπους γυαλιών, που έχουν χλασει τον πυρήνα τους.
4. Ο τέταρτος τύπος επιφάνειας, παρουσιάζει επίσης ένα στρώμα πλούσιο σε διοξείδιο του πυριτίου, όπου όμως η συγκέντρωση του διοξειδίου του πυριτίου δεν επαρκεί, για να προστατεύσει το γυαλί από την έκπλυση του αλκαλίου ή την καταστροφή του πλέγματος.
5. Ο πέμπτος τύπος επιφάνειας, είναι διαλυτός στο διαβρωτικό διάλυμα, ακόμη κι αν κάτι τέτοιο συμβαίνει πολύ αργά. Επειδή η προσβολή συμβαίνει ομοιόμορφα, η σύσταση της επιφάνειας είναι η ίδια με αυτή της μάζας του γυαλιού.

Ο τύπος αυτός του γυαλιού μπορεί να εμφανίσει εύκολα βελονισμούς, εγχαράξεις και εκδορές. Όταν αυτά είναι βαθύτερα από 0,2  $\mu$ , οι γρατζουνιές σχηματίζουν μικρές κοιλότητες, όπου το εκπλυμένο αλκάλι μπορεί να συγκεντρωθεί και να προκαλέσει μια σταδιακή τοπική προσβολή στην επιφάνεια του γυαλιού [33].

#### **3.1.4 Ταξινόμηση σύμφωνα με τη μορφολογία της φθοράς**

Η ταξινόμηση αποτελεί συνδυασμό του τρόπου ταξινόμησης του Harden (1939) και της Cronyn (1990) [33, 37]:

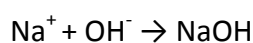
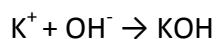
### 3.1.4.1 Θόλωμα (Dulling)

Αποτελεί την πιο απλή μορφή διάβρωσης, σύμφωνα με την οποία ένα γυαλί χάνει την αρχική του διαύγεια και διαφάνεια και γίνεται σταδιακά αδιαφανές. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι εύκολο να διαχωριστεί από το θόλωμα, που προέρχεται εξαιτίας γρατσουνιών ή λεκέδων [33].

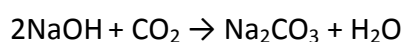
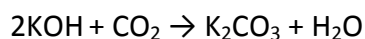
### 3.1.4.2 Εφίδρωση (Weeping – Sweating)

Το φαινόμενο αυτό διάβρωσης εμφανίζεται σε γυαλιά με μικρό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στη σύστασή τους, μικρότερο του επιθυμητού και περίσσεια αλκαλίου. Τα γυαλιά αυτά παρουσιάζουν ολισθηρότητα στην επιφάνεια ή σταγόνες υγρασίας, αν εκτεθούν σε υγρή ατμόσφαιρα. Κατά την εφίδρωση, συμβαίνει έκπλυση του αλκαλίου από τη μάζα του γυαλιού [33].

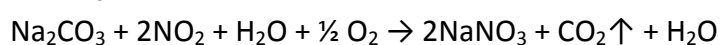
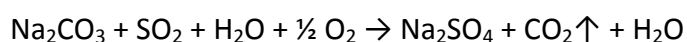
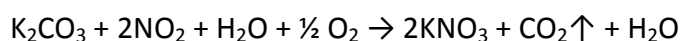
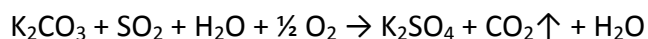
Αρχικά, συμβαίνει ιοντοεναλλαγή μεταξύ των ιόντων υδρογόνου του νερού (H<sup>+</sup>) και των ιόντων καλίου (K<sup>+</sup>) και νατρίου (Na<sup>+</sup>) του υλικού του γυαλιού. Τα ιόντα του υδρογόνου, που καταλαμβάνουν τις θέσεις των αλκαλίων έχουν μικρότερο μοριακό όγκο με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων στο γυάλινο υλικό. Τα ιόντα των αλκαλίων στην επιφάνεια ενώνονται με τα ιόντα υδροξυλίων του νερού και σχηματίζουν τα αντίστοιχα υδροξείδια (KOH, NaOH):



Τα υδροξείδια των αλκαλίων ενώνονται με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), αποτέλεσμα το σχηματισμό των αντίστοιχων ανθρακικών αλάτων:



Τα ανθρακικά αυτά άλατα, λόγω υγροσκοπικότητας, απορροφούν νερό και αρχίζουν να ρέουν επάνω στην επιφάνεια του γυαλιού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «δάκρυσμα» ή «ίδρωμα» του γυαλιού. Σε περίπτωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παρουσίας διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) και οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) έχουμε το σχηματισμό των αντίστοιχων θειικών και νιτρικών αλάτων:



### 3.1.4.3 Μικρορηγματώση (Crizzling)

Τα γυαλιά, που παρουσιάζουν μικρορηγματώση της επιφάνειάς τους, έχουν μειωμένη διαφάνεια και μη διαυγή εμφάνιση, εξαιτίας της παρουσίας πολλών μικρών επιφανειακών ρωγμών. Σε εξέταση κάτω από μικροσκόπιο, το δίκτυο των μικρορηγματώσεων μπορεί να γίνει εμφανές. Σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες τμήματα γυαλιού μπορούν να απολεπιστούν, ενώ παρουσιάζουν προβλήματα και από την έκπλυση αλκαλικών ιόντων. Τα γυαλιά, που παρουσιάζουν μικρορηγματώση ή εφίδρωση χαρακτηρίζονται σαν «άρρωστα γυαλιά» (sick glasses).

Ο Brill (1975) ανέλυσε τη σύσταση των «άρρωστων γυαλιών» και βρήκε ότι αυτά περιέχουν μικρή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου, 0,3 – 4,7 % και μεγάλες ποσότητες αλκαλίων. Τα γυαλιά αυτά αναπτύσσουν την επιφάνεια τύπου 5. Ο Organ (1975) έδειξε ότι τα γυαλιά αυτού του τύπου πρέπει να διατηρούνται σε περιβάλλον με σχετική υγρασία χαμηλότερη του 42 %, ώστε να εμποδίζεται η μετακίνηση των αλκαλικών ιόντων στην επιφάνεια τους [33].

### 3.1.4.4 Αρχόμενη μικρορηγματώση (incipient crizzling)

Αυτός ο τύπος διάβρωσης αναφέρεται σε γυαλιά, που βρίσκονται στο πρώτο στάδιο μικρορηγματώσης (Brill 1972, 1975). Εμφανίζεται σε γυαλιά, που ανήκουν σε επιφάνεια του τύπου 4, μια και τα γυαλιά αυτά έχουν μεγάλο πάχος ενυδατωμένη επιφάνεια, η οποία φαίνεται λαμπερή και υγιής, ενώ στην πραγματικότητα δεν είναι. Γυαλιά στα οποία το φαινόμενο είναι πιο έντονο, ανήκουν στην επιφάνεια τύπου 5.

Τέτοιου είδους γυαλιά μπορούν να αναπτύξουν τη μορφή αυτή της διάβρωσης αν εκτεθούν σε σχετική υγρασία χαμηλότερη του 20 % ή θερμανθούν από κάποια λάμπα (spot), όπως θα μπορούσε να συμβεί σε συνθήκες μουσείου [33].

### 3.1.4.5 Ρηγματώση

Η ρηγματώση ενός γυαλιού μπορεί να οφείλεται είτε στην εφαρμογή πίεσης στην επιφάνειά του είτε στην αυθόρμητη ρηγματώση αυτής (spontaneous fracturing: φαινόμενο ρηγματώσης μιας επιφάνειας χωρίς κάποια αιτία). Κατά την ταξινόμηση, που έγινε από τους Newton κ.ά. (1981), τα αίτια της αυθόρμητης ρηγματώσης θεωρούνται ότι είναι:

α. Αρχικά, ο σχηματισμός ενός επιφανειακού ενυδατωμένου στρώματος γυαλιού και κατόπιν η αφύγρυνση του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε συρρίκνωση του στρώματος αυτού. Οι πιέσεις, που δημιουργούνται κατά τη συρρίκνωσή του, μπορούν να σχηματίσουν ρωγμές στην επιφάνεια ή κάθετα στο επιφανειακό στρώμα, κάτι που πολλές φορές οδηγεί στην ολική καταστροφή του γυαλίνου αντικειμένου, από τον αλληπάλληλο θρυμματισμό του (φαινόμενο ζαχάρωσης). Η αφυδάτωση της ενυδατωμένης επιφάνειας τύπου 4, αποτελεί φαινόμενο διάβρωσης, το οποίο έχει χαρακτηριστεί σαν πάγωμα (frosting), εξαιτίας της μορφολογικής του ομοιότητας με την εντύπωση, που προκαλεί η πάχνη στα τζάμια των παραθύρων.

β. Μια αμυδρή εκδορά της επιφάνειας, που μπορεί να οδηγήσει σε κοχλιωτή ρηγμάτωση της μιας πλευράς της. Αυτές οι χαρακτηριστικές ρωγμές μεγαλώνουν με ένα σπειροειδή τρόπο, φτάνοντας ξανά στην επιφάνεια του γυαλιού, σχηματίζοντας χαρακτηριστικές ρωγμές. Έτσι δημιουργούνται βελονισμοί, οι οποίοι δεν έχουν τη συνηθισμένη κυκλική μορφή, αλλά ελλειψοειδές σχήμα, εκτός από την περιοχή απ' όπου ξεκίνησε η θραύση.

γ. Εκδορά σε μια επιφάνεια τύπου 5, που διαπερνά σε βάθος το επιφανειακό στρώμα και οδηγεί σε μια επιταχυνόμενη διάβρωση κάτω από τη ρωγμή. Αυτό είναι ένα σπάνιο φαινόμενο, έχει όμως επιβεβαιωθεί πειραματικά.

Με τον όρο ρηγμάτωση λόγω καταπόνησης (strain cracking), περιγράφεται ένα δίκτυο, ενός ατελείωτου αριθμού ρωγμών, που καλύπτουν την επιφάνεια ενός αντικειμένου, δίνοντάς της ζαχαρώδη μορφή. Το φαινόμενο θεωρήθηκε είτε σαν το αποτέλεσμα της αφύαλωσης, που προκλήθηκε από γρήγορη ανόπτση του αντικειμένου είτε σαν αποτέλεσμα της αφύγρανσης της ενυδατωμένης επιφάνειας του γυαλιού [33].

#### **3.1.4.6 Αλλοίωση χρώματος (Discolouration)**

Από το πλέγμα ενός γυαλιού δεν εκπλένονται μόνο τα ευτηκτικά οξείδια, αλλά και τα μεταλλικά ιόντα, που χρωματίζουν ένα γυαλί. Έτσι, ένα γυαλί μπορεί να αλλάξει χρώμα εξαιτίας της οξείδωσης των στοιχείων του. Για παράδειγμα το πράσινο χρώμα ενός γυαλιού, που οφείλεται στο οξείδιο του σιδήρου ( $\text{FeO}$ ), μπορεί να αλλοιωθεί εξαιτίας της οξείδωσης του  $\text{FeO}$  σε τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και να δώσει καφέ ή κίτρινο [33].

#### **3.1.4.7 Απώλεια υαλώδους φάσης**

Η έσχατη μορφή διάβρωσης είναι αυτή της απώλειας της υαλώδους φάσης. Το γυαλί μετατρέπεται σε μια άμορφη μάζα, ζελέ διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), η οποία είναι δύσκολο να αναγνωρισθεί [37].

#### **3.1.4.8 Διάβρωση με βελονισμούς (pitting)**

Τα αίτια και ο μηχανισμός της διάβρωσης, που προκαλεί τους βελονισμούς δεν είναι πλήρως γνωστά. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων γυαλιών, ο Brewster (1863) συμπέρανε ότι η διάβρωση στα αρχαία γυαλιά συνήθως ξεκινά από τα διαβρωτικά κέντρα, που βρίσκονται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του γυαλιού. Η διάβρωση στα κέντρα αυτά κατευθύνεται, προς όλες τις κατευθύνσεις με μεγάλη ταχύτητα προς τα κάτω, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κυκλικών κοιλοτήτων. Πάνω από τις κοιλότητες αυτές διακρίνεται η παρουσία ενός λεπτού στρώματος ή πολλών λεπτών στρωμάτων. Οι κοιλότητες καλύπτουν συνήθως όλη την επιφάνεια του γυαλιού και καθώς η διαδικασία της διάβρωσης συνεχίζεται, οι κοιλότητες ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν πολυγωνικούς μηχανισμούς.



Ο Winker (1965) αναφέρει ότι τα «βαθουλώματα», που εμφανίζονται σε ένα γυαλί πιθανόν να οφείλονται σε οργανικά αίτια και ότι οι μεγάλου πάχους εναποθέσεις σε εξωτερικές πλευρές παραθύρων είναι δυνατό να οφείλονται στη συσσωμάτωση σωματιδίων λόγω ηλεκτροστατικών αλλαγών.

Ο Frenzel (1970) υπέθεσε ότι τα αίτια, που προκαλούν τους βελονισμούς είναι οι ανομοιογένειες της μάζας του γυαλιού, όπως ακαθαρσίες – κόκκοι άμμου, φυσαλίδες αέρα κ.λπ.. Όμως, η ύπαρξη βελονισμών παρατηρείται και σε γυαλιά, που δεν περιλαμβάνουν στη μάζα τους τα παραπάνω. Σε περίπτωση, που βελονισμοί πράγματι έχουν σχηματιστεί γύρω από κάποια ανομοιογένεια της επιφάνειας του γυαλιού, η ανάπτυξή τους είναι πιθανόν να καταστρέψει τις ενδείξεις του αίτιου, που τις προκάλεσε [33].

Μια μελέτη των Cox κ.ά. (1979) έδειξε ότι υπάρχει κάποια σχέση ανάμεσα στο σχηματισμό βελονισμών σε ένα γυαλί και στο σχηματισμό κρούστας. Η μελέτη της σύστασης έδειξε ότι τα μη διαβρωμένα γυαλιά έχουν περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  μεγαλύτερη από 60 % moles, τα γυαλιά, που παρουσιάζουν κρούστα συνήθως περιέχουν  $\text{SiO}_2$  λιγότερο από 60 % moles, ενώ τα γυαλιά με βελονισμούς παρουσιάζουν περιεκτικότητες της τάξης των 57 - 63 % moles. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, ένα γυαλί είναι δυνατό να διαβρωθεί με βελονισμούς, αν περιέχει μικρότερη ποσότητα  $\text{SiO}_2$  στη μάζα του, από την απαιτούμενη. Στο γυαλί αυτό η διάβρωση θα εξελιχθεί γύρω από ορισμένα κέντρα, τα οποία με το πέρασμα του χρόνου θα πάρουν τη μορφή βελονισμών. Αν ένα γυαλί περιέχει μικρές τιμές σχηματιστή δικτύου, τότε οι κρατήρες των βελονισμών μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν κρούστα στην επιφάνεια του γυαλιού. Αν το γυαλί είναι μικρού πάχους, τότε οι βελονισμοί μπορούν να το διαπεράσουν.

Σύμφωνα με το Heaton (1907) και τον Holloway (1984), οι βελονισμοί σχηματίζονται κάτω από τις ελαττωματικές περιοχές της επιφάνειας, διαμέτρου (0,1 – 0,2 mm). Γύρω από αυτές τις περιοχές συναντιούνται σπειροειδείς ρηγματώσεις κάθετα προς την επιφάνεια. Ο σχηματισμός των ρηγματώσεων είναι πιθανό να οφείλεται σεπιέσεις, που δέχεται το ενυδατωμένο στρώμα γυαλιού. Σε περίπτωση, που η επιφάνεια είναι τύπου 5, ο σχηματισμός κάποιας ρωγμής θα ευνοούσε την ανάπτυξη αλκαλικού περιβάλλοντος στο εσωτερικό της, δίνοντας την εντύπωση ότι η διάβρωση εξελίσσεται κάτω από την επιφάνεια του γυαλιού[33].

Αναφέρονται κάποιες ακόμη υποθέσεις σχετικές με τη δημιουργία βελονισμών [33]:

- Το μικροπορώδες του πλούσιου σε διοξείδιο του πυριτίου στρώματος είναι δυνατό να ευθύνεται, για τη δημιουργία βελονισμών. Το μικροπορώδες συγκρατεί νερό, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό το ρυθμό της διάβρωσης τοπικά, δίνοντας την εντύπωση ότι ξεκινά από το εσωτερικό της επιφάνειας.
- Η διάβρωση εξελίσσεται σε τυχαία σημεία της επιφάνειας, στα οποία με την καταστροφή τύπου 5 της επιφάνειας δημιουργούνται βελονισμοί. Ο αριθμός και η πυκνότητα των βελονισμών είναι ανάλογα με τον αριθμό των κέντρων αυτών.
- Οι βελονισμοί εξελίσσονται σε γυαλιά στα οποία έχει συμβεί διαχωρισμός φάσης. Το φαινόμενο σχετίζεται με την τοπική αλλαγή σύστασης της μάζας του γυαλιού, οπότε και με διαφορετική συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση τοπικά.



Οι βελονισμοί ανάλογα με το μέγεθός τους ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

α. Μικροβελονισμοί (micropitting), η διάμετρος των βελονισμών είναι πολύ μικρή 0,2 mm και βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη.

β. Μικροί βελονισμοί (small pits), μεγέθους 0,5 – 2 mm. Μπορεί να είναι κενοί ή να υπάρχουν στους κρατήρες προϊόντα διάβρωσης. Στη δεύτερη περίπτωση, αν ενωθούν μπορεί να σχηματίσουν κρούστα.

γ. Μεγάλοι βελονισμοί (large pits) μεγέθους 2 – 4 mm.

δ. Πολύ μεγάλοι βελονισμοί (very large pits), μεγέθους άνω των 4 mm.

#### **3.1.4.9 Δημιουργία κρούστας**

Αρχικά ο El-Shamy (1973) έδειξε ότι τα γυαλιά, που περιέχουν στη σύστασή τους ποσό διοξειδίου του πυριτίου χαμηλότερο του 66 % moles, έχουν την τάση να σχηματίζουν κρούστες, σε αντίθεση με τα γυαλιά, που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες. Η τιμή αυτή είναι οριακή, γιατί σ' αυτή κάθε άτομο πυριτίου συγγενεύει με ένα βασικό ιόν σαν δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη (Newton, 1985). Αργότερα, το ποσό του διοξειδίου του πυριτίου, κάτω από το οποίο ένα γυαλί μπορεί να παρουσιάσει κρούστα, μειώνεται στα 62 % moles [33].

Το φαινόμενο του σχηματισμού κρούστας σε ένα γυαλί σχετίζεται με αυτό της παρουσίας βελονισμών [33]. Κατά το σχηματισμό κρούστας, η επιφάνεια του γυαλιού σκουραίνει χρωματικά, από την παρουσία αδιάλυτων αλάτων. Όταν περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου εκπλένεται από το γυαλί, εναποτίθεται σαν επικάλυψη στην επιφάνεια του γυαλιού ή ανάμεσα στα διαβρωμένα στρώματα του, σχηματίζοντας μια ενιαία φάση [37].

#### **3.1.4.10 Δημιουργία αλλεπάλληλων στρωμάτων ή φυλλώδης διάβρωση (lamination)**

Τα αδιαφανή γυαλιά με ιριδισμούς συνήθως παρουσιάζουν επιφανειακά στρώματα, που απολεπίζονται. Η εξέταση των στρωμάτων αυτών, δείχνει ότι αποτελούνται από λεπτότερα αλλεπάλληλα στρώματα, τα οποία συχνά σκεπάζουν το ένα το άλλο στις άκρες τους. Τα στρώματα αυτά έχουν σχηματιστεί πάνω από κοιλότητες μικρού μεγέθους. Οι επιφάνειές τους δεν είναι επίπεδες, αλλά έχουν κυματιστή μορφή. Τα αλλεπάλληλα στρώματα μπορούν με τη βοήθεια αιχμηρού εργαλείου να χωριστούν μεταξύ τους (Caley, 1962). Καθώς τα στρώματα αυτά είναι συβήθως ενυδατωμένα σε μεγάλο βαθμό, τυχαία διακύμανση της υγρασίας, θα μπορούσε να οδηγήσει σε συρρίκνωση ή διαστολή των στρωμάτων, η οποία με τη σειρά της θα μπορούσε να οδηγήσει σε απολέπιση (exfoliation) της επιφάνειας του γυαλιού [37].

#### **3.4.1.11 Ιριδισμοί (Iridescence)**

Ο όρος χαρακτηρίζει το φαινόμενο όπου υπάρχουν αλλεπάλληλα στρώματα διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού, που εμφανίζουν μια ποικιλία χρωμάτων (ιριδισμοί), τόσο σε ανακυκλωμένο, όσο και σε διερχόμενο φωτισμό.

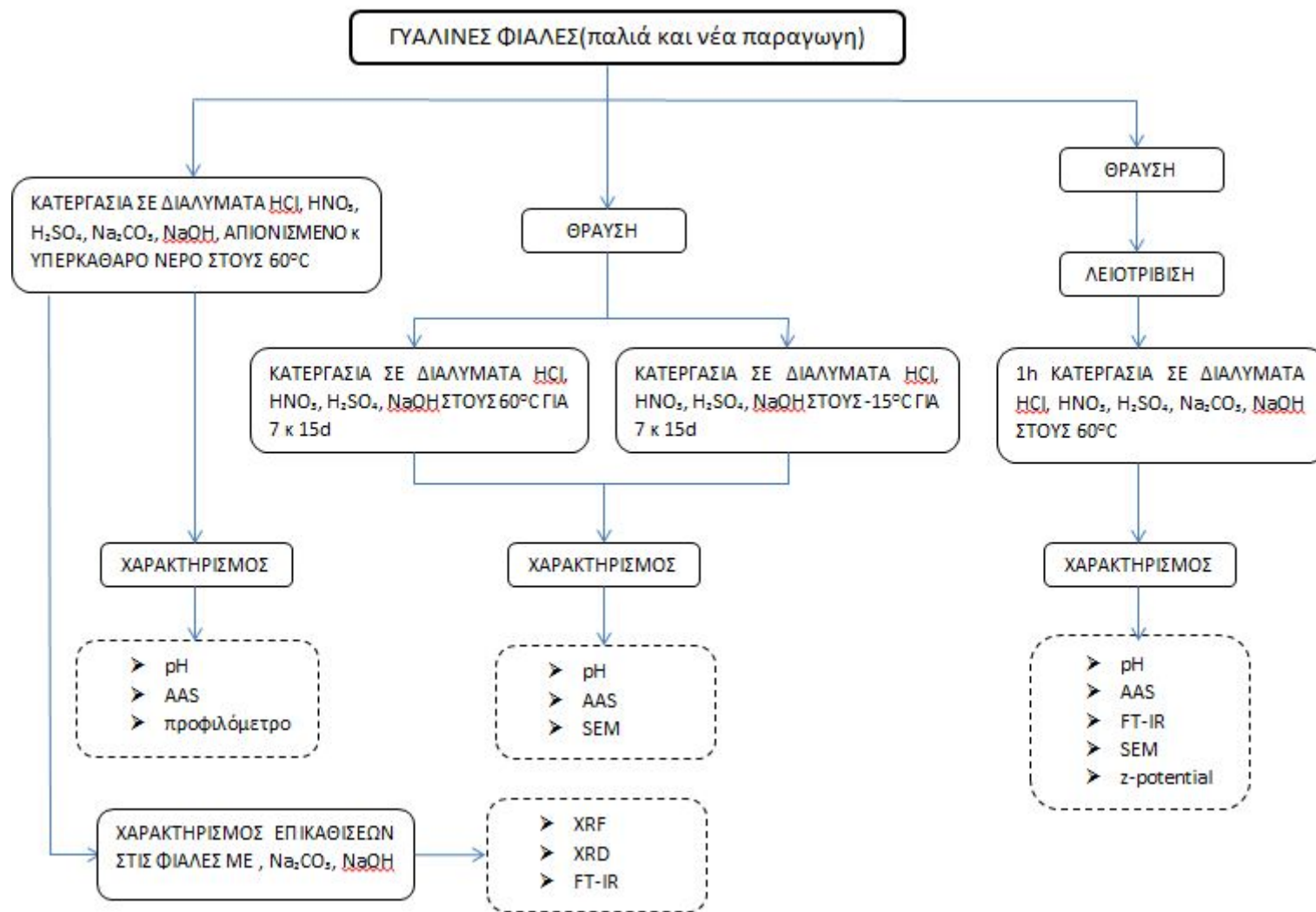
Η Cronyn αναφέρει ότι οι γυάλινες επιφάνειες, που παρουσιάζουν ιριδισμούς, αποτελούνται στην πραγματικότητα από ένα μεγάλο αριθμό λεπτών στρωμάτων διαβρωμένου γυαλιού (φυλλώδης διάβρωση) και ότι η διαφανής διάβρωση στην επιφάνεια ενός γυαλιού παρουσιάζει ιριδισμούς αν έχει πάχος μικρότερο από 0,9 μ [2, 37].

#### **3.1.4.11 Γαλακτώδης αλλοίωση ή διάβρωση (milky or enamel like weathering)**

Αναφέρεται σε κηλίδες συνήθως αδιαφανείς, που εμφανίζονται στην επιφάνεια και σταδιακά προχωρούν προς το εσωτερικό του γυαλιού. Στη χειρότερη περίπτωση μπορεί να έχουν μαύρο ή καφέ χρώμα ή μια πολύχρωμη εμφάνιση. Στο αρχικό στάδιο της εξέλιξης του φαινομένου, εμφανίζονται λευκές μικρές κηλίδες, που σταδιακά μετατρέπονται σε γαλακτώδη διάβρωση, που μερικές φορές έχει τη μορφή της πέτρας, εφόσον η διάβρωση εξελιχθεί σε βάθος και το γυαλί αρχίζει να απολεπίζεται, δημιουργώντας βελονισμούς στην επιφάνειά του. Η πιο ακραία μορφή αυτού του τύπου διάβρωσης εμφανίζεται σαν ένα παχύ στρώμα, διαφόρων χρωματισμών από λευκό μέχρι καφέ μαύρο, το οποίο εκτείνεται σε μεγάλο βαθμό προς το εσωτερικό του γυαλιού. Το στρώμα αυτό έχει επίσης την τάση να θρυμματίζεται, σχηματίζοντας ιριδίζοντες βελονισμούς και λεπτά αλλεπάλληλα στρώματα. Σε περίπτωση, που η διάβρωση συνεχιστεί η επιφάνεια θα θρυμματιστεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε θα δίνει την εικόνα ενός μωσαϊκού [33].

## **4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Διάγραμμα ροής πειραματικού μέρους



## Πρώτες ύλες

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες.

- ⇒ φιάλες coca-cola παλιά παραγωγή
- ⇒ φιάλες coca-cola νέα παραγωγή
- ⇒ νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ), 65 % w/v
- ⇒ θειϊκό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 95 – 97 % w/v
- ⇒ υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ), > 37 % w/v
- ⇒ υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ )
- ⇒ ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- ⇒ απιονισμένο νερό
- ⇒ υπερκαθαρό νερό

## Μελέτη της φθοράς σκόνης από γυάλινες φιάλες

### 4.1.1 Πειραματικό μέρος

Για τη μελέτη της μέγιστης φθοράς, που μπορεί να προκληθεί στο γυαλί από ακραία pH και θερμοκρασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με γυαλί σε μορφή σκόνης.

Σε τριβέα κονιροποιήθηκαν γυαλιά από φιάλες παλιάς και νέας παραγωγής. Σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, ζυγίστηκαν περίπου 2 g σκόνης γυαλιού. Η προζυγισμένη σκόνη τοποθετήθηκε σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως μαζί με 20 ml  $\text{NaOH}$ . Στη συνέχεια κατασκευάστηκε μια διάταξη, όπως αυτή που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα, τοποθετήθηκε γυάλινο δοχείο πληρωμένο με νερό. Στο νερό βυθίστηκε το πλαστικό ποτήρι ζέσεως με το μίγμα γυαλιού-διαλύματος  $\text{NaOH}$ . Μέσα στο μίγμα βυθίστηκε θερμομόμετρο και μαγνητάκι. Με το θερμομόμετρο γίνεται έλεγχος της θερμοκρασίας ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) του μίγματος και με το μαγνητάκι επιτυγχάνεται η καλύτερη ανάδευση του. Μετά το πέρας 60 min, το μίγμα απομακρύνεται από τη θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα και διηθείται. Το διήθημα συλλέγεται, ενώ η σκόνη ξηραίνεται στο πυριατήριο και στη συνέχεια ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και φυλάσσεται, για περαιτέρω μελέτη.

Το πείραμα αυτό επαναλήφθηκε για σκόνη γυαλιού φιάλης παλιάς και νέας παραγωγής, για διαλύματα  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , συγκέντρωσης 1 M.

Η τοποθέτηση του μίγματος σκόνης γυαλιού και διαλύματος σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως, έγινε με σκοπό να μην επηρεαστεί η μέτρηση από το υλικό του περιέκτη. Το πλαστικό ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μέσα σε γυάλινο δοχείο με νερό, έτσι ώστε το πλαστικό ποτήρι να μην λιώσει κατά την επαφή του με τη θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα.

Σε όλα τα δείγματα, που λήφθηκαν πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH, με τη χρήση επιτραπέζιου πεχάμετρου.

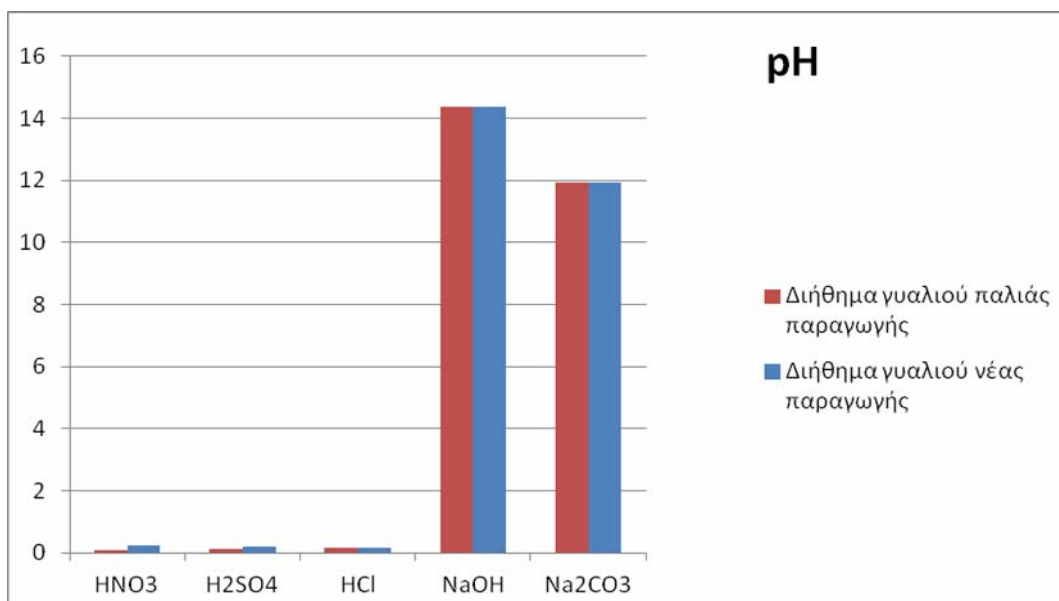


**Εικόνα 4.1** Διάταξη μελέτης της μέγιστης φθοράς τριμμένου γυαλιού, κατά την επαφή του με ακραία pH και υψηλή θερμοκρασία.

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται τα pH, που μετρήθηκαν και τα ιόντα που περιείχαν τα τελικά διαλύματα, ενώ παραστατικά οι μετρήσεις φαίνονται στα αντίστοιχα γραφήματα.

**Πίνακας 4.1** Καταγραφή των pH, των διηθημάτων, από την επεξεργασία γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής

	Διήθημα σκόνης γυαλιού νέας παραγωγής	Διήθημα σκόνης γυαλιού παλιάς παραγωγής
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,22	0,09
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,18	0,12
<b>HCl</b>	0,15	0,14
<b>NaOH</b>	14,36	14,36
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	11,92	11,92



**Εικόνα 4.2** Απεικόνιση των pH, των διηθημάτων, από την επεξεργασία γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής.

Το pH των διηθημάτων, από την επεξεργασία γυαλιού είναι ουσιαστικά το ίδιο και στην περίπτωση της νέας και της παλιάς παραγωγής.

**Πίνακας 4.2** Καταγραφή των υδρογονοκατιόντων, των διηθημάτων, από την επεξεργασία γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής

	Διήθημα σκόνης γυαλιού νέας παραγωγής	Διήθημα σκόνης γυαλιού παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,60	0,81
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,32	1,52
HCl	0,71	0,72
NaOH	$4,37 \cdot 10^{-15}$	$4,37 \cdot 10^{-15}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,2E-12	1,2E-12

Τα ιόντα των διηθημάτων από την επεξεργασία γυαλιού είναι ελαφρώς αυξημένα στην περίπτωση της σκόνης από φιάλες παλιάς παραγωγής.

#### 4.1.2 Χαρακτηρισμός σκόνης από φιάλες coca-cola

Για τη μελέτη της σκόνης από φιάλες coca-cola και των διαλυμάτων στα οποία οι σκόνες παρέμειναν, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω χαρακτηρισμοί:



- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)
- SEM
- FTIR
- z - δυναμικό

#### 4.1.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

##### 4.1.2.1.1 Γενικά

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται, για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλοκατιόντων [38]. Η AAS βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα, που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση [39].

Μεταξύ των ατόμων σε διεγερμένη κατάσταση  $N_j$  και αυτών, που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση  $N_0$  ισχύει μια κατανομή κατά Boltzmann:

$$N_j / N_0 = (g_j / g_0) \cdot \exp(-E_j / kT)$$

όπου:  $g_j, g_0$  : στατιστικά βάρη, δηλώνουν την πολλαπλότητα, δηλ. διαφορά στο spin των ηλεκτρονίων

$E_j$  : ενέργεια διέγερσης

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας και μειούμενης της ενέργειας διέγερσης των στοιχείων, αυξάνεται ο λόγος των διεγερμένων ατόμων, προς αυτά, που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση ( $N_j / N_0$ ).

Επειδή, οι μετρήσεις απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από 3000 K, τα περισσότερα άτομα βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες, που παρουσιάζονται παρακάτω:

Εξάτμιση:  $[MeX] \leftrightarrow MeX$

Διάσταση:  $MeX \leftrightarrow Me + X$  ατμοποίηση

Διέγερση:  $Me \leftrightarrow Me^*$

Ιονισμός:  $Me \leftrightarrow Me^+ + e^-$

όπου: Me: μεταλλοκατιόν

X: ανιόν του μορίου  $[MeX]$

Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα, κατόπιν δίστανται τα μόρια σε άτομα (ατμοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχημασιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια.

Από τη θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται η διάσταση των μορίων σε άτομα, όπως εν μέρει και ο βαθμός ιονισμού. Στην AAS, ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα, που διαφέρουν από τα ατομικά. Στον παρακάτω πίνακα

απεικονίζεται το ποσοστό ιονισμού αλκαλίων και αλκαλικών γαιών σε διάφορες φλόγες, το οποίο έχει υπολογισθεί από την εξίσωση Saha.

**Πίνακας 1.7 Ποσοστό ιονισμού μετάλλων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών σε διάφορες φλόγες.**

Μέταλλο	Δυναμικό ιονισμού (eV)	Προπάνιο-αέρας (2200 K)	Ακετυλένιο-αέρας (2450 K)	Ακετυλένιο-υποξείδιο αζώτου (3200 K)
Νάτριο	5,12	1,1	5	78
Κάλιο	4,32	9	33	98,3
Ασβέστιο	6,09	0,2	1,0	39

Ο βαθμός ιονισμού  $x$ , δηλαδή ο λόγος των ιονισμένων ατόμων  $N^+$  προς τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση  $N_0$ , δίνεται κατ' εκτίμηση από την εξίσωση:

$$x = N^+ / N_0 = (K_{\text{ιοντ.}} / P)^{1/2}$$

όπου: P: μερική πίεση των ιονισμένων και μη ιονισμένων μεταλλικών ατόμων στη φλόγα. Το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των ατόμων στο διάλυμα.

$K_{\text{ιοντ.}}$ : η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού

$$K_{\text{ιοντ.}} = ([\text{Me}^+] \cdot [\text{e}^-]) / [\text{Me}]$$

Από την εξίσωση του βαθμού ιονισμού, προκύπτει ότι ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα, αυξανόμενος με την ελάττωση της συγκέντρωσής του. Επίσης, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας και την ελάττωση του δυναμικού ιονισμού του μετάλλου, λόγω της εξάρτησης του βαθμού ιονισμού από τη σταθερά ισορροπίας  $K_{\text{ιοντ.}}$ .

Στην AAS, ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο και περιορίζεται με χρήση φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας ή προσθήκη περίσσειας, ενός ευκολότερα ιονιζόμενου μετάλλου, π.χ. K ή La, το οποίο παράγει υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη φλόγα, οπότε μειώνεται ο ιονισμός του αρχικού μετάλλου  $[\text{Me}^+]$ , για να διατηρηθεί σταθερή η  $K_{\text{ιοντ.}}$ .

Η επεξεργασία του δείγματος εξαρτάται από το στοιχείο, που προσδιορίζεται, το υλικό (μήτρα) στο οποίο βρίσκεται και τη μέθοδο ατμοποίησης.

Στην ατμοποίηση με φλόγα, τα δείγματα πρέπει προηγουμένως, να διαλυτοποιηθούν στον κατάλληλο διαλύτη. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως, οξέα, όπως υδροχλωρικό οξύ, νιτρικό και θειϊκό, τα οποία όμως, πρέπει να έχουν καθαρότητα

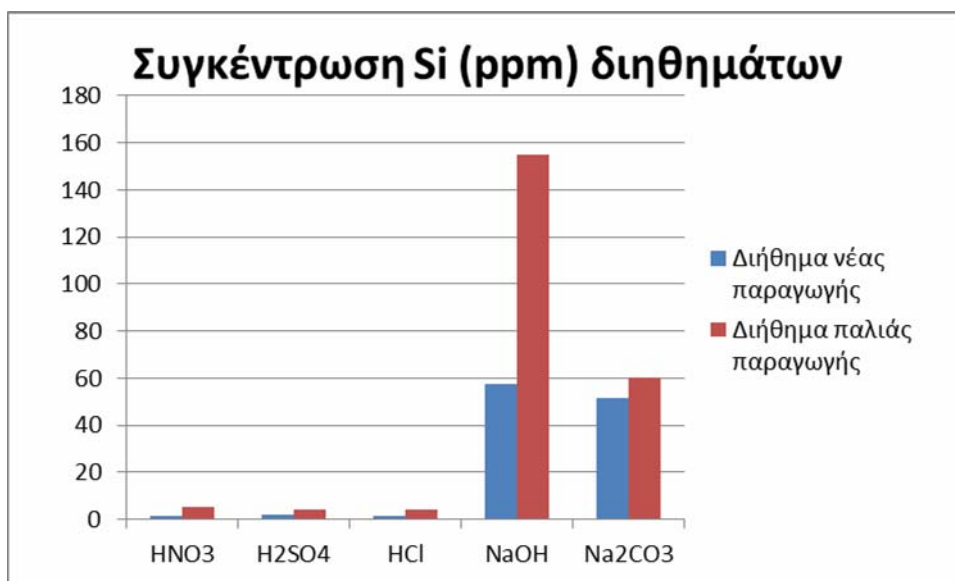
αναλυτικού αντιδραστηρίου (p.a.), για να μην περιέχουν μέταλλα, που προέρχονται από την παρασκευή τους [39].

#### **4.1.2.1.2 Αποτελέσματα και σχόλια AAS**

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Si και Ca των διαλυμάτων, των διηθημάτων, που προέρχονται από την ανάδευση (1 h) σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα. Ο σκοπός του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του πυριτίου και του ασβεστίου είναι η μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού φθοράς του γυαλιού.

**Πίνακας 4.3 Συγκεντρώσεις Si, των διηθημάτων, που προέρχονται από την ανάδευση (1 h) σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα**

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	1.71	5.493
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.151	3.934
HCl	1.551	4.407
NaOH	57.6	155
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	51,67	60,04

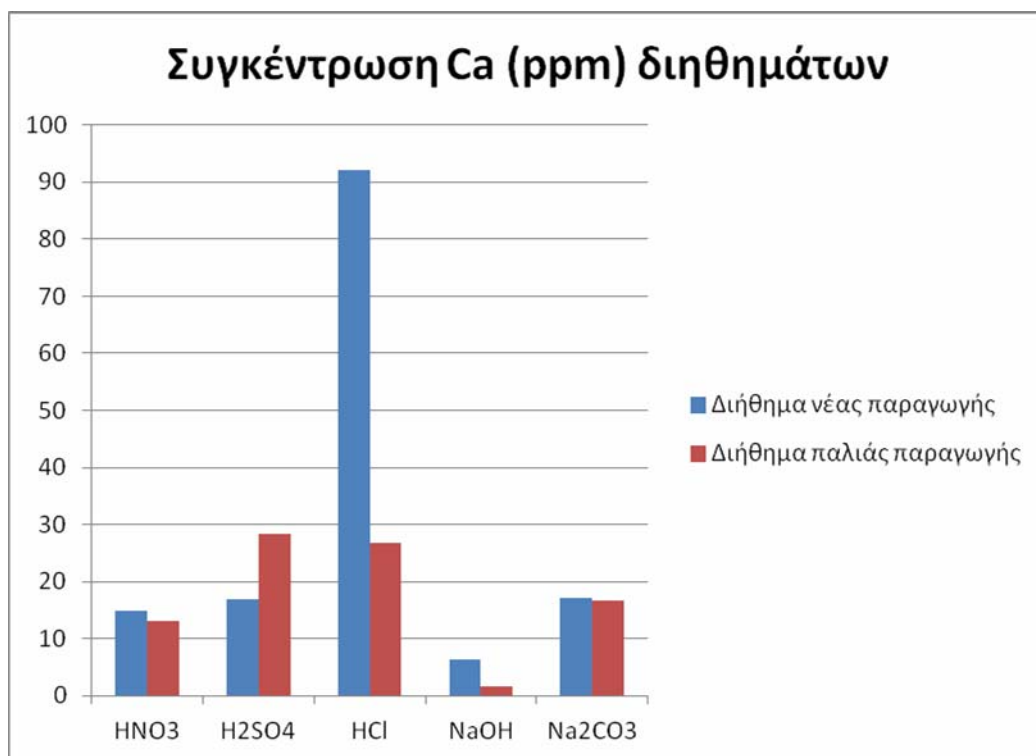


**Εικόνα 4.3** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si, των διηθημάτων, που προέρχονται από την ανάδευση (1 h) σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα

Διαπιστώνεται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου παρατηρείται στο δείγμα NaOH παλιάς παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα HCl, νέας παραγωγής. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα της παλιάς παραγωγής.

**Πίνακας 4.4** Συγκεντρώσεις Ca, των διηθημάτων, που προέρχονται από την ανάδευση (1 h) σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	15	13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,9	28,3
HCl	92	26,8
NaOH	6,3	1,65
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17,1	16,6



**Εικόνα 4.4** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca, των διηθημάτων, που προέρχονται από την ανάδευση (1 h) σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα.

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα HCl νέας παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα NaOH, παλιάς παραγωγής. Τα HNO<sub>3</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα της νέας παραγωγής, σε αντίθεση με το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου στο διήθημα παλιάς παραγωγής.

#### 4.1.2.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

##### 4.1.2.2.1 Γενικά

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον σκοπό αυτό. Ωστόσο, η διακρισιμότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός [43]. Το μέγιστο όριο μεγέθυνσης ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι περίπου 2000 διάμετροι. Συνεπώς, μερικά δομικά στοιχεία είναι αρκετά λεπτόκοκκα ή μικρά για να είναι δυνατή η παρατήρησή τους χρησιμοποιώντας οπτική μικροσκοπία. Υπό αυτές τις συνθήκες επιβάλλεται η χρήση ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, τα οποία είναι ικανά για πολύ μεγαλύτερες μεγεθύνσεις.[44] Σήμερα, λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακρισιμότητα μέσω τριών τεχνικών: της

σαρωτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (scanning electron microscopy, SEM), της σαρωτικής μικροσκοπίας (φαινομένου) σήραγγας (scanning tunneling microscopy, STM) και της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy, AFM). Οι δύο τελευταίες τεχνικές αναφέρονται μερικές φορές ως σαρωτική μικροσκοπία δειγματολήπτη (scanning probe microscopy, SPM).[43]

Για τη λήψη εικόνας με κάθε μία από τις τεχνικές αυτές, η επιφάνεια του στερεού δείγματος εξετάζεται με παλινδρομική σάρωση με μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη-ανιχνευτή (probe). Η παλινδρομική σάρωση είναι ένας τρόπος σάρωσης παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στους σωλήνες καθοδικών ακτίνων ή στους δέκτες τηλεόρασης. Μια δέσμη ηλεκτρονίων: (1) σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση  $x$ ), (2) επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και (3) μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση  $z$ ) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.[43]

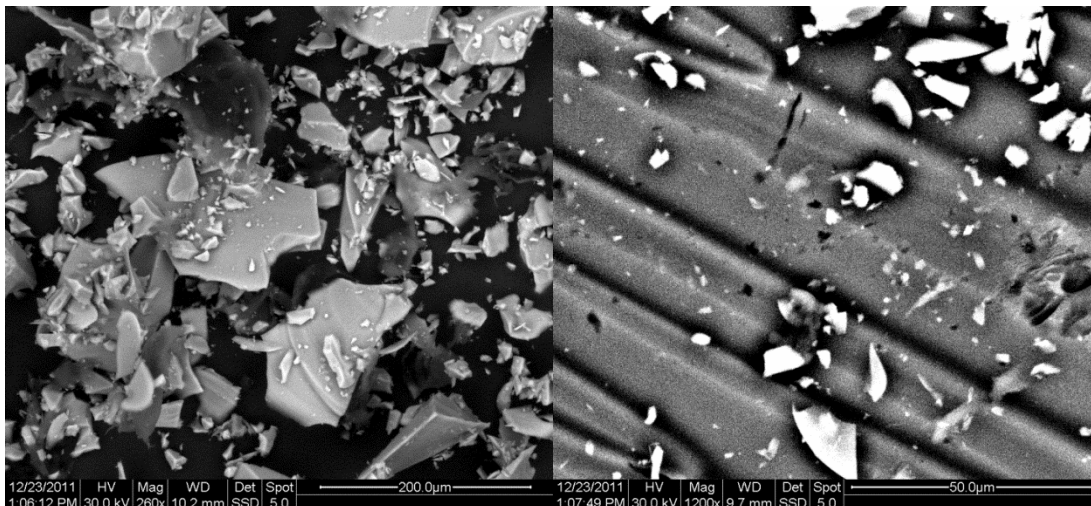
Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Electron probe microanalysis – EPMA) για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Επιφάνειες που έχουν υποστεί προσεκτική λείανση μπορούν να παρατηρηθούν ικανοποιητικά με μεγεθύνσεις από 10 έως 40.000 φορές. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα του SEM είναι  $100 \text{ \AA}$  (10 nm) ότνα το μικροσκόπιο είναι καλής ποιότητας και με άριστες συνθήκες λειτουργίας. Το κυριότερο, όμως, πλεονέκτημα είναι το μεγάλο βάθος πεδίου. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εξετάζονται και επιφάνειες ανώμαλες, χωρίς λείανση, π.χ. θραυσιγενείς επιφάνειες.[44]

Στο Σαρωτικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων Χ και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων Χ, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη [43].

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV), η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm, η ελάχιστη τιμή της οποίας περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA ( $10^{-12}$  A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου Σήμα/Θόρυβος. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται, με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό

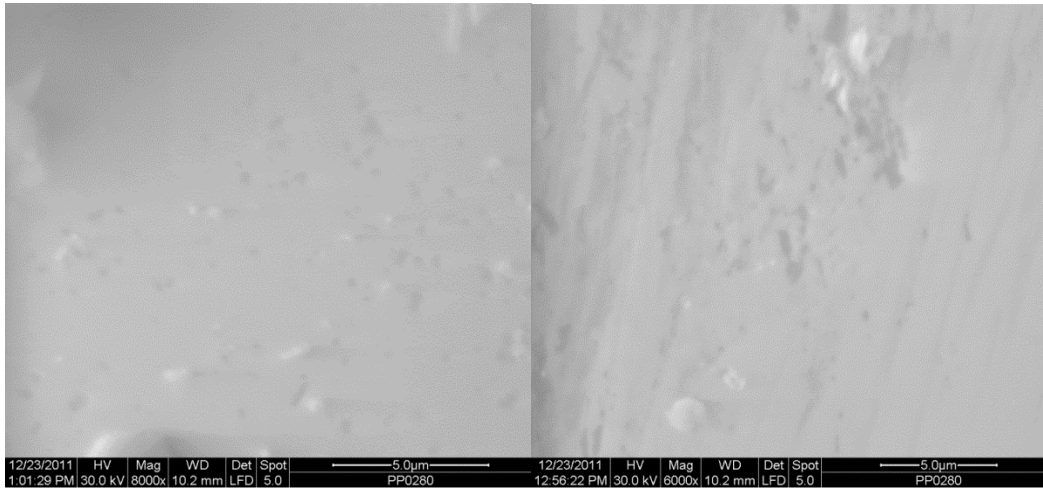
τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE=Secondary Electrons), με ενέργειες 2 έως 5 eV, και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE=Back-Scattered Electrons), με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται, επίσης, ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X αλλά και φωταύγεια. Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυμένη απεικόνιση, στη φθορίζουσα οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), το μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύνθεση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά). Όταν η σάρωση είναι πολύ αργή παρατηρείται απλώς μία φωτεινή κηλίδα μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη, όταν όμως η ταχύτητα της σάρωσης αυξηθεί πάνω από ένα όριο, τότε βλέπουμε την εικόνα. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί, και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλει αρκετά το φιλμ, αυτό βέβαια σε συνάρτηση με την ευαισθησία του.[45]

#### 4.1.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια SEM

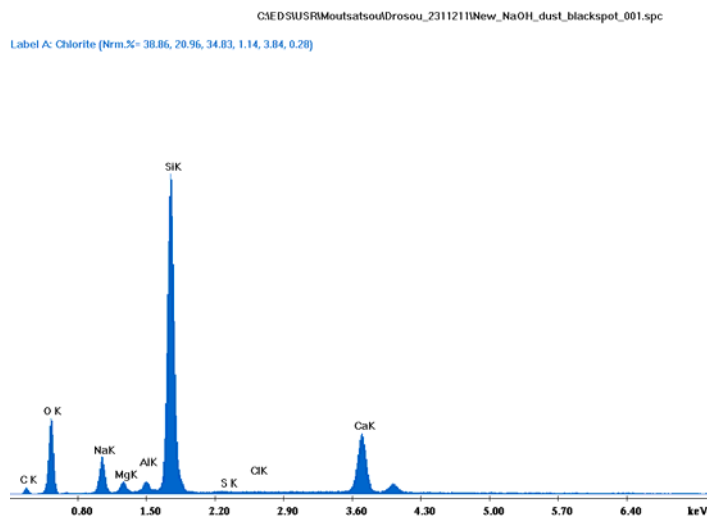


Εικόνα 4.5 Σκόνη γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 1 h σε NaOH (η αριστερή εικόνα μεγέθυνση x200 και η αριστερή εικόνα, μεγέθυνση x1200)





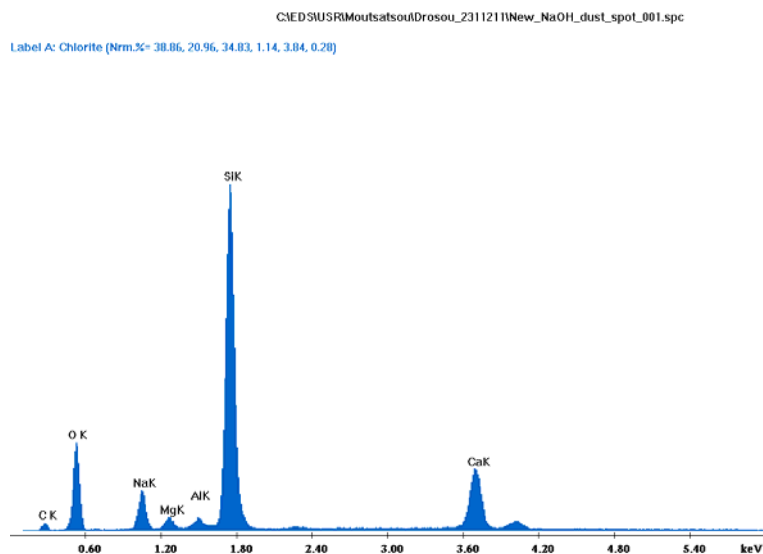
**Εικόνα 4.6** Σκόνη γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 1 h σε NaOH (η αριστερή εικόνα ,μεγέθυνση x8000 και η αριστερή εικόνα, μεγέθυνση x6000)



Element (Black Spot)	Wt %
O	39.39
Na	7.10
Mg	1.67
Al	1.16
Si	34.79
K	-
Ca	7.14
S	0.14
Cl	0.07

**Εικόνα 4.7** Στοιχειακή ανάλυση σκόνης γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (black spot) – 1 h σε NaOH

Element (Black Spot)	Wt %



Na	7.28
Mg	1.71
Al	1.07
Si	33.95
K	-
Ca	7.40
S	-
Cl	-

#### Εικόνα 4.8 Στοιχειακή ανάλυση σκόνης γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (black spot) – 1 h σε NaOH

Η σκόνη από φιάλη coca-cola, που παρέμεινε για 1 h, υπό ανάδευση και θέρμανση, σε διάλυμα NaOH, παρουσιάζει αλλαγές στην επιφάνειά της.

Όπως και στα κομμάτια γυαλιού, το οξυγόνο έχει υψηλό ποσοστό, στη σκόνη γυαλιού. Ωστόσο, τα ποσοστά του πυριτίου, νατρίου και ασβεστίου είναι ελαφρώς μειωμένα στην περίπτωση της σκόνης.

Συγκρίνοντας τις λευκές με τις μαύρες περιοχές διαπιστώνουμε ότι, παρουσιάζουν περίπου ίδια ποσοστά πυριτίου, οξυγόνου, νατρίου και ασβεστίου. Στις σκουρόχρωμες περιοχές εμφανίζονται και μικρά ποσοστά θείου και χλωρίου.

#### 4.1.2.3 Μέθοδος φασματοσκοπίας υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

##### 4.1.2.3.1 Γενικά

Το φάσμα απορρόφησης υπερέυθρου αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου που χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για την αποσαφήνιση της δομής της ένωσης. Παρέχει, λοιπόν, πληροφορίες για την φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και για τη διάταξη τους στο χώρο. Από τα φάσματα υπερέυθρου μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος της χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης, με το αντίστοιχο δείγματος γνωστής συγκέντρωσης του εν λόγω συστατικού. Αυτό συμβαίνει γιατί το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων.

Οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο (IR) οφείλονται στις μοριακές διεγέρσεις. Αυτές είναι οι διεγέρσεις δόνησης, παραμόρφωσης και περιστροφής, οι οποίες γίνονται στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση ( $S_0$ ). Τα φάσματα του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα

στην Οργανική Χημεία για την εύρεση της σύνταξης, με βάση τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων ομάδων και για την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων [46, 47].

Η υπέρυθη περιοχή καλύπτει το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ  $\sim 0,8-300 \mu$ , δηλαδή βρίσκεται ανάμεσα στην ορατή περιοχή και στην περιοχή των μικροκυμάτων. Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος διακρίνεται σε τρεις περιοχές [46]:

- I. Από  $0,8 \mu$  έως  $2,5 \mu$  (εγγύς υπέρυθρο)
- II. Από  $2,5 \mu$  έως  $50 \mu$  (κύριο υπέρυθρο)
- III. Από  $50 \mu$  έως  $300 \mu$  (άπω υπέρυθρο)

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης και περιστροφής. Ως ενεργά υπέρυθρες ενώσεις χαρακτηρίζονται εκείνες οι ενώσεις, που οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια μόνιμη διπολική ροπή ή τα μόρια εκείνα που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια και της περιστροφικής και της δονητικής διαδικασίας [46].

Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε συγκεκριμένες συχνότητες. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου, τότε πραγματοποιείται απορρόφηση. Αν ένα διατομικό μόριο ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ), δεν εμφανίζει διπολική ροπή, τότε δε διεγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας και άρα είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματοφωτομετρία. Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυσή του. Αυτό το φάσμα απορρόφησης φανερώνει τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο καθώς και τη διάταξή τους στο χώρο, φανερώνει δηλαδή τη δομή μιας ένωσης (αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα αυτής).

Γενικά το ποσό της ενέργειας που απορροφάται από μία ένωση είναι συνάρτηση του αριθμού των μορίων που υπάρχουν σε αυτή. Άρα και το υπέρυθρο φάσμα δίνει πληροφορίες για τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του συγκεκριμένου συστατικού.

Στην υπέρυθη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από την ουσία που μελετάται. Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με ελατήρια [46].

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων από τους οποίους οι βασικότεροι είναι:

- I. Δονήσεις τάσης (stretching vibrations): είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, με αποτέλεσμα να μεταβάλλουν την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάζει ο άξονας ή οι γωνίες δεσμού.

II. Δονήσεις κάμψης (bending vibrations): είναι αυτές οι οποίες χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

III. Δονήσεις σείσης (wagging vibrations): είναι αυτές που παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.

IV. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations): είναι αυτές, που συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του πεδίου ισορροπίας.

V. Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations): είναι αυτές που συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

VI. Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations): είναι αυτές που παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος-πίσω προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, αν από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, στο αντίστοιχο φάσμα θα εμφανιστούν μια σειρά από ζώνες απορρόφησης σε διαφορετικούς κυματαριθμούς, που αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης που προαναφέρθηκαν. Με αυτόν τον τρόπο θα έχουμε πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που αποτελούν το μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου) [46, 48].

Στα υπέρυθρα φάσματα, γενικά, διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές: η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ( $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) και η περιοχή αποτυπώσεως ( $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδους τάσης και είναι με προσέγγιση ανεξάρτητες της επίδρασης του υπόλοιπου μορίου. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων.

Στην περιοχή της αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου [46, 48].

Κατά τη μελέτη των φασμάτων πραγματοποιείται, αρχικά, αναγνώριση των δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο με τη βοήθεια ειδικών πινάκων. Οι πίνακες αυτοί δίνουν τις αναμενόμενες περιοχές συχνοτήτων και έντασης για κάθε δραστική ομάδα [46].

Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων με φασματοφωτομετρία FTIR είναι μικρή (5 – 10%) και περιορίζεται από τη χαμηλή ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δηλαδή μικροί συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας και από τη δυσκολία να ορίσουμε μια πραγματική γραμμή αναφοράς.

Οι κυριότερες εφαρμογές της είναι [46]:

- ✓ Η αποσαφήνιση της δομής οργανικών ενώσεων και ορισμένων ανόργανων ενώσεων.
- ✓ Ο έλεγχος της καθαρότητας των ουσιών.

- ✓ Η οργανική ποσοτική ανάλυση στη χημική βιομηχανία.

#### Μέθοδος μέτρησης

Το φάσμα υπερύθρου των πολυμερών καταγράφεται με την μέθοδο δισκίου βρωμιούχου καλίου (KBr). Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο, μικρή ποσότητα σκόνης γυαλιού αναμιγνύεται και λειοτριβείται σε ιγδίο αχάτη με μικρή ποσότητα KBr (0,6 g, αναλογία περίπου 1:150). Το στερεό μίγμα μεταφέρεται σε κατάλληλο καλούπι και μορφοποιείται στην μορφή δισκίου πάχους 1 mm σε πρέσα (ασκούμενη πίεση περίπου 10 tη, χρόνος περίπου 1 min). Η ανάμειξη και μορφοποίηση του δισκίου γίνεται σε μικρό χρονικό διάστημα προκειμένου να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το υγροσκοπικό KBr. Για την αποθήκευση και μεταφορά των δισκίων χρησιμοποιείται ξηραντήρας με silica gel [48].

Οι μετρήσεις γίνονται μέσω φασματογράφου υπερύθρου JASCO FTIR-4200. Το προς μέτρηση δισκίο τοποθετείται με ειδικό δειγματοφορέα στο εσωτερικό του φασματογράφου. Τα φάσματα εκφράζονται ως διαγράμματα διαπερατότητας (transmittance, T, %)- κυματηριθμού (wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ ), ενώ το φάσμα που μετράται ανήκει στην περιοχή 350- 7800  $\text{cm}^{-1}$ . Πριν την κάθε σειρά μετρήσεων γίνεται μέτρηση του φάσματος υπόβαθρου (background) στην περιοχή 350- 7800  $\text{cm}^{-1}$ . Ο έλεγχος των παραμέτρων της μέτρησης και η λήψη των μετρήσεων γίνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τον φασματογράφο [48].



**Εικόνα 4.9 Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR**

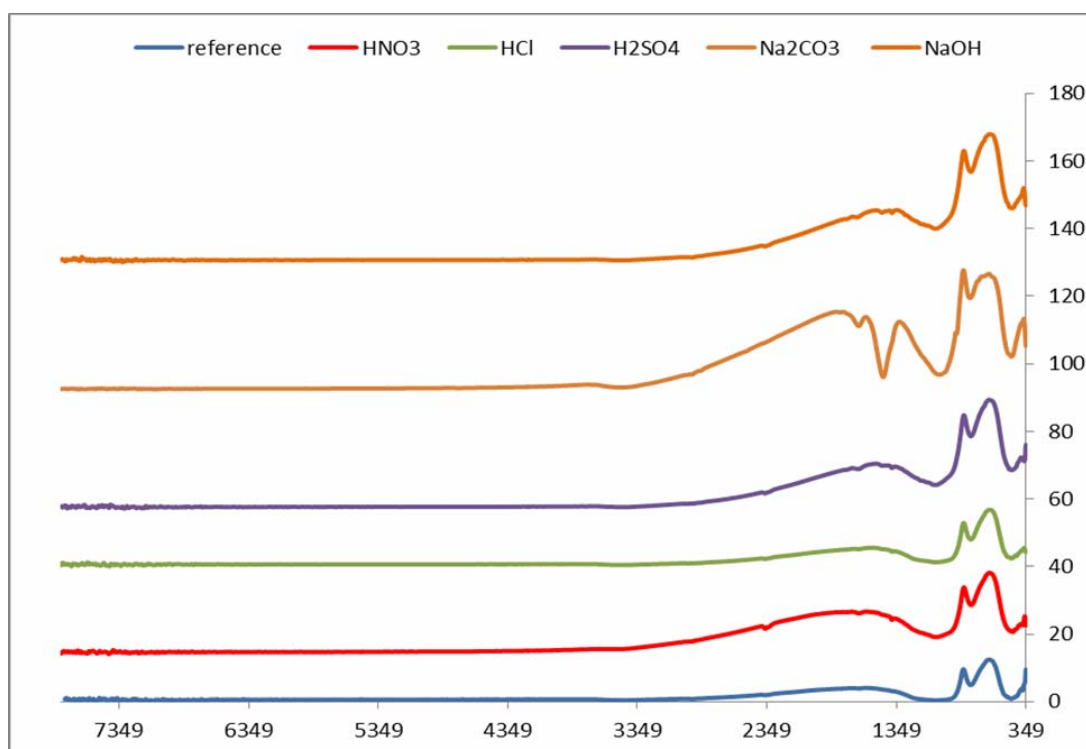
- Με τη μέθοδο αυτή μελετήθηκαν σκόνη:
- από μη επεξεργασμένες γυάλινες φιάλες παλιάς και νέας παραγωγής

- από λειοτριβειμένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που αναμίχτηκε με  $\text{HNO}_3$ , σε υψηλή θερμοκρασία
- από λειοτριβειμένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που αναμίχτηκε με  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , σε υψηλή θερμοκρασία
- από λειοτριβειμένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που αναμίχτηκε με  $\text{HCl}$ , σε υψηλή θερμοκρασία
- από λειοτριβειμένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που αναμίχτηκε με  $\text{NaOH}$ , σε υψηλή θερμοκρασία
- από λειοτριβειμένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που αναμίχτηκε με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , σε υψηλή θερμοκρασία

#### 4.1.2.3.2 Αποτελέσματα και σχόλια FT-IR

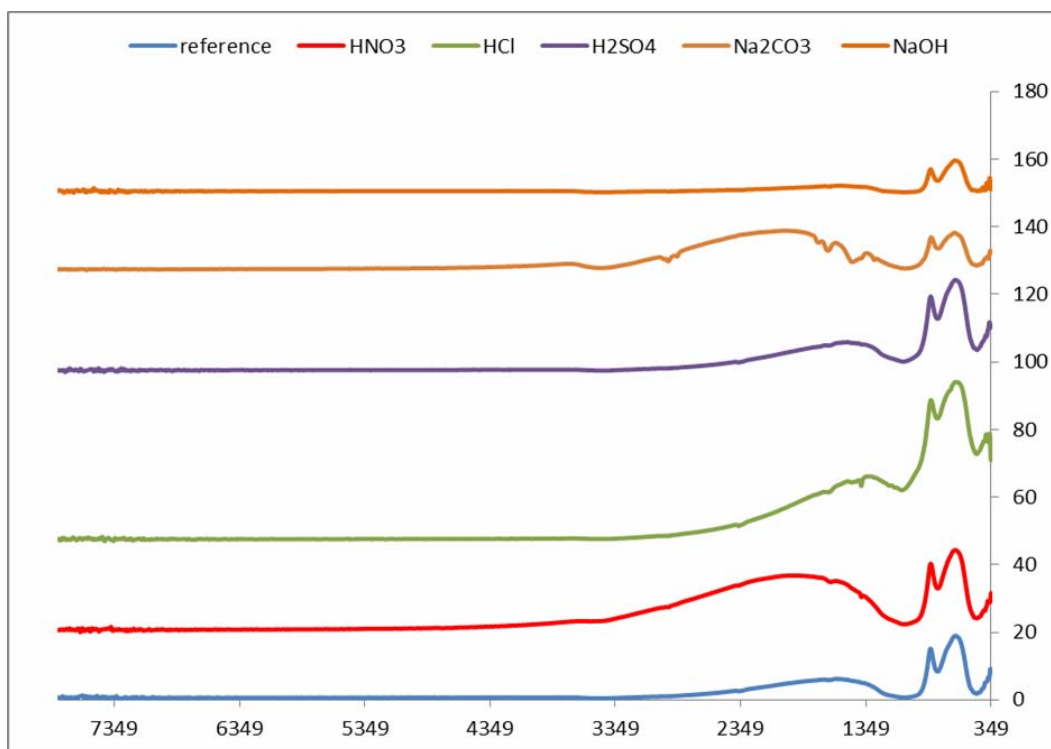
Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν η παρακολούθηση των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στο γυαλί των φιαλών, κατά τη θερμική επεξεργασία τους σε ακραία pH και σε συγκεκριμένους χρόνους.

Τα παρακάτω σχήματα δείχνουν τα φάσματα της σκόνης γυάλινων φιαλών, που προέκυψαν κατά την μέτρηση με την παρούσα μέθοδο.



Εικόνα 4.10 Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες coca-cola νέας παραγωγής που παρέμειναν, για 1 h υπό ανάδευση





**Εικόνα 4.11** Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες coca-cola παλιάς παραγωγής που παρέμειναν, για 1 h υπό ανάδευση

Στα φάσματα των γυαλιών αναφοράς (νέας και παλιάς παραγωγής) παρατηρούνται τρεις κύριες συχνότητες στα  $420\text{ cm}^{-1}$ , στα  $730\text{ cm}^{-1}$  και μία διευρυμένη συχνότητα μεταξύ  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης παρατηρούνται πολλές συχνότητες κάτω από τα  $400\text{ cm}^{-1}$  και μία πολύ διευρυμένη συχνότητα μεταξύ  $1200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . Οι συχνότητες  $420\text{ cm}^{-1}$  και  $730\text{ cm}^{-1}$  επαναλαμβάνονται σε όλα τα δείγματα που έχουν υποστεί κατεργασία τόσο για τα γυαλιά νέας όσο και για τα γυαλιά παλιάς παραγωγής. Στα φάσματα των γυαλιών που έχουν επεξεργαστεί με  $\text{Na}_2\text{CO}_2$  εμφανίζεται μία ακόμη κορυφή στα  $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφή στα  $730\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις των δεσμών κάμψης (bending stress) Si-O οι οποίοι παρατηρούνται κανονικά στα  $800\text{ cm}^{-1}$  αλλά μεταφέρεται σε χαμηλότερες συχνότητες σε γυαλιά που περιέχουν αλκάλια. Η διευρυμένη κορυφή μεταξύ  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των ασύμετρων δεσμών Si-O. Στα δείγματα του κατεργασμένου γυαλιού η συχνότητα αυτή μεταφέρεται γύρω από τα  $970\text{ cm}^{-1}$  όπου ο κυματαριθμός αυτός αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών Si-OH. Τέλος η κορυφή στα  $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται μόνο στα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με  $\text{Na}_2\text{CO}_2$  αποδίδεται στον διπλό δεσμό C=O. Αξίζει να σημειωθεί πως κυματαριθμοί γύρω από τα  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στο μοριακό νερό.

Από τα σχήματα είναι προφανές πως τα διαλύματα είχαν επιπτώσεις πάνω στα δείγματα των υάλινων φιαλών. Τα όξινα διαλύματα των HCl, HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δείχνουν να μην επιδρούν σημαντικά στους χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς που σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο. Αντίθετα με τα αλκαλικά διαλύματα των Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH οι πυριτικές ομάδες καθώς και οι τροποποιητές αλλοιώνονται (modifier ions) και οι εντάσεις



των κορυφών μειώνονται ενώ εξαφανίζονται οι κορυφές που σχετίζονται με το νερό και τα OH ενώ εμφανίζονται κυματαριθμοί ανθρακικών [61,62].

#### **4.1.2.4 Z - δυναμικό**

##### **4.1.2.4.1 Γενικά**

Το z-δυναμικό είναι ο επιστημονικός όρος του ηλεκτροκινητικού δυναμικού σε κolloειδή συστήματα [58]. Στη γλώσσα της χημείας, συνήθως συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ζήτα, ως εκ τούτου, z-δυναμικού. Από θεωρητική άποψη, το z-δυναμικό είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μέσου διασποράς και του σταθερού στρώματος υγρού, που συνδέονται με τη διασπορά των σωματιδίων.

Η τιμή των 25 mV (θετική ή αρνητική) μπορεί να λαμβάνεται ως οριακή τιμή, που χωρίζει επιφάνειες χαμηλής φόρτισης, από πολύ φορτισμένες επιφάνειες.

Η σημασία του z-δυναμικού είναι ότι σχετίζεται με τη σταθερότητα των κolloειδών διασπορών (π.χ. πολυβιταμινούχο σιρόπι). Το z-δυναμικό δείχνει το βαθμό της απώθησης των γειτονικών σωματιδίων, όπως τα φορτισμένα σωματίδια (οι βιταμίνες), όταν βρίσκονται σε διασπορά. Τα μόρια και τα σωματίδια, που είναι αρκετά μικρά, εμφανίζουν σταθερότητα στο z-δυναμικό, γιατί η διασπορά αντιστέκεται στη συνάθροιση. Όταν το δυναμικό είναι χαμηλό, η έλξη υπερβαίνει την απώση και σχηματίζονται νιφάδες.

Το z-δυναμικό χρησιμοποιείται ευρέως, για την ποσοτικοποίηση του μεγέθους του ηλεκτρικού φορτίου, σε διπλό στρώμα [59]. Συχνά, είναι η μόνη διαθέσιμη πορεία, για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του διπλού στρώματος.

Το z-δυναμικό δεν πρέπει να συγχέεται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου ή το ηλεκτροχημικό δυναμικό (επειδή οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν εμπλέκονται στην ανάπτυξη του z-δυναμικού).

Το z-δυναμικό δεν είναι άμεσα μετρήσιμο, αλλά μπορεί να υπολογιστεί με θεωρητικά μοντέλα και πειραματικά καθορίζεται από την ηλεκτροφορητική κινητικότητα ή τη δυναμική ηλεκτροφορητική κινητικότητα.

Η ηλεκτροφόρηση χρησιμοποιείται, για την εκτίμηση του z-δυναμικού των σωματιδίων, ενώ δυναμικό ροής / ρεύμα χρησιμοποιείται, για πορώδη σώματα και επίπεδες επιφάνειες. Στην πράξη, το z-δυναμικό της διασποράς υπολογίζεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ολόκληρη την διασπορά. Τα σωματίδια στο εσωτερικό της διασποράς με ένα δυναμικό ζήτα θα μεταναστεύσουν προς το ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου, με ταχύτητα ανάλογη με το μέγεθος του δυναμικού ζήτα.

Αυτή η ταχύτητα μετριέται με την τεχνική Laser Doppler Anemometer. Η αλλαγή της συχνότητας ή η μετατόπιση φάσης μιας ακτίνας λέιζερ, περιστατικό, που προκαλείται από τα κινούμενα σωματίδια, μετριέται και η κινητικότητα μετατρέπεται σε z-δυναμικό, εισάγοντας το ιζώδες διασποράς και τη διηλεκτρική διαπερατότητα [60].

#### 4.1.2.4.2 Μετρήσεις z-δυναμικού

Πίνακας 4.5 Παρουσίαση τιμών Z-δυναμικού και αγωγιμότητας, για σκόνη από φιάλες coca-cola, που παρέμειναν, για 1h, υπό ανάδευση και θερμοκρασία σε διάφορα υδατικά διαλύματα.

Δείγμα	Z-δυναμικό (mV)	Αγωγιμότητα (μS/cm)
Αναφοράς νέα παραγωγή	-26.7	37.4
Αναφοράς παλιά παραγωγή	-31.1	60.9
HNO <sub>3</sub> νέα παραγωγή	-29.4	32.1
HNO <sub>3</sub> παλιά παραγωγή	-28.2	23.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> νέα παραγωγή	-26.8	14.3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> παλιά παραγωγή	-24.4	21.5
HCl νέα παραγωγή	-28.0	15.3
HCl παλιά παραγωγή	-30.3	10.3
NaOH νέα παραγωγή	-21.8	11.9
NaOH παλιά παραγωγή	-14.8	15.7

Σύμφωνα με τη θεωρία, η τιμή των -25 mV μπορεί να λαμβάνεται ως οριακή τιμή, που ορίζει την επιφάνεια του υλικού. Παρατηρώντας τις τιμές, που προέκυψαν από μετρήσεις z-δυναμικού, διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δείγματα που προκύπτουν από την κατεργασία σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον η τιμή του ζ-δυναμικού μειώνεται κατα απόλυτη τιμή γεγονός που δείχνει την μεταβολή στην επιφάνειες των κόκκων του γυαλιού.

#### 4.1.2.5 Συμπεράσματα

Η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία της κόνεως του γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται από φιάλες παλιάς παραγωγής και νέας παραγωγής όπως άλλωστε αναμενόταν. Επίσης, το πυρίτιο εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης, όταν το γυαλί βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον.

Όσον αφορά στη συγκέντρωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα νέας παραγωγής, HNO<sub>3</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH, σε αντίθεση με το διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου στο διήθημα παλιάς παραγωγής. Πολύ μεγάλη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα HCl νέας παραγωγής λόγω της δημιουργίας CaCl<sub>2</sub>

Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των κόκκων της κόνεως. Στα μεν αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μετατοπίσεις στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου ενώ η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων. Μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων φαίνεται και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

## **Μελέτη της φθοράς γυάλινων φιαλών**

### **4.1.3 Πειραματικό μέρος**

Για τη μελέτη της φθοράς, που προκαλείται στις γυάλινες φιάλες και συγκεκριμένα στις γυάλινες φιάλες τις coca-cola, από την ίδια την coca-cola, αλλά και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθενται οι φιάλες (άδειες ή γεμάτες), κατά την αποθήκευσή τους, κατασκευάστηκαν διαλύματα και δημιουργήθηκαν συνθήκες, αντίστοιχες με τις πραγματικές ή εντονότερες από αυτές, έτσι ώστε να επιτύχουμε επιταχυνόμενη γήρανση του γυαλιού. Στην εργασία αυτή θελήσαμε να μελετήσουμε τόσο τη φθορά, που προκαλείται εσωτερικά στη γυάλινη φιάλη, όσο και τη φθορά, που προκαλείται στην εξωτερική επιφάνεια της γυάλινης φιάλης. Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκαν φιάλες coca-cola, που είχαν αποθηκευτεί, σε εξωτερικό χώρο (παλιά παραγωγή) και φιάλες, που είχαν μόλις βγεί από τη γραμμή παραγωγής (νέα παραγωγή).

Αναλυτικότερα, για τη μελέτη της φθοράς στην εσωτερική επιφάνεια των φιαλών ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα. Φιάλες coca-cola των 250 ml, πληρώθηκαν με 250 ml όξινων ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{HCl}$ ), βασικών ( $\text{NaOH}$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και ουδέτερων (υπερκαθαρό και απιονισμένο νερό) διαλυμάτων. Επίσης, μελετήθηκε και η συμπεριφορά κενών φιαλών. Με κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα πληρώσαμε δύο φιάλες, μια παλιάς παραγωγής και μια νέας παραγωγής. Οι φιάλες κλείστηκαν με αλουμινόχαρτο. Το αλουμινόχαρτο τοποθετήθηκε με τη γυαλιστερή του επιφάνεια προς το εσωτερικό της φιάλης, έτσι ώστε να αντανakλάται η θερμότητα στο εσωτερικό της. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Δείγματα λαμβάνονταν από κάθε φιάλη την πρώτη, την τρίτη, την έβδομη και την δεκατη πέμπτη μέρα και αποθηκεύονταν, για περαιτέρω μελέτη. Τα διαλύματα, που λαμβάνονταν, για περαιτέρω μελέτη, αποθηκεύονταν σε πλαστικά φιαλίδια, έτσι ώστε να μην συμβεί μετανάστευση ιόντων ή άλλα φαινόμενα, που θα ξεφύγουν από τον έλεγχο του παρατηρητή. Τα πειράματα, που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 4.6 Πίνακας καταγραφής των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες coca-cola**

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>pH</b>	<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)</b>
Νέα παραγωγή κενό	-	60
Παλιά παραγωγή κενό	-	60
Νέα παραγωγή HNO <sub>3</sub>	0,55	60
Παλιά παραγωγή HNO <sub>3</sub>	0,55	60
Νέα παραγωγή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	60
Παλιά παραγωγή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	60
Νέα παραγωγή HCl	0,65	60
Παλιά παραγωγή HCl	0,65	60
Νέα παραγωγή NaOH	14	60
Παλιά παραγωγή NaOH	14	60
Νέα παραγωγή απιονισμένο νερό	6	60
Παλιά παραγωγή απιονισμένο νερό	6	60
Νέα παραγωγή υπερκαθαρό νερό	7	60
Παλιά παραγωγή υπερκαθαρό νερό	7	60
Νέα παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	60
Παλιά παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	60

Τα διαλύματα, με τα οποία πληρώθηκαν οι φιάλες, παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml (250 ml, για τη φιάλη παλιάς παραγωγής και 250 ml, για τη φιάλη νέας παραγωγής) . Στις ογκομετρικές φιάλες μεταγγίστηκαν οι ποσότητες των οξέων ή των βάσεων, που υπολογίστηκαν με σκοπό το τελικό διάλυμα να έχει συγκεκριμένο αριθμό ιόντων και συνεπώς και συγκεκριμένο pH και στη συνέχεια συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Το θεωρητικό pH, που είχε υπολογιστεί επιβεβαιώθηκε με μέτρηση των διαλυμάτων, που προέκυψαν με πεχάμετρο.

Οι όγκοι των διαλυμάτων και η μάζα των ουσιών, που μεταγγίστηκαν στις ογκομετρικές φιάλες, για την παρασκευή των τελικών διαλυμάτων (με τα οποία

πληρώθηκαν οι φιάλες) και οι αρχικές τους περιεκτικότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 4.7 Περιεκτικότητες, όγκοι και μάζες των διαλυμάτων που εισήχθηκαν στις φιάλες coca-cola**

<b>ΔΙΑΛΥΜΑ (500 ml)</b>	<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>ΟΓΚΟΣ Η ΜΑΖΑ ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ</b>
κενό	-	-
HNO <sub>3</sub>	65 % w/v	9,85 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 -97 % w/v	8,65 ml
HCl	> 37 % w/v	8,8 ml
NaOH	4 M	500 ml
απιονισμένο νερό	-	500 ml
υπερκαθαρό νερό	-	500 ml
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1M	53 g

Στα αλουμινόχαρτα, με τα οποία είχαν καλυφθεί οι φιάλες, εμφανίστηκαν φθορές.

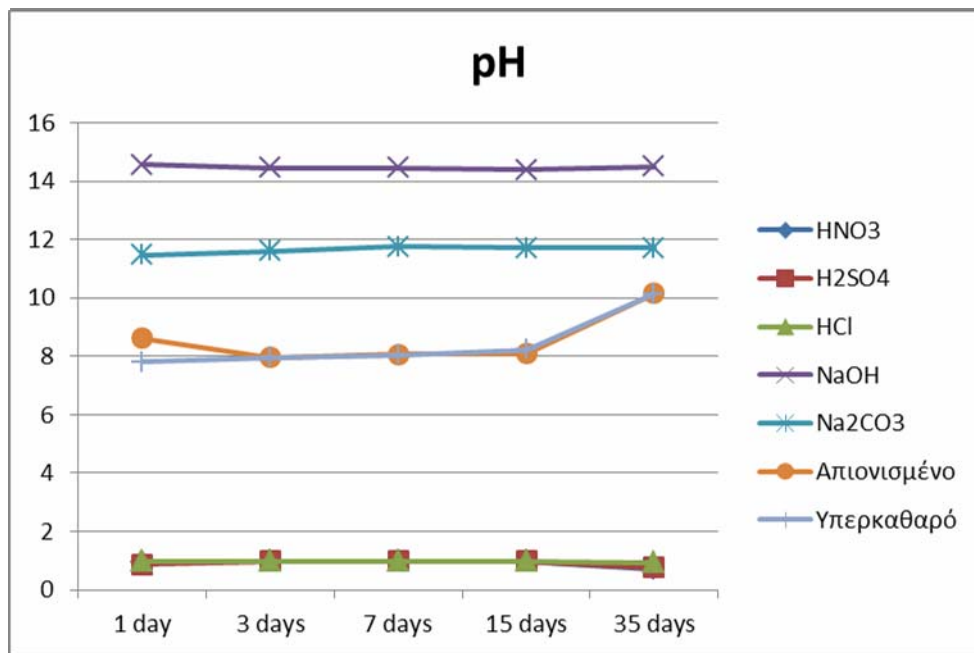


**Εικόνα 4.12** Φιάλες coca-cola πληρωμένες με διάλυμα NaOH, παλιάς και νέας παραγωγής, μετά από τρεις μέρες παραμονής τους στους 60 °C

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται τα pH, που μετρήθηκαν και τα ιόντα που περιείχαν τα τελικά διαλύματα, ενώ παραστατικά οι μετρήσεις φαίνονται στα αντίστοιχα γραφήματα.

**Πίνακας 4.8** Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C

	1 ημ	3 ημ	7 ημ	15 ημ	35 ημ
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,96	0,98	0,98	0,97	0,71
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,88	0,97	0,98	0,97	0,75
<b>HCl</b>	0,98	0,98	0,97	0,97	0,94
<b>NaOH</b>	14,56	14,46	14,45	14,4	14,5
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	11,48	11,6	11,75	11,72	11,72
<b>Απιονισμένο</b>	8,63	7,96	8,07	8,1	10,15
<b>Υπερκαθαρό</b>	7,8	7,96	8,04	8,23	10,14



Εικόνα 4.13 Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C

Παρατηρούμε ότι το pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, για 1, 3, 7, 15 ημέρες δεν έχει μεταβληθεί. Μικρή μεταβολή παρουσιάζει το pH των διαλυμάτων του HNO<sub>3</sub> και του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (της τάξης του 0,2 βαθμών), κατά την παραμονή τους στο πυριατήριο, για 35 ημέρες. Για τις ίδιες συνθήκες, μεγαλύτερη μεταβολή παρουσιάζουν το απιονισμένο και το υπερκαθαρό νερό (της τάξης των 2 βαθμών).

Πίνακας 4.9 Καταγραφή των ιόντων H<sup>+</sup> των διαλυμάτων που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C

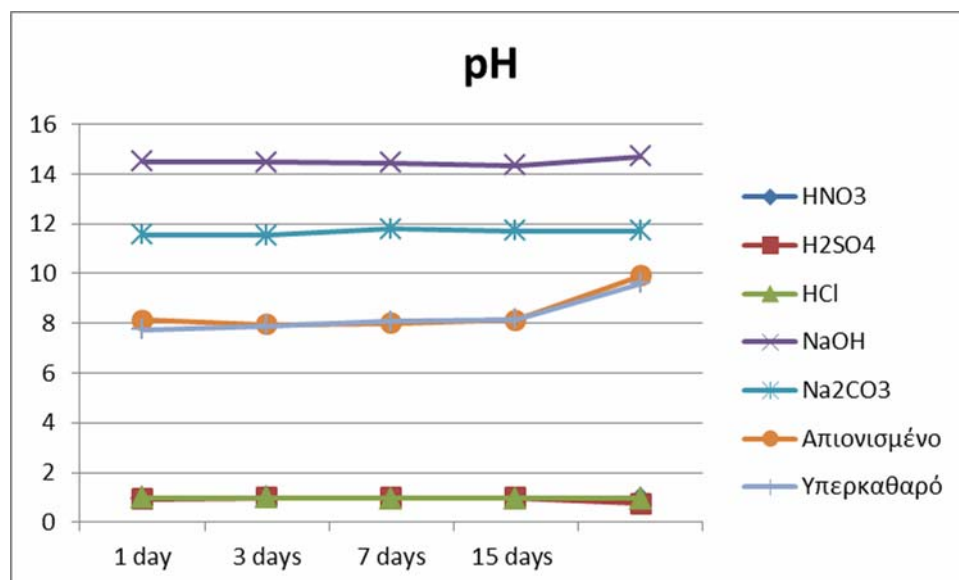
	1 ημ	3 ημ	7 ημ	15 ημ	35 ημ
HNO <sub>3</sub>	0,11	0,10	0,10	0,11	0,19
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,26	0,21	0,21	0,21	0,36
HCl	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11
NaOH	2,75*10 <sup>-15</sup>	4,37*10 <sup>-15</sup>	3,55 *10 <sup>-15</sup>	3,98 *10 <sup>-15</sup>	3,16*10 <sup>-15</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,31 *10 <sup>-12</sup>	2,51 *10 <sup>-12</sup>	1,78*10 <sup>-12</sup>	1,9*10 <sup>-12</sup>	1,91*10 <sup>-12</sup>
Απιονισμένο	0	0	0	0	0
Υπερκαθαρό	0	0	0	0	0



Παρατηρούμε ότι με το πέρασμα των ημερών τα ιόντα εμφανίζουν μια μικρή αύξηση, σε όλα τα διαλύματα. Εξάιρεση αποτελεί το  $H_2SO_4$ , το οποίο εμφανίζει υψηλή τιμή ιόντων την πρώτη μέρα. Η τιμή πέφτει την 3, 7 και 15 ημέρα και ξανά αυξάνεται την 35 ημέρα. Μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζεται στο διάλυμα του  $H_2SO_4$  και μικρότερη στο διάλυμα του HCl.

**Πίνακας 4.1 Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C**

	1 ημ	3 ημ	7 ημ	15 ημ	35 ημ
$HNO_3$	0,96	0,98	0,97	0,97	0,95
$H_2SO_4$	0,94	0,98	0,99	0,98	0,75
HCl	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96
NaOH	14,5	14,48	14,46	14,35	14,7
$Na_2CO_3$	11,56	11,54	11,78	11,71	11,71
Απιονισμένο	8,14	7,94	8	8,12	9,9
Υπερκαθαρό	7,75	7,9	8,07	8,16	9,59



**Εικόνα 4.14 Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C**

Παρατηρούμε ότι το pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, για 1, 3, 7, 15 ημέρες δεν έχει μεταβληθεί. Μικρή μεταβολή

παρουσιάζει το pH των διαλυμάτων του NaOH (της τάξης του 0,3 βαθμών) και του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (της τάξης του 0,2 βαθμών), κατά την παραμονή τους στους 60 °C, για 35 ημέρες. Για τις ίδιες συνθήκες, μεγαλύτερη μεταβολή παρουσιάζουν το απιονισμένο και το υπερκαθαρό νερό (της τάξης των 1,5 βαθμών).

**Πίνακας 4.2 Καταγραφή των ιόντων, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C**

	1 ημ	3 ημ	7 ημ	15 ημ	35 ημ
HNO <sub>3</sub>	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,23	0,21	0,20	0,21	0,36
HCl	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11
NaOH	3,16*10 <sup>-15</sup>	3,31*10 <sup>-15</sup>	3,47*10 <sup>-15</sup>	4,47*10 <sup>-15</sup>	2 *10 <sup>-15</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,75*10 <sup>-12</sup>	2,88*10 <sup>-12</sup>	1,66*10 <sup>-12</sup>	1,95*10 <sup>-12</sup>	1,91*10 <sup>-12</sup>
Απιονισμένο	0	0	0	0	0
Υπερκαθαρό	0	0	0	0	0

Παρατηρούμε ότι με το πέρασμα των ημερών τα ιόντα εμφανίζουν μια μικρή αύξηση, σε όλα τα διαλύματα. Εξαιρέση αποτελεί το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, το οποίο εμφανίζει υψηλή τιμή ιόντων την πρώτη μέρα. Η τιμή πέφτει την 3, 7 και 15 ημέρα και ξανά αυξάνεται την 35 ημέρα. Μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζεται στο διάλυμα του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και μικρότερη στο διάλυμα του HCl και του HNO<sub>3</sub>.

#### 4.1.4 Χαρακτηρισμός φιαλών coca-cola

Για τη μελέτη των φιαλών της coca-cola, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό της φθοράς:

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)
- Προφιλόμετρο

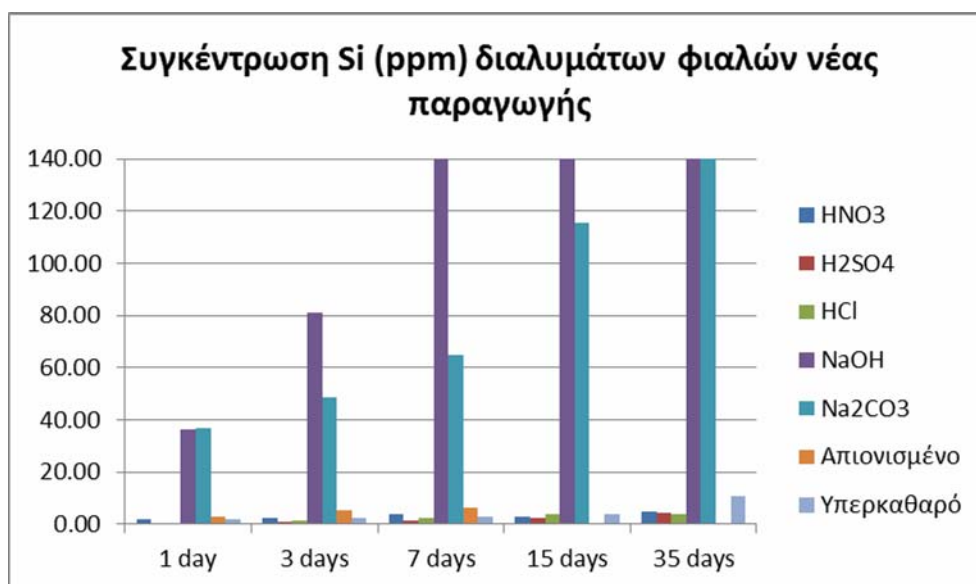
##### 4.1.4.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

###### 4.1.4.1.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Si και Ca των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες.

Πίνακας Συγκεντρώσεις Si , των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

	1 ημέρα	3 ημέρα	7 ημέρα	15 ημέρα	35 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	1,80	2,40	3,90	3,01	4,64
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20	1,10	1,50	2,40	4,22
HCl	0,20	1,50	2,60	4,00	3,73
NaOH	36,10	81,20	367,50	931,50	2414,75
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36,65	48,67	64,66	115,34	706,50
Απιονισμένο	3,00	5,40	6,40	-	-
Υπερκαθαρό	1,70	2,33	2,99	3,74	10,79

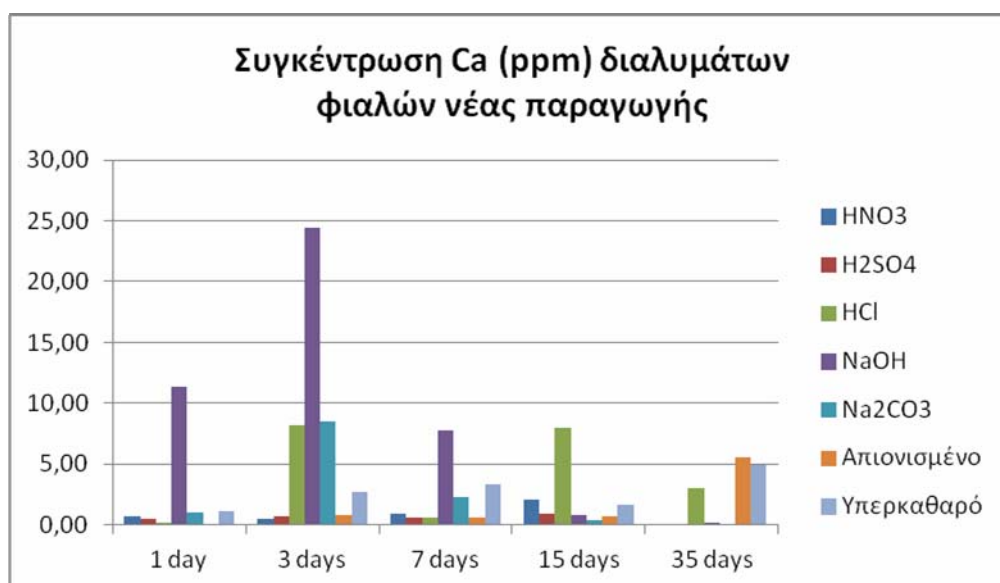


Εικόνα 4.15 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζεται στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή 35 ημερών στους 60 °C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, κατά την παραμονή του 1 ημέρα στους 60 °C. Όλα τα διαλύματα εμφανίζουν μια αυξητική τάση, ως προς τη συγκέντρωση πυριτίου, από την 1 έως την 35 ημέρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτίου στο υπερκαθαρό νερό οφείλεται στην υδρόλυση, που λαμβάνει χώρα κατά την παραμονή των φιαλών στους 60 °C.

Πίνακας Συγκεντρώσεις Ca, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

	1 ημέρα	3 ημέρα	7 ημέρα	15 ημέρα	35 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,73	0,49	0,97	2,04	0,07
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,46	0,72	0,60	0,97	0,02
HCl	0,19	8,19	0,64	7,96	3,00
NaOH	11,35	24,40	7,78	0,86	0,17
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,99	8,53	2,28	0,38	0,13
Απιονισμένο	-	0,85	0,65	0,75	5,58
Υπερκαθαρό	1,10	2,68	3,40	1,65	4,95

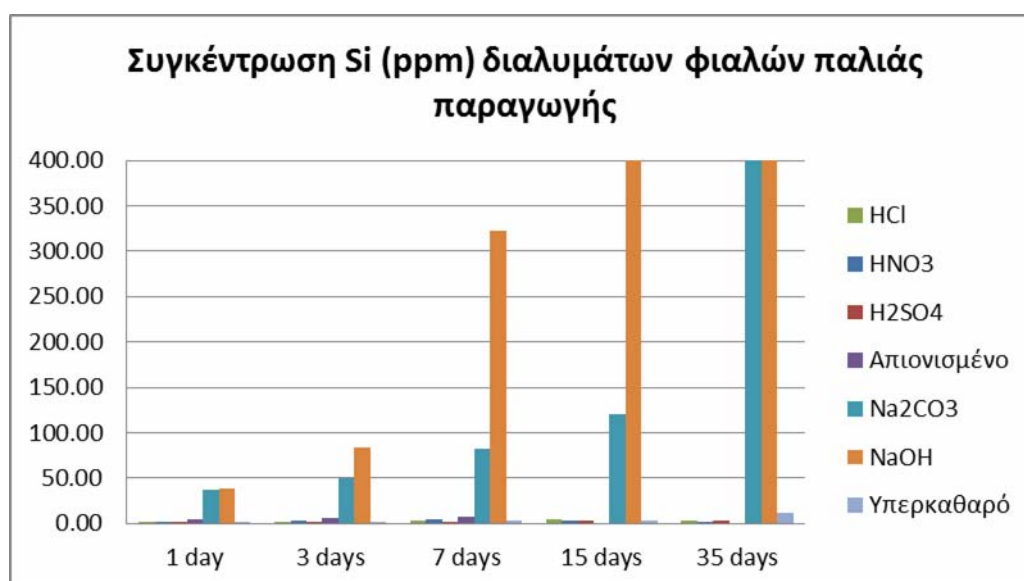


Εικόνα 4.16 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου εμφανίζεται στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή τριών ημερών στους 60 °C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα HNO<sub>3</sub>, κατά την παραμονή του 35 ημέρες. Όλα τα διαλύματα, εκτός από αυτά του απιονισμένου και του υπερκαθαρού νερού, εμφανίζουν μείωση της συγκέντρωσης Ca, κατά την 35 ημέρα.

Πίνακας Συγκεντρώσεις Si, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

	1 ημέρα	3 ημέρα	7 ημέρα	15 ημέρα	35 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	2,00	3,50	4,60	3,70	2,03
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,70	1,00	2,10	2,70	3,36
HCl	1,40	2,40	3,00	4,40	2,84
NaOH	38,80	83,70	322,50	623,00	3207,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36,65	50,33	82,54	120,60	600,00
Απιονισμένο	4,10	5,30	6,90	-	-
Υπερκαθαρό	2,00	2,10	3,10	3,50	10,96

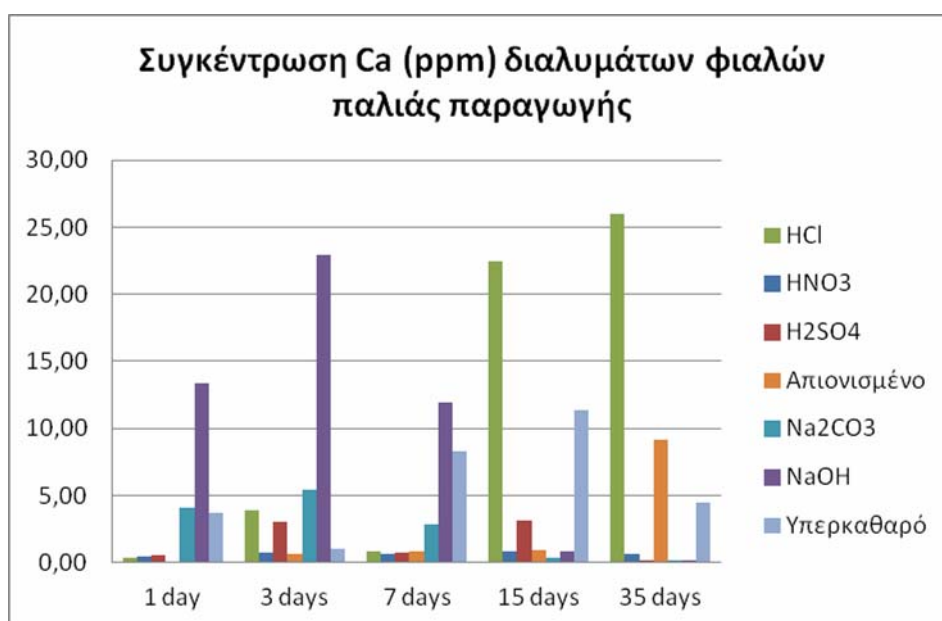


Εικόνα 4.17 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

Διαπιστώνεται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου παρατηρείται στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή του 35 ημέρες στους 60 °C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, κατά την παραμονή του 1 ημέρα στους 60 °C. Όλα τα διαλύματα εμφανίζουν μια αυξητική τάση, ως προς τη συγκέντρωση πυριτίου, από την 1 έως την 35 ημέρα.

Πίνακας Συγκεντρώσεις Ca, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

	1 ημέρα	3 ημέρα	7 ημέρα	15 ημέρα	35 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,48	0,76	0,68	0,79	0,64
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,51	3,00	0,78	3,14	0,17
HCl	0,33	3,88	0,79	22,43	26,03
NaOH	13,40	22,90	11,95	0,81	0,17
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,12	5,48	2,81	0,41	0,13
Απιονισμένο	-	0,64	0,84	0,96	9,18
Υπερκαθαρό	3,75	1,05	8,30	11,40	4,45



Εικόνα 4.18 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca, των διαλυμάτων, που προέρχονται από τις φιάλες coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους 60 °C, για 1, 3, 7, 15 και 35 ημέρες

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα HCl κατά την παραμονή του 35 ημέρες στους 60 °C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, κατά την παραμονή του 35 ημέρες στο πυριατήριο.

#### 4.1.4.2 Προφιλόμετρο (τραχύτητα)

##### 4.1.4.2.1 Γενικά

Η τραχύτητα είναι μια μηχανική ιδιότητα, η οποία προσδιορίζει κυρίως μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επιφανειών. Το μέγεθος αυτό επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια του υλικού.

Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των υλικών όπως είναι η διάβρωση, η αντοχή στην κόπωση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά κ.ά..

Η προσδιοριζόμενη τραχύτητα, κατά τρόπο μηχανικό, είναι ένα μέγεθος, το οποίο να μην επηρεάζεται από τη δομή των κρυστάλλων του στερεού, αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως οι διαφόρου τύπου ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μηχανικές ή και χημικές δράσεις.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1 mm σε 1nm, στις ακραίες περιπτώσεις. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως, σε διδιάστατες τομές και εκφράζεται μέσω των τιμών Rz, Rt, και Ra.

Αν (It) είναι το συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα (Ic) και συνήθως, είναι πέντε, δηλαδή:

$$I_t = 5 * I_c$$

Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές Rz, Rt, και Ra, όπου:

-Μέση τραχύτητα (Rz): είναι ο αριθμητικός μέσος των μέγιστων αποκλίσεων (z), οι οποίες αφορούν σε καθένα από τα πέντε βήματα (Ic), δηλαδή:

$$R_z = (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5) / 5$$

-Μέγιστη τραχύτητα (Rt): είναι η μέγιστη απόκλιση ( $z_{max}$ ), η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος (It) της ακίδας, δηλαδή:

$$R_t = z_{max} = z_3$$

-Ολική μέση τραχύτητα (Ra): είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας, που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας, ως προς μια γραμμή αναφοράς, κατά τη μέτρηση του (It), δηλαδή:

$$R_a = (1 / I_t) * \int |y| * dx$$



Η τραχύτητα των γυάλινων επιφανειών εκφράζεται συνήθως από την τιμή Ra, η οποία θεωρείται η πλέον αξιόπιστη [40].

Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Για τον προσδιορισμό της τραχύτητας των γυάλινων επιφανειών, θα χρησιμοποιηθεί ψηφιακό τραχύμετρο τύπου DIA VITE DT-100 της ASMETO-AG, με ενσωματωμένο αυτόματο εκτυπωτή και καταγραφέα του «προφίλ» της επιφάνειας. Η συσκευή αυτή συνδέεται με κινητό οδηγό τύπου DTV, στον οποίο στηρίζεται με ειδικό σύστημα οανιχνευτής τραχύτητας, που φέρει στο άκρο του αδαμάντινη ακίδα. Η ακίδα κινείται με ταχύτητα 1,0 mm/sec και το άκρο της περιγράφει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου.

Το τραχύμετρο του τύπου αυτού, διαθέτει τρεις δυνατότητες επιλογής βήματος (Ic), δηλαδή μετακίνησης της ακίδας κατά 0,25, 0,8 ή 2,5 mm, έτσι ώστε το συνολικό διανυόμενο μήκος (It) πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου να είναι: 1,25, 4,0 ή 12,5 mm αντίστοιχα. Οι μετρήσεις της τραχύτητας εκφράζονται με τιμές Rz, Rt και Ra, των οποίων το μέγιστο όριο μπορεί να ορίζεται εκ των προτέρων σε 20, 200 και 2000 μm, αντίστοιχα.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με τη βοήθεια πρότυπου δοκιμίου (δοκίμιο αναφοράς) γνωστής τραχύτητας: Ra=2,97 μm, Rt=11,78 μm και Rz=11,38 μm.

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, ως βήμα μετακίνησης της ακίδας, θα επιλεγεί το ελάχιστο δυνατό βήμα (Ic = 0,8 mm) και κατά συνέπεια το συνολικό διανυόμενο μήκος (It), θα είναι ίσο με 4,0 mm.

Προκειμένου να προσδιορισθεί η τραχύτητα των αποθεμάτων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε δοκίμιο, θα ληφθεί ικανός αριθμός μετρήσεων (πέντε μετρήσεις σε κάθε απόθεμα) και θα επιλεγεί κάθε φορά εκείνη η τιμή Ra, η οποία αντιστοιχεί στην τριάδα τιμών (Rz, Rt και Ra), με τα μικρότερα Rz και Rt.

Η επιλογή αυτή γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η προσδιοριζόμενη τιμή της τραχύτητας, να εξαρτάται κυρίως από τη μορφολογία της επιφάνειας και να παραμένει, κατά το δυνατόν, ανεξάρτητη από τυχαίες ανωμαλίες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από μηχανική φθορά ή κυρίως από βελλονισμούς, που δημιουργούνται στα αποθέματα.[40].

#### **4.1.4.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια προφιλόμετρου**

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, ως βήμα μετακίνησης της ακίδας, θα επιλεγεί το ελάχιστο δυνατό βήμα (Ic = 0,44 mm) και κατά συνέπεια το συνολικό διανυόμενο μήκος (It), θα είναι ίσο με 2,2 mm. Το μήκος της διαδρομής που επιλέχθηκε είναι μικρό διότι τα δοκίμια δεν είναι επίπεδα και έτσι εξασφαλίζεται ότι η ακίδα θα ακολουθήσει ευθεία γραμμή.

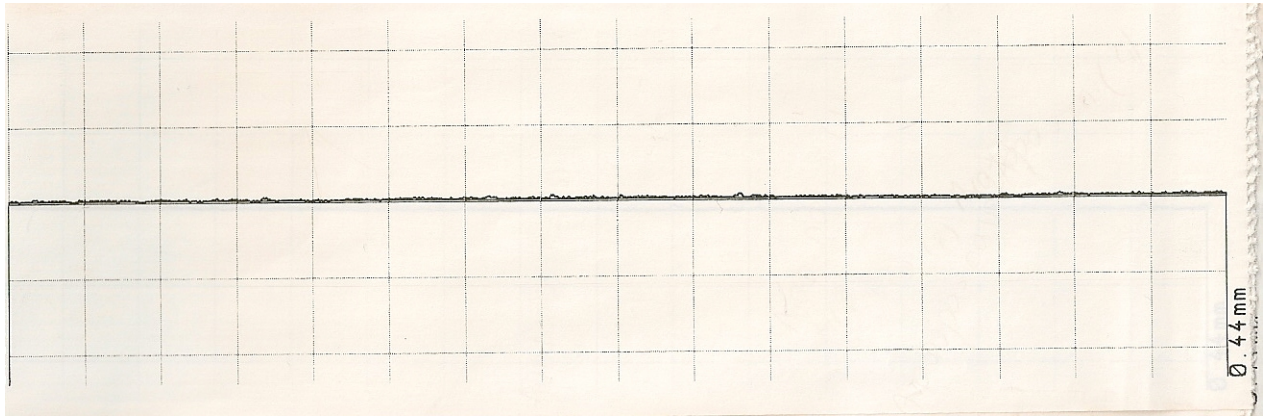
Προκειμένου να προσδιορισθεί η τραχύτητα των αποθεμάτων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε δοκίμιο, θα ληφθεί ικανός αριθμός μετρήσεων (πέντε μετρήσεις σε κάθε απόθεμα) και θα επιλεγεί κάθε φορά εκείνη η τιμή Ra, η οποία αντιστοιχεί στην τριάδα τιμών (Rz, Rt και Ra), με τα μικρότερα Rz και Rt.

Η επιλογή αυτή γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η προσδιοριζόμενη τιμή της τραχύτητας, να εξαρτάται κυρίως από τη μορφολογία της επιφάνειας και να παραμένει, κατά το δυνατόν, ανεξάρτητη από τυχαίες ανωμαλίες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από μηχανική φθορά ή κυρίως από βελλονισμούς, που δημιουργούνται στα αποθέματα.[40]

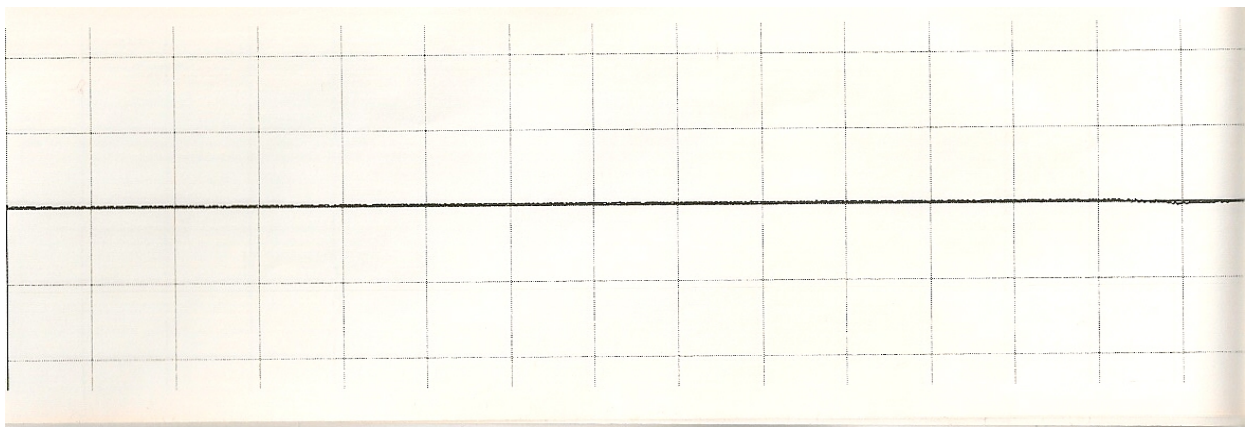
Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές της μεταβλητών ολική μέση τραχύτητα Ra καθώς και των μεταβλητών Rz και Rt.

**Πίνακας 4.3 Τιμές της μεταβλητών Ra, Rz και Rt**

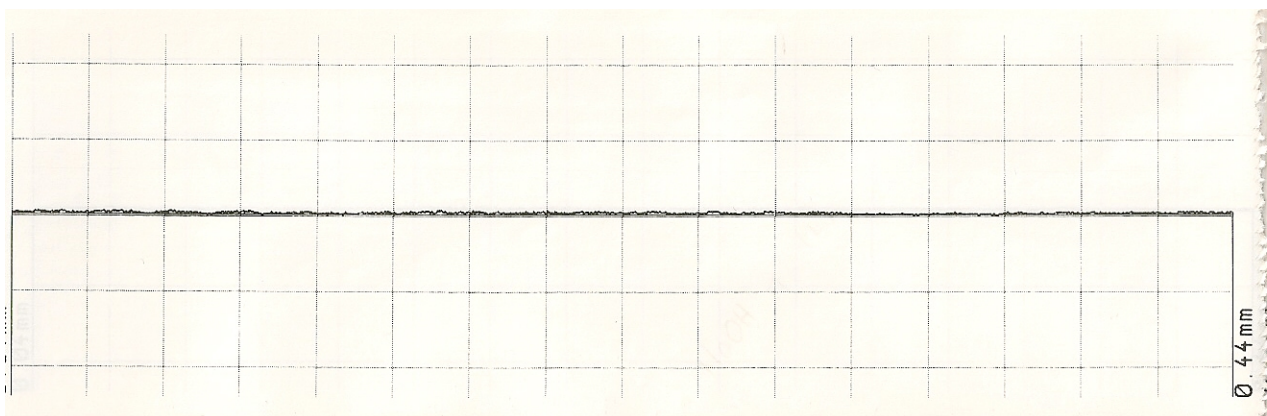
<b>Δείγμα</b>	<b>Ra</b>	<b>Rt</b>	<b>Rz</b>
<b>Αναφοράς νέο</b>	0.014	0.09	0.11
<b>Αναφοράς νέο</b>	0.014	0.05	0.09
<b>HCl νέο</b>	0.018	0.04	0.05
<b>HCl παλιό</b>	0.019	0.06	0.07
<b>NaOH νέο</b>	0.048	0.32	0.33
<b>NaOH παλιό</b>	0.068	0.22	0.39



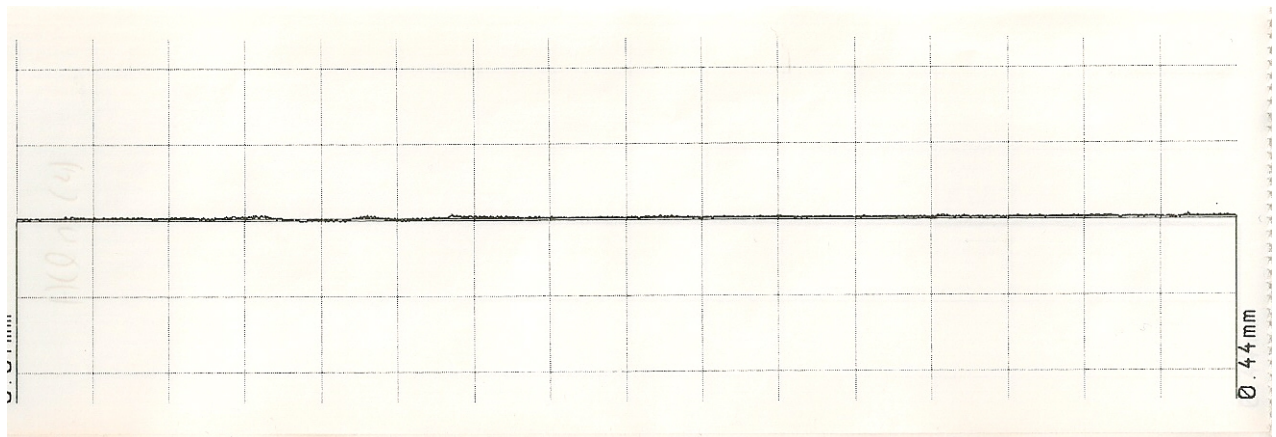
**Εικόνα 4.19 Διάγραμμα τραχύτητας δείγματος αναφοράς από φιάλη νέας παραγωγής**



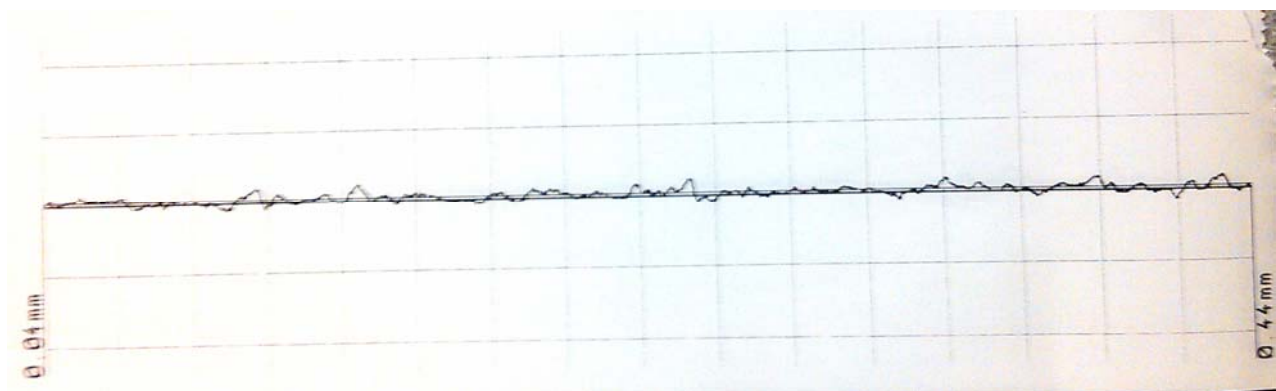
**Εικόνα 4.20 Διάγραμμα τραχύτητας δείγματος αναφοράς από φιάλη παλιάς παραγωγής**



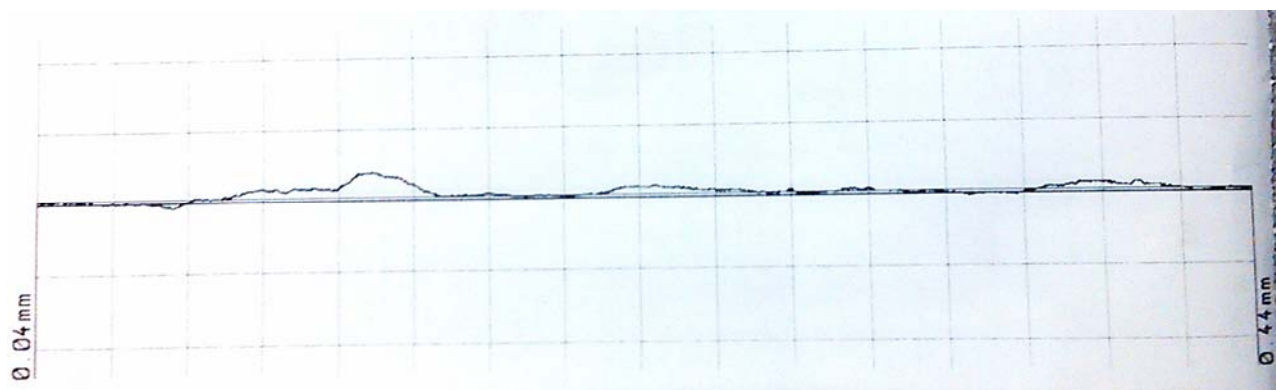
**Εικόνα 4.21 Διάγραμμα τραχύτητας γυαλιού από φιάλη νέας παραγωγής, που έχει παραμείνει σε διάλυμα HCl**



**Εικόνα 4.22** Διάγραμμα τραχύτητας γυαλιού από φιάλη παλιάς παραγωγής, που έχει παραμείνει σε διάλυμα HCl



**Εικόνα 4.23** Διάγραμμα τραχύτητας γυαλιού από φιάλη νέας παραγωγής, που έχει παραμείνει σε διάλυμα NaOH



**Εικόνα 4.24** Διάγραμμα τραχύτητας γυαλιού από φιάλη παλιάς παραγωγής, που έχει παραμείνει σε διάλυμα NaOH

Η τραχύτητα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω εκφράζεται συνήθως, από την τιμή  $R_a$ , διότι θεωρείται η πιο αξιόπιστη. Από τις τιμές του  $R_a$ , για τα δείγματα, που εξετάστηκαν με αυτή τη μέθοδο, διαπιστώνεται ότι τόσο το όξινο όσο και το βασικό περιβάλλον φθείρουν το γυαλί. Ωστόσο παρατηρείται ότι το βασικό περιβάλλον φθείρει πιο έντονα το γυαλί. Επίσης, τα γυαλιά από της φιάλες παλιάς παραγωγής εμφανίζουν εντονότερη φθορά.

## Χαρακτηρισμός επικαθήσεων στο εσωτερικό των γυάλινων φιαλών

Για τη μελέτη των επικαθήσεων, που παρατηρήθηκαν στις φιάλες coca-cola που περιείχαν διαλύματα NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό και ποιοτικό προσδιορισμό των επικαθήσεων:

- XRF
- FTIR
- XRD

Μελετήθηκε σκόνη:

- από επικαθήσεις υλικού στην εσωτερική επιφάνεια φιάλης, που περιείχε NaOH (παρέμεινε σε θερμοκρασία 60 °C για 35 ημέρες)
- από επικαθήσεις υλικού στην εσωτερική επιφάνεια φιάλης, που περιείχε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (παρέμεινε σε θερμοκρασία 60 °C για 35 ημέρες)

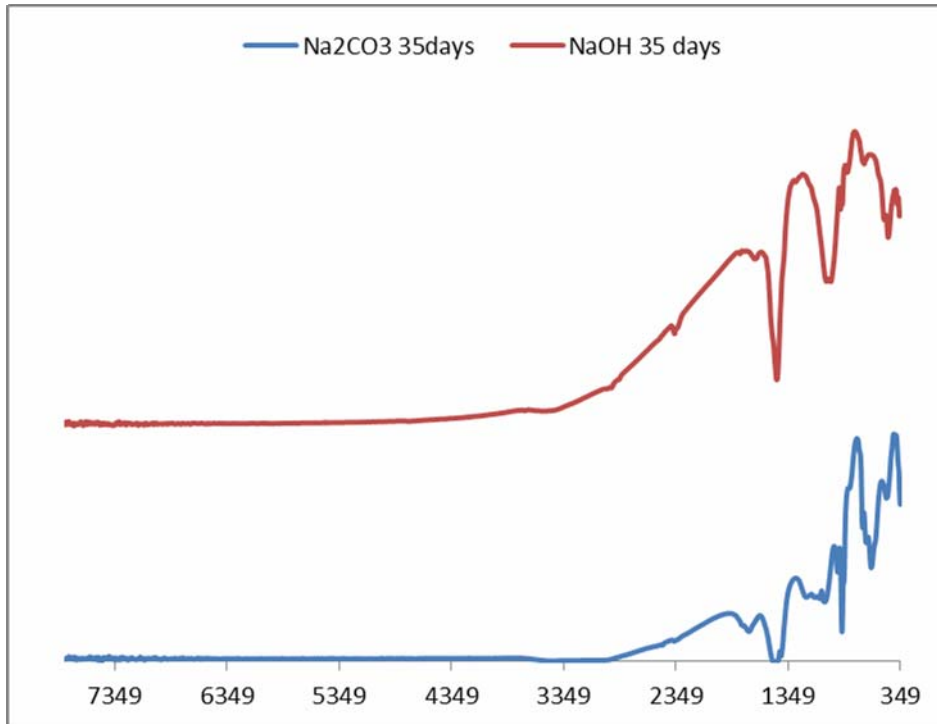
### 4.1.4.2.3 Αποτελέσματα και σχόλια FT-IR

Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν ο προσδιορισμός των ενώσεων που προέκυψαν στην εσωτερική επιφάνεια των φιαλών, μετά τη θέρμανσή τους σε περιβάλλοντα νιτρικών,θειικών και ανθρακικών ιόντων και σε συνάρτηση με συγκεκριμένους χρόνους. Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η καταγραφή τόσο κρυσταλλικών όσο και αμόρφων ενώσεων και επίσης σε μικρές συγκεντρώσεις

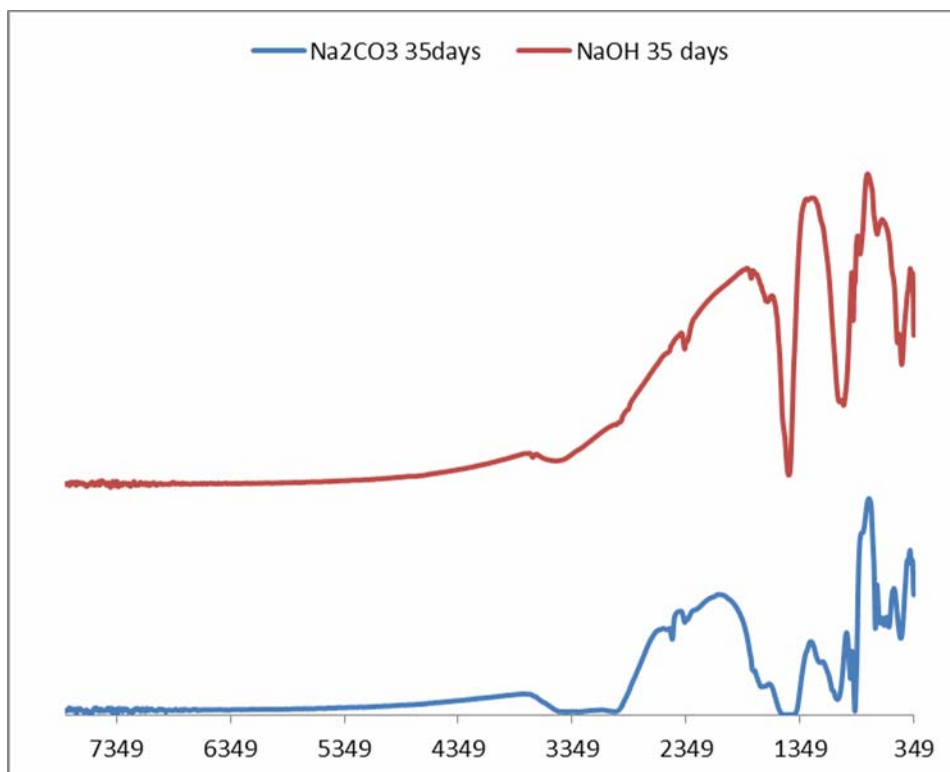
Παρακάτω δίδονται τα φάσματα των επικαθήσεων και τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων καθώς και οι παράμετροι των πειραμάτων.

Επιβεβαιώνεται η παρασκευή ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές ενώσεις όπως φαίνεται και από το XRD.





Εικόνα 4.25 Φάσμα FTIR επικαθίσεων, που προέρχονται από φιάλες coca-cola νέας παραγωγής, που παρέμειναν, για 35 ημέρες, στους 60°C



Εικόνα 4.26 Φάσμα FTIR επικαθίσεων, που προέρχονται από φιάλες coca-cola παλιάς παραγωγής, που παρέμειναν, για 35 ημέρες, στους 60°C

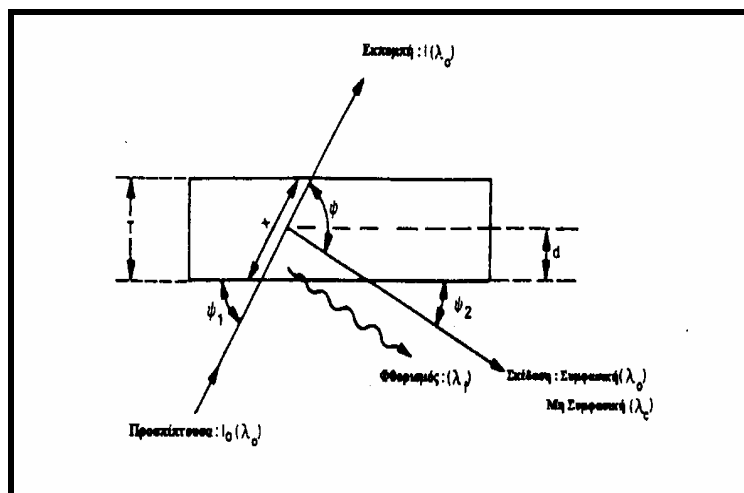
### 4.1.4.3 XRF

#### 4.1.4.3.1 Γενικά

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ, που χρησιμοποιείται ευρέως, για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στοιχείων, είναι μια μορφή φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων Χ και βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (ακτίνες Χ) κατάλληλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανέρχόμενα στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία (ακτίνες Χ) χαρακτηριστικού, για κάθε στοιχείο φάσματος [39].

Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ευρύτατα για στοιχειακή ανάλυση μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων (περιβαλλοντικά, γεωλογικά, βιολογικά, βιομηχανικά κ.ά.). Σε σύγκριση άλλες ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και η φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES), η τεχνική XRF έχει το πλεονέκτημα της μη καταστροφικής, ταχείας και χαμηλού κόστους ανάλυσης. Επίσης, επιτρέπει τη μέτρηση 83 στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα, σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και σε δείγματα διαφόρων τύπων: στερεά ή υγρά, αγωγίμα ή μη αγωγίμα. Τυπικά δείγματα αποτελούν γυαλιά, πλαστικά, έλαια, μέταλλα και κράμαρα μετάλλων, ορυκτά, πυρίμαχα υλικά, τσιμέντο και γεωλογικά υλικά. Τα δείγματα δεν πρέπει να αντιδρούν με τις ακτίνες Χ. Τα στερεά δείγματα αναλύονται υπό κενό, ενώ τα υγρά δείγματα αναλύονται σε περιβάλλον ηλίου (He).

Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει σε άτομα της ύλης, τότε προκαλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση, σκέδαση και εκπομπή/μετάδοση των ακτίνων Χ.



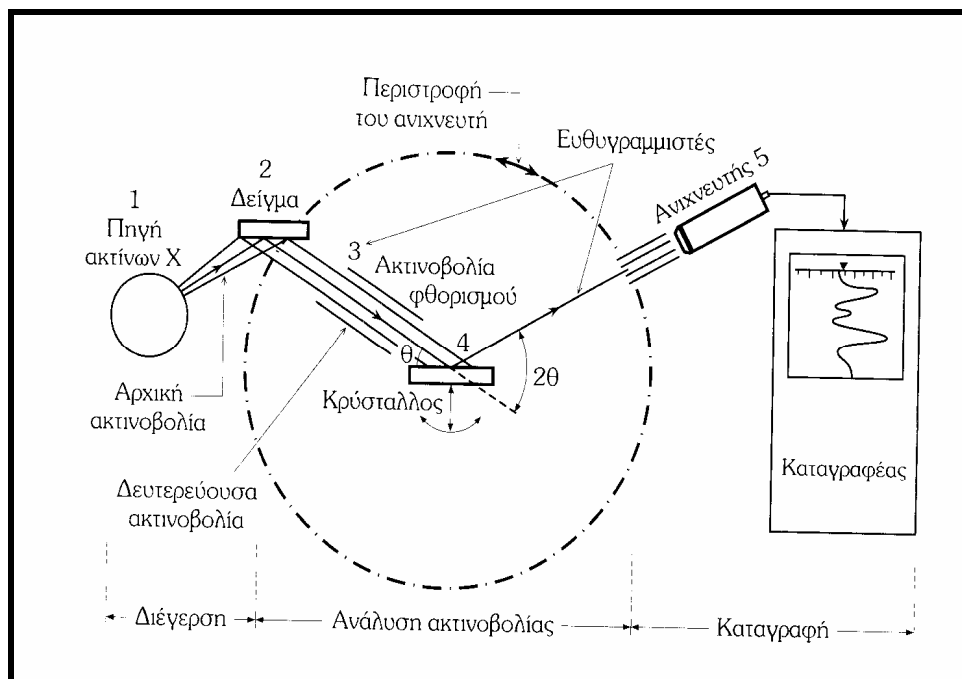
Εικόνα 4.27 Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης της ύλης με δέσμη ακτίνων-Χ

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο λαμβάνει χώρα όταν ένα άτομο απορροφά ένα φωτόνιο Χ και ιονίζεται. Στη συνέχεια, τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από εξωτερικές προς εσωτερικές στοιβάδες και κάθε τέτοια μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων Χ.



Δεν απορροφώνται φωτοηλεκτρικά όλες οι ακτίνες X. Μερικές από αυτές δε φτάνουν στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων και ακτρεύονται (σκεδάζονται) από την πορεία διάδοσης τους με ή χωρίς απώλεια ενέργειας.

Εκπομπή/μετάδοση των ακτίνων X λαμβάνει χώρα όταν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $I/I_0$ ) διαπερνά την ύλη και εκπέμπεται χωρίς μεταβολή του μήκους κύματος της ( $\lambda_0$ ).



**Εικόνα 4.28 Σχηματική διάτξη ενός φασματομέτρου ακτίνων X (φασματομέτρο διασποράς μήκους κύματος, WD-XRF διαδοχικής ανάλυσης)**

Τα ουσιώδη εξαρτήματα τα διάταξης αυτή είναι:

1. Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X
2. Το δείγμα
3. Δύο ευθυγραμμιστές (collimators), ένας πριν και ένας μετά τον κρύσταλλο
4. Ο αναλυτής-κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας

Η μέθοδος ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X έχει εξελιχθεί σε μια ταχύτατη και αυτοματοποιημένη τεχνική ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων και βρίσκει ευρεία εφαρμογή τόσο στον ερευνητικό όσο και στον βιομηχανικό χώρο [39].

#### **4.1.4.3.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός XRF**

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων και των ενώσεων, που περιέχονται στα δείγματα, που εξετάστηκαν με XRF.

Πίνακας Παράθεση των συγκεντρώσεων των στοιχείων και των ενώσεων, που προέρχονται από την εξέταση επικαθίσεων στα τοιχώματα των φιαλών της coca-cola.

ΟΞΕΙΔΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (%)			
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , από φιάλη παλιάς παραγωγής	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , από φιάλη νέας παραγωγής	NaOH, από φιάλη παλιάς παραγωγής	NaOH, από φιάλη νέας παραγωγής
Na <sub>2</sub> O	34,30%	20%	30,90%	29,40%
SiO <sub>2</sub>	15%	5,90%	22,50%	22,70%
CaO	8,24%	6,01%	20,60%	20%
MgO	3,27%	0,59%	5,92%	5,71%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70%	0,36%	1,83%	1,83%
Cl	580 ppm	79 ppm	180 ppm	130 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	310 ppm	360 ppm	0,14%	0,11%
TiO <sub>2</sub>	260 ppm	300 ppm	670 ppm	770 ppm
NiO	130 ppm	-	75 ppm	93 ppm
SO <sub>3</sub>	100 ppm	53 ppm	61 ppm	82 ppm
SrO	82 ppm	160 ppm	180 ppm	170 ppm
MnO	26 ppm	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	91 ppm	83 ppm
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	28 ppm	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	40 ppm

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα δείγματα περιέχουν τα ίδια στοιχεία ανεξάρτητα από το είδος του περιβάλλοντος. Μία πρώτη παρατήρηση είναι ότι υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων σε παλιά και νέα παραγωγή σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δείχνοντας μία σαφή τάση φθοράς των αποθηκευμένων. Ενώ είναι παραπλήσια η φθορά στο NaOH. Στο τελευταίο αυτό περιβάλλον φαίνεται να επηρεάζεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το κάλιο του γυαλιού. Γενικά όμως η φθορά όπως διαπιστώνεται από τις συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλον NaOH.

#### 4.1.4.4 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

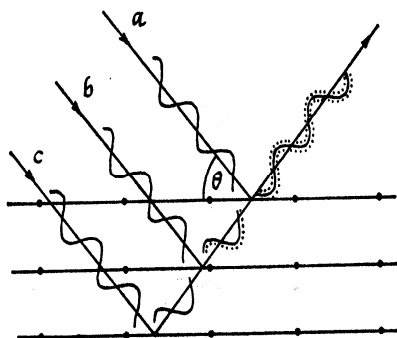
##### 4.1.4.4.1 Γενικά

Οι τεχνικές διάχυσης ακτίνων-Χ αποτελούν μια ομάδα μη-καταστρεπτικών μεθόδων που αποκαλύπτουν πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή, τη χημική σύνθεση και τα φυσικά χαρακτηριστικά υλικών και λεπτών φιλμ. Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στην παρατήρηση της διαχεόμενης έντασης μιας δέσμης ακτίνων που προσπίπτουν πάνω σε ένα δείγμα ως αποτέλεσμα τυχαίας και διαχωριζόμενης γωνίας, πόλωσης και μήκους κύματος ή ενέργειας [49].

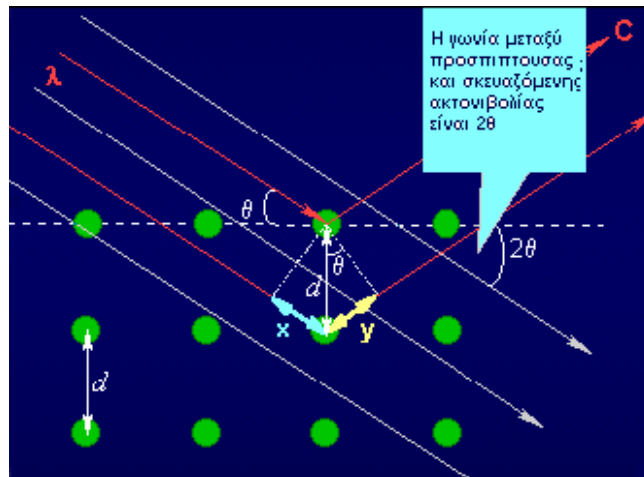
Η κρυσταλλογραφία Χ-ακτίνων (X-Ray Crystallography) αποτελεί μία τεχνική κρυσταλλογραφίας στην οποία το φάσμα, που παράγεται από την περίθλαση Χ-ακτίνων, μέσω του συνεκτικού πλέγματος (closely spaced lattice) των ατόμων σε έναν κρύσταλλο, καταγράφεται και στη συνέχεια αναλύεται, έτσι ώστε να αποκαλύψει τη φύση αυτού του πλέγματος (lattice). Οι αποστάσεις σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο μπορούν να προσδιοριστούν με τη χρήση της συνθήκης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια τα οποία περιβάλλουν τα άτομα, παρά οι ατομικοί πυρήνες αυτοί καθ' εαυτοί, είναι εκείνα τα οποία αλληλεπιδρούν με τα εισερχόμενα φωτόνια των Χ-ακτίνων [50].

Η περίθλαση ακτίνων-Χ από σκόρες είναι μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών (στερεών και σκονών) και για ποσοτικές μετρήσεις κρυσταλλικών συστατικών συνθέτων υλικών και βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία των τσιμέντων, φαρμάκων, κεραμικών, καταλυτών κλπ. [50, 51].

Πιο συγκεκριμένα, αν ακτίνες Χ, πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Αυτό φαίνεται στα σχήματα, που ακολουθούν [52].



Εικόνα 4.29 Απεικόνιση ακτίνων Χ όταν πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  [52]



**Εικόνα 4.30 Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο [53]**

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται φανερό ότι η a ακτίνα αντανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.λ.π. αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση [52].

Όταν καλύπτονται ορισμένες γεωμετρικές απαιτήσεις, οι ακτίνες-X που διαχέονται από ένα κρυσταλλικό υλικό μπορούν να συνενωθούν, παράγοντας μια περιθλώμενη δέσμη. Το 1912, ο W. L. Bragg διαπίστωσε μια προβλέψιμη συσχέτιση μεταξύ κάποιων παραγόντων [54].

1. Η απόσταση μεταξύ παρόμοιων ατομικών επιπέδων σε ένα υλικό (η ενδοατομική απόσταση) που αποκαλείται απόσταση d και μετράται σε angstroms.
2. Η γωνία περίθλασης που αποκαλείται γωνία θ και μετράται σε μοίρες. Για πρακτικούς λόγους, το περιθλασίμετρο μετρά μια γωνία διπλάσια από τη γωνία θ.
3. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X, που συμβολίζεται με το ελληνικό λάμδα ( $\lambda$ ) [54].

Ο Νόμος του W.L. Bragg έχει ως εξής :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

όπου :  $\lambda$ , το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

d, η απόσταση των σχισμών

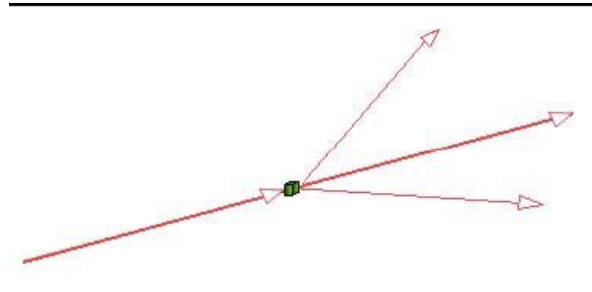
και  $\theta$ , η γωνία της διεύθυνσης ενισχυτικής συμβολής

Για n=1, η περίθλαση καλείται πρώτης τάξης, για n=2 δεύτερης τάξης κ.ο.κ.

Όταν ο n είναι ακέραιος, τα ανακλώμενα κύματα από διαφορετικά επίπεδα είναι τέλεια σε φάση μεταξύ τους και είναι υπεύθυνα (ή παράγουν) για ένα φωτεινό σημείο σε ένα κομμάτι φωτογραφικού φιλμ. Διαφορετικά, τα κύματα δεν είναι σε φάση και είτε θα

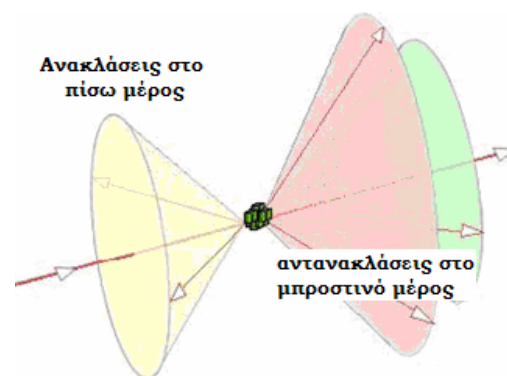
αλληλοαναιρεθούν είτε θα είναι παραπλανητικά. Η εικόνα που προκύπτει με αυτό τον τρόπο ονομάζεται διαμόρφωμα περίθλασης ακτίνων X [50, 55].

Αν μία μονοχρωματική ακτίνα X κατευθυνθεί σε έναν απλό κρύσταλλο, τότε μόνο μία ή δύο περιθλώμενες ακτίνες θα σχηματισθούν (Σχ.).



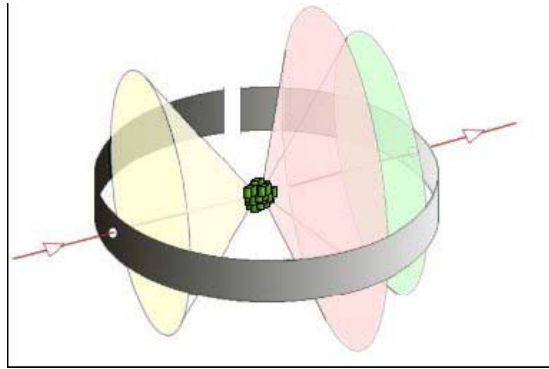
**Εικόνα 4.31 Σχηματισμός δύο περιθλώμενων ακτίνων όταν μία μονοχρωματική ακτίνα X κατευθυνθεί σε έναν απλό κρύσταλλο [53]**

Αν το δείγμα αποτελείται από δεκάδες τυχαία προσανατολισμένους απλούς κρυστάλλους, οι περιθλώμενες ακτίνες βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια κώνων οι οποίοι μπορούν να εμφανισθούν προς όλες τις κατευθύνσεις (Σχ.)



**Εικόνα 4.32 Αντανάκλασεις στο μπροστινό και στο πίσω μέρος κρυστάλλου σε πολυκρυσταλλικό δείγμα [53]**

Ένα δείγμα αποτελούμενο από εκατοντάδες κρυστάλλους (μορφής κόνεων) δείχνει ότι οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν συνεχόμενους κώνους. Ένα κυκλικό φιλμ χρησιμοποιείται για να καταγράψει την περίθλαση (Σχ.).

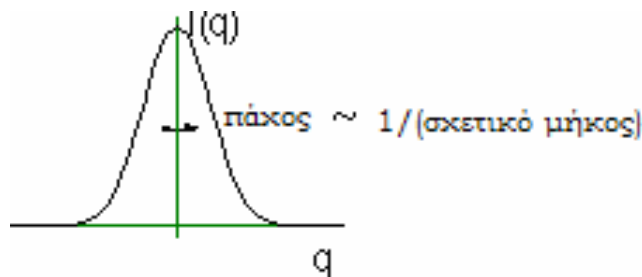


**Εικόνα 4.33 Σχηματισμός συνεχόμενων κώνων από περιθλώμενες ακτίνες σε δείγμα αποτελούμενο από εκατοντάδες κρυστάλλους (μορφής κόνων) [53,56]**

Ένας πραγματικά τρισδιάστατος κρύσταλλος αποτελείται από πολλά επίπεδα. Για να πραγματοποιηθεί περίθλαση, ο κρύσταλλος πρέπει να έχει το σωστό προσανατολισμό σε σχέση με την εισερχόμενη δέσμη ακτίνων.

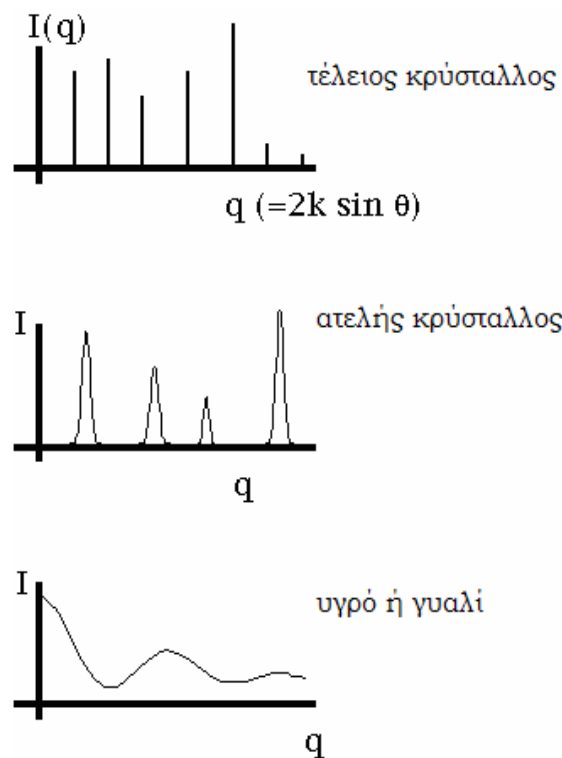
Τέλειοι κρύσταλλοι και τέλεια ευθυγραμμισμένη δέσμη οδηγούν σε πλήρη ικανοποίηση των συνθηκών περίθλασης.

Κεκλιμένα, πεπερασμένα, ατελή σχήματα επηρεάζουν κατά πολύ την ανάλυση : οι κορυφές της περίθλασης προκύπτουν διευρυμένες. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η εξάρτηση του πλάτους με το μήκος δείγματος το οποίο υφίσταται περίθλαση.



**Εικόνα 4.34 Εξάρτηση του πλάτους ημίσεως ύψους με το μήκος κύματος στο οποίο περιθλώνται ακτίνες Χ**

Για τέλειους κρυστάλλους, αποτελείται από συναρτήσεις του δέλτα (τέλεια αιχμηρές κορυφές). Για ατελείς κρυστάλλους, οι κορυφές είναι διευρυμένες. Για υγρά και γυαλί προκύπτει μια συνεχής, αργά μεταβαλλόμενη απεικόνιση (βλ. Σχ.) [57].

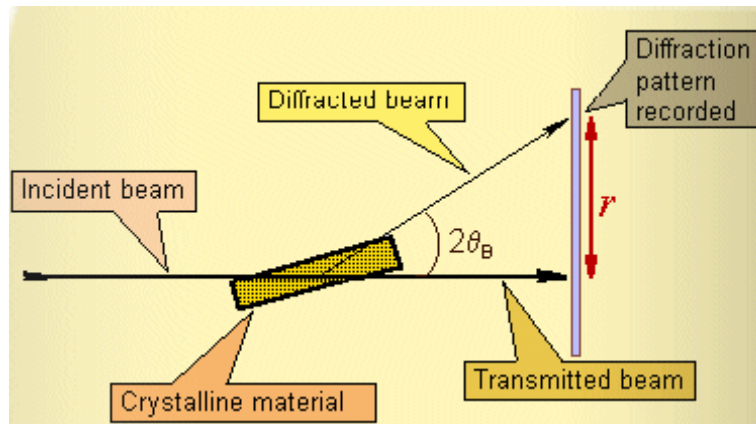


**Εικόνα 4.35 Κορυφές που προκύπτουν από ανάλυση Περίθλασης Ακτίνων Χ σε τέλειο, ατελή κρύσταλλο και γυαλί [56,57]**

#### Ερμηνεία

Η ταυτοποίηση μιας ουσίας από το φάσμα περίθλασης σκόνης βασίζεται στον προσδιορισμό της θέσης της γραμμής (σε μονάδες  $\theta$  ή  $2\theta$ ) και της έντασής της. Η γωνία περίθλασης  $2\theta$  προσδιορίζεται από την απόσταση μεταξύ καθορισμένων σειρών επιπέδων. Η απόσταση  $d$  υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg από το γνωστό μήκος κύματος της πηγής και τη μετρούμενη γωνία. Οι εντάσεις των γραμμών εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των ατομικών ανακλαστικών κέντρων σε κάθε σειρά επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος [57].





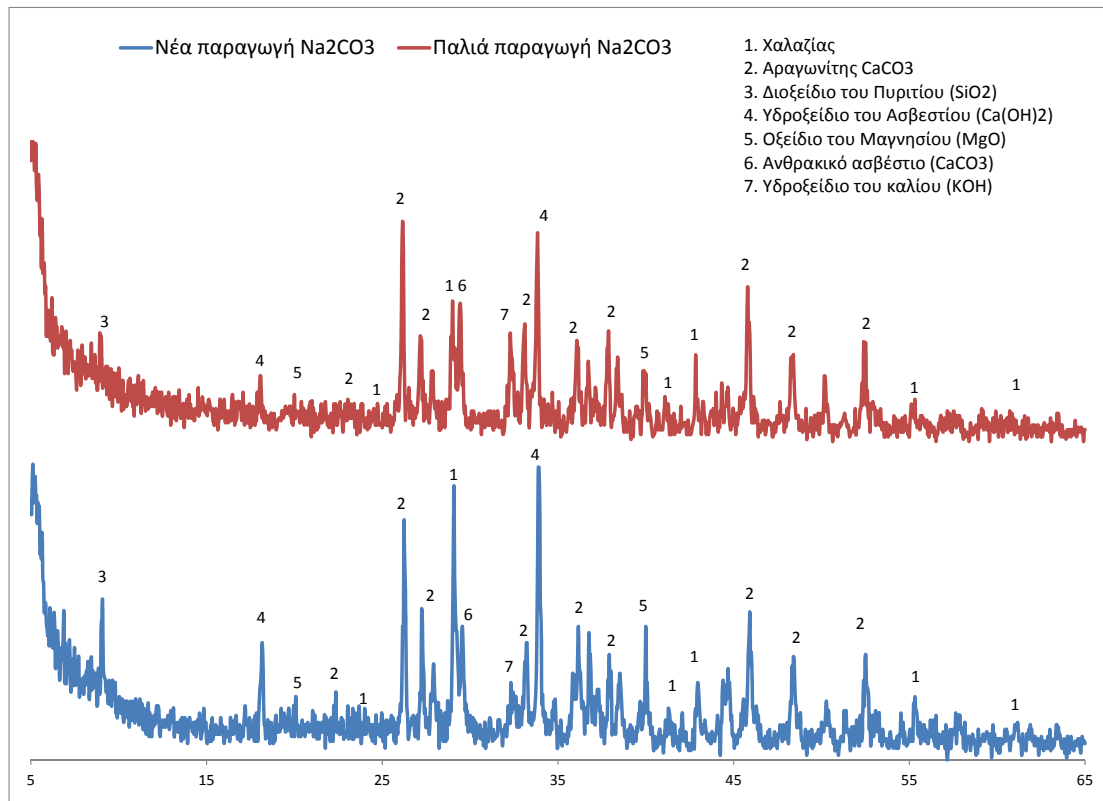
**Εικόνα 4.36** Πρότυπο της περίθλασης ακτίνων Χ. Μετρώντας την απόσταση  $r$  υπολογίζεται η γωνία  $2\theta_B$  και με βάση των νόμο του Bragg υπολογίζεται το  $d$  [57]

#### 4.1.4.4.2 Αποτελέσματα και σχόλια XRD

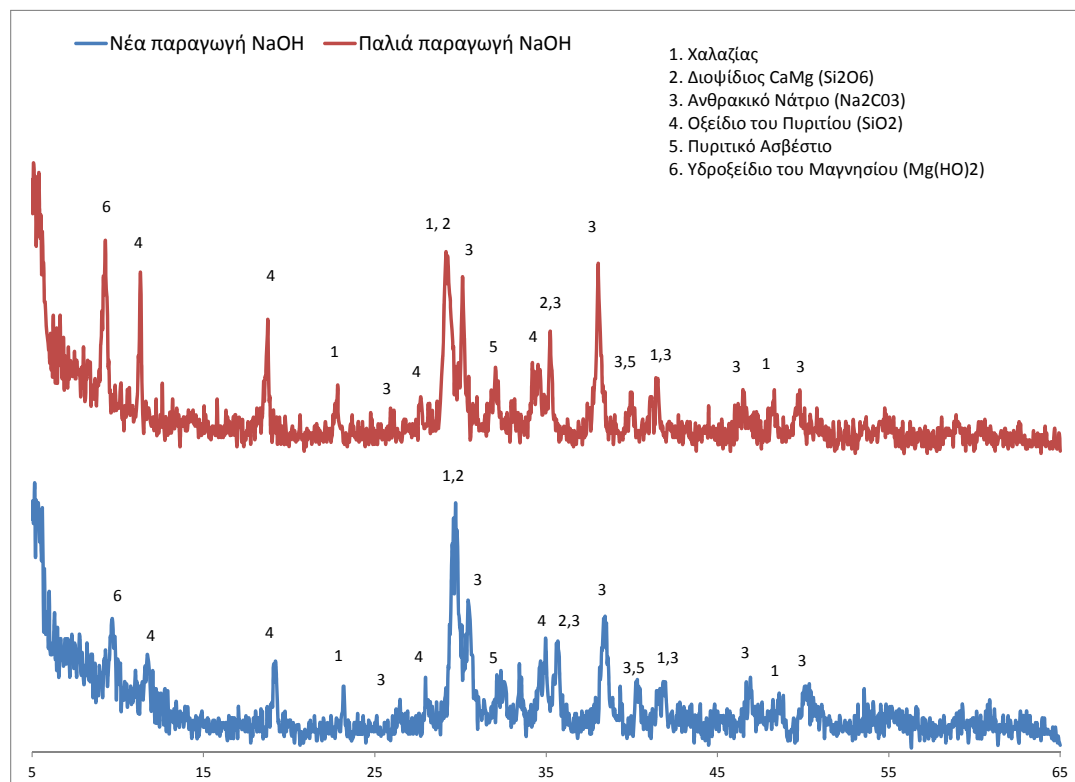
Στην παρούσα εργασία με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ εξετάζεται η δομή των επικαθίσεων που δημιουργήθηκαν μέσα στις γυάλινες φιάλες κατά την παραμονή τους 35 ημέρες στους  $60^\circ\text{C}$ .

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ευρειών γωνιών σκέδασης ακτίνων Χ στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι της εταιρίας Siemens, τύπου D5000. Η μονοχρωματική ακτινοβολία που χρησιμοποιείται ήταν  $\text{Cu-K}\alpha$ , μήκους κύματος  $1,54056 \text{ nm}$ . Οι αποτυπώσεις λαμβάνονται στα  $30 \text{ mA}$  και  $40 \text{ kV}$  στην περιοχή γωνιών  $2\theta$  από  $5-65^\circ$  (εύρος βήματος  $\Delta\theta = 0,4^\circ$ ) με ταχύτητα σάρωσης  $0,04^\circ/\text{second}$ . Τα προς εξέταση δείγματα, αφού έχουν λειοτριβηθεί πολύ καλά, τοποθετούνται σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα [56].

Στη συνέχεια ακολουθούν τα ακτινοδιαγράμματα ακτίνων Χ, που αφορούν τις επικαθίσεις που δημιουργήθηκαν στις γυάλινες φιάλες.



Εικόνα 4.37 Ακτινοδιαγράμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Εικόνα 4.38 Ακτινοδιαγράμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με NaOH

**Πίνακας 4.3 Ορυκτολογικές φάσεις επικαθήσεων γυάλινων φιαλών**

Ορυκτολογικές Φάσεις	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> από φιάλη παλιάς παραγωγής	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> από φιάλη νέας παραγωγής	NaOH από φιάλη παλιάς παραγωγής	NaOH από φιάλη νέας παραγωγής
Χαλαζίας	+	+	+	+
Αραγωνίτης	+	+		
Διοξείδιο του πυριτίου	+	+		
Υδροξείδιο του ασβεστίου	+	+		
Οξείδιο του μαγνησίου	+	+		
Υδροξείδιο του καλίου	+	+		
Διοψίδιος			+	
Ανθρακικό νάτριο			+	+
Πυριτικό ασβέστιο			+	+
Υδροξείδιο του μαγνησίου			+	+

#### 4.1.4.5 Συμπεράσματα

Η συγκέντρωση του πυριτίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν στις φιάλες νέας παραγωγής εμφανίζει αυξητική τάση με το πέρασμα των 35 ημερών, σε όλα τα δείγματα (όξινα, βασικά και ουδέτερα περιβάλλοντα). Η ίδια τάση εμφανίζεται και στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες παλιάς παραγωγής. Στις φιάλες παλιάς παραγωγής η διαλύτωση δείχνει να είναι πιο έντονη.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν τόσο στις παλιάς όσο και στις νέας παραγωγής φιάλες εμφανίζει αυξομειώσεις, στο πέρασμα των ημερών. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, αφού στην περίπτωση του ασβεστίου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο, το ασβέστιο διαλυτώνεται και σχηματίζει ενώσεις όπως CaCl<sub>2</sub>. Οι ενώσεις αυτές επικαθονται στα τοιχώματα της φιάλης προστατεύοντάς την από περαιτέρω διαλύτωση στοιχείων. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές αποκολλώνται από τα

τοιχώματα του γυαλιού και καθιζάνουν, ενώ νέα ποσότητα ασβεστίου διαλυτώνεται από τα τοιχώματα του μπουκαλιού. Η θεωρία αυτή ενισχύεται και από την ύπαρξη λευκής σκόνης στα τοιχώματα των φιαλών.

Από τις τιμές του  $R_a$ , για τα δείγματα, που εξετάστηκαν με αυτή τη μέθοδο, διαπιστώνεται ότι τόσο το όξινο όσο και το βασικό περιβάλλον φθείρουν το γυαλί. Ωστόσο παρατηρείται ότι το βασικό περιβάλλον φθείρει πιο έντονα το γυαλί. Επίσης, τα γυαλιά από της φιάλες παλιάς παραγωγής εμφανίζουν εντονότερη φθορά. Τα συμπεράσματα αυτά έρχονται να ενισχύσουν και να επιβεβαιώσουν τα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.

Όσον αφορά τις επικαθήσεις υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων σε παλιά και νέα παραγωγή σε περιβάλλον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  δείχνοντας μία σαφή τάση φθοράς των αποθηκευμένων όπως φάνηκε από την ανάλυση με το XRF.. Ενώ είναι παραπλήσια η φθορά στο  $\text{NaOH}$ . Στο τελευταίο αυτό περιβάλλον φαίνεται να επηρεάζεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το κάλιο του γυαλιού. Γενικά όμως η φθορά όπως διαπιστώνεται από τις συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλον  $\text{NaOH}$ . Επιβεβαιώνεται η παρασκευή ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , και  $\text{NaOH}$  σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές ενώσεις και από το XRD και το FT-IR.

## Μελέτη της φθοράς κομματιών γυάλινων φιάλες

### 4.1.5 Πειραματικό μέρος

Για τη μελέτη της φθοράς τόσο στην εσωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια των φιαλών ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα. Με χρήση βαριοπούλας κομματιάστηκαν μπουκάλια coca-cola παλιάς και νέας παραγωγής. Στα μεγαλύτερα κομμάτια υπολογίστηκε προσεγγιστικά το εμβαδόν και στη συνέχεια τα κομμάτια αυτά τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς περιέκτες από πολυπροπυλένιο (PP). Οι περιέκτες πληρώθηκαν με όξινα ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{HCl}$ ) και βασικά ( $\text{NaOH}$ ) διαλύματα. Για κάθε διάλυμα ετοιμάστηκαν τέσσερις περιέκτες δύο με κομμάτια γυαλιού από την παλιά παραγωγή και δύο με κομμάτια γυαλιού από τη νέα παραγωγή. Το ένα ζευγάρι περιεκτών παλιάς και νέας παραγωγής τοποθετήθηκε σε πυριατήριο στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Το άλλο ζευγάρι τοποθετήθηκε σε κατάψυξη στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Οι περιέκτες παρέμειναν στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$  και στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα, για 7 ημέρες. Το πείραμα επαναλήφθηκε, για περιέκτες, που παρέμειναν στις παραπάνω συνθήκες, για 15 ημέρες. Μετά το πέρασμα του καθορισμένου χρόνου τα διαλύματα συλλέχθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια και τα γυάλινα κομμάτια σε πλαστικά σακουλάκια, για περαιτέρω επεξεργασία και μελέτη.

Ως τυφλό δείγμα, για τα παραπάνω πειράματα, πληρώσαμε με τα ίδια διαλύματα ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  και  $\text{NaOH}$ ) περιέκτες από πολυπροπυλένιο, χωρίς μέσα να τοποθετήσουμε κομμάτια γυαλιού. Ένα δείγμα από κάθε διάλυμα τοποθετήθηκε στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$  και ένα τοποθετήθηκε στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Οι περιέκτες παρέμειναν στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$  και στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα, για 7 ημέρες. Το πείραμα επαναλήφθηκε, για περιέκτες, που παρέμειναν

στις παραπάνω συνθήκες, για 15 ημέρες. Μετά το πέρασμα του καθορισμένου χρόνου τα διαλύματα συλλέχθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια, για περαιτέρω μελέτη.

Τα διαλύματα, με τα οποία πληρώθηκαν οι πλαστικοί περιέκτες, παρασκευάστηκαν, με σκοπό να έχουν περιεκτικότητα 1 M. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml. Οι όγκοι των διαλυμάτων και η μάζα των ουσιών, που μεταγγίστηκαν στις ογκομετρικές φιάλες, για την παρασκευή των τελικών διαλυμάτων (με τα οποία πληρώθηκαν τα πλαστικά πιάτα) και οι αρχικές τους περιεκτικότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 4.4 Περιεκτικότητες, όγκοι και μάζες των διαλυμάτων, που εισήχθηκαν στους πλαστικούς περιέκτες μαζί με τα κομμάτια από τις φιάλες coca-cola**

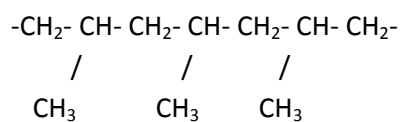
ΔΙΑΛΥΜΑ (500 ml)	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ	ΟΓΚΟΣ Η ΜΑΖΑ ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ
HNO <sub>3</sub>	65 % w/v	35 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 -97 % w/v	27,5 ml
HCl	> 37 % w/v	42,5 ml
NaOH	1 M	20 g

Οι περιέκτες καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο. Το αλουμινόχαρτο τοποθετήθηκε με τη γυαλιστερή του επιφάνεια προς το εσωτερικό του περιέκτη, έτσι ώστε να αντανακλάται η θερμότητα στο εσωτερικό του. Στην επιφάνεια του αλουμινόχαρτου ανοίχτηκαν μικρές τρύπες, έτσι ώστε το σύστημα να μην είναι αυτόκλειστο. Στα περισσότερα δείγματα, το αλουμινόχαρτο είχε μικρές φθορές, ενώ σε κάποια οι φθορές ήταν πολύ μεγάλες (π.χ. NaOH, HCl). Μεγαλύτερες φθορές παρατηρήθηκαν στα δείγματα, που είχαν τοποθετηθεί στους 60 °C. Στις περιπτώσεις, που κομμάτια αλουμινόχαρτου είχαν εισαχθεί μέσα στα διαλύματα των περιεκτών, πριν την παραλαβή τους διηθήθηκαν.

Κατά την παραμονή των περιεκτών στους 60 °C, το νερό των υδατικών διαλυμάτων εξατμίστηκε, ολικώς ή μερικώς. Για να παραληφθούν τα ιόντα και να μελετηθούν περαιτέρω επαναδιαλύθηκαν με ογκομετρημένη ποσότητα νερού τα ιόντα και παραλήφθηκαν.

Τα πιάτα επιλέχθηκε να είναι από πολυπροπυλένιο, γιατί το πολυμερές αυτό δεν περιέχει στην αλυσίδα του πυρίτιο (Si). Επίσης, το συγκεκριμένο πολυμερές έχει οριακή θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποίησεως 70 – 100 °C και θερμοκρασία τήξεως (T<sub>m</sub>) 160 – 208 °C [41, 42] .

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται τμήμα μακρομορίου του πολυπροπυλενίου.



Εικόνα 4.39 Περιέκτες πολυπροπυλενίου πληρωμένοι με όξινα διαλύματα και κομμάτια γυάλινης φιάλης coca-cola, νέας και παλιάς παραγωγής (μπροστά και πίσω σειρά, αντίστοιχα), πριν εισαχθούν στους 60 °C





**Εικόνα 4.40 Φιάλες coca-cola και περιέκτες με κομμάτια γυαλιού coca-cola πληρωμένα με όξινα, βασικά και ουδέτερα διαλύματα, στους 60 °C.**



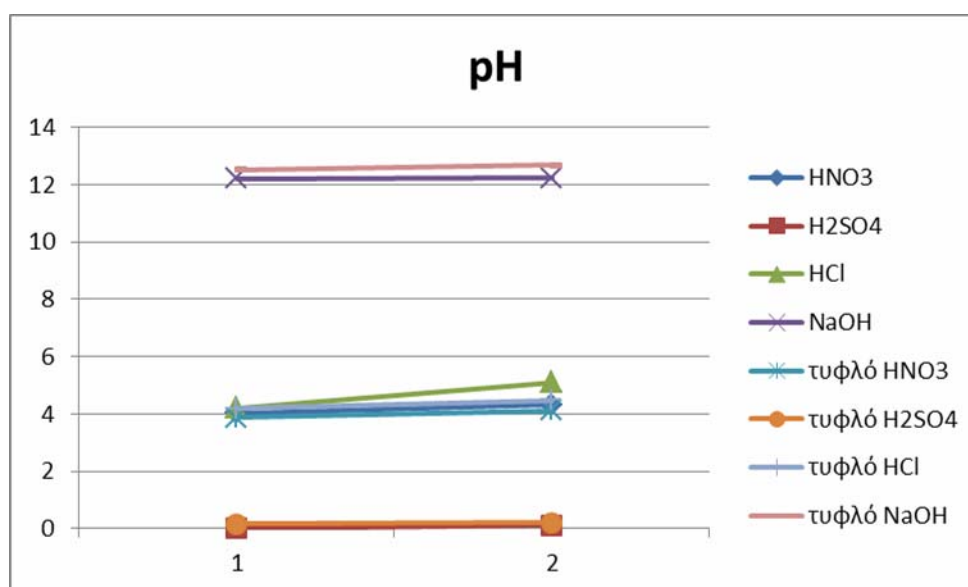
**Εικόνα 4.41 Περιέκτης πολυπροπυλενίου μετά την εξαγωγή του από τους 60 °C. Ο διαλύτης έχει εξατμιστεί και το αλουμινόχαρτο έχει φθαρεί.**

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται τα pH, που μετρήθηκαν και τα ιόντα που περιείχαν τα τελικά διαλύματα, ενώ παραστατικά οι μετρήσεις φαίνονται στα αντίστοιχα γραφήματα.



**Πίνακας 4.5 Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C.**

	7 ημ	15 ημ	Τυφλό 7 ημ	Τυφλό15ημ
HNO <sub>3</sub>	4,04	4,31	3,88	4,11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10	0,11	0,16	0,21
HCl	4,22	5,1	4,18	4,48
NaOH	12,2	12,22	12,53	12,68



**Εικόνα 4.42 Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C.**

Το pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, για 7 και 15 ημέρες παρουσιάζουν μικρή μεταβολή. Το pH δείχνει να έχει αυξηθεί την 15 ημέρα από 0,2 έως 0,9 βαθμούς. Το ίδιο συμβαίνει και στα pH των τυφλών δειγμάτων. Συγκρίνοντας τα pH των διαλυμάτων, που περιείχαν γυαλί, με τα τυφλά, παρατηρούμε ότι στο HNO<sub>3</sub> και στο HCl το τυφλό δείγμα εμφανίζει μικρότερο pH από τον περιέκτη, που περιέχει στο διάλυμα και κομμάτια γυαλιού. Αντίθετα, στο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στο NaOH, το pH στο τυφλό εμφανίζεται ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με το pH του περιέκτη, που περιέχει στο διάλυμα και κομμάτια γυαλιού.

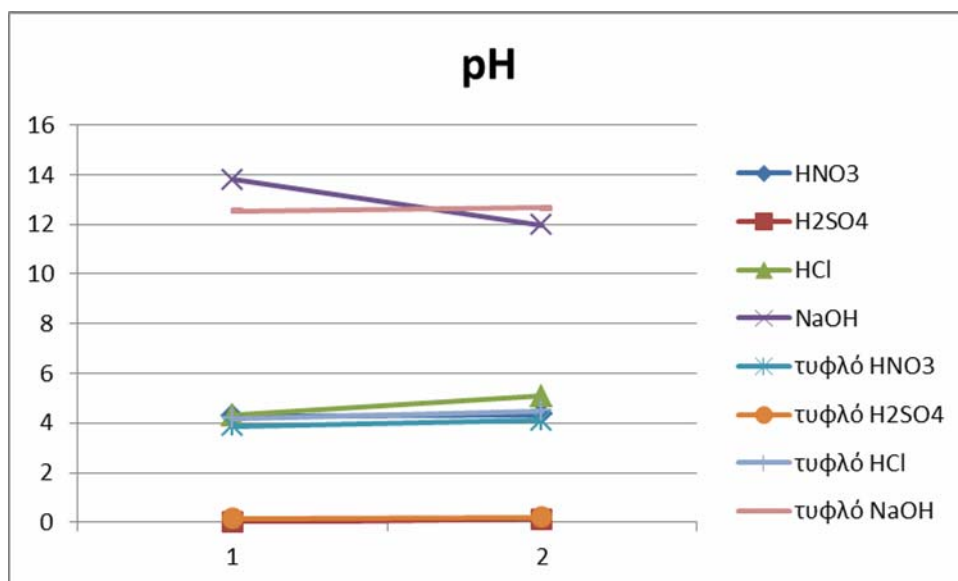
**Πίνακας 4.6 Καταγραφή των ιόντων, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C, στη μονάδα επιφάνειας (1 cm<sup>2</sup>)**

	7 ημ	15 ημ
<b>HNO<sub>3</sub></b>	8,81E-06	4,12E-06
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,19	0,16
<b>HCl</b>	2,88E-06	9,46E-07
<b>NaOH</b>	7,05E-14	5,24E-14

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα μειώνονται με το πέρασμα των ημερών. Τα περισσότερα ιόντα εμφανίζονται στο διάλυμα του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τα λιγότερα στο διάλυμα του NaOH.

**Πίνακας 4.43 Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C**

	7 ημ	15 ημ	Τυφλό 7 ημ	Τυφλό15ημ
<b>HNO<sub>3</sub></b>	4,28	4,33	3,88	4,11
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,10	0,12	0,16	0,21
<b>HCl</b>	4,32	5,09	4,18	4,48
<b>NaOH</b>	13,8	11,98	12,53	12,68



Εικόνα 4.43 Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C

Το pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, για 7 και 15 ημέρες παρουσιάζουν μικρή μεταβολή. Το pH δείχνει να έχει αυξηθεί την 15 ημέρα από 0,1 έως 0,8 βαθμούς, εκτός από την περίπτωση του NaOH, που το pH έχει μειωθεί κατά περίπου 2 βαθμούς. Τα pH των τυφλών δειγμάτων στις 15 ημέρες είναι αυξημένα από 0,1 έως 0,3 βαθμούς. Συγκρίνοντας τα pH των διαλυμάτων, που περιείχαν γυαλί, με τα τυφλά, παρατηρούμε ότι στο HNO<sub>3</sub> και στο HCl το τυφλό δείγμα εμφανίζει μικρότερο pH από τον περιέκτη, που περιέχει στο διάλυμα και κομμάτια γυαλιού. Αντίθετα, στο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στο NaOH, το pH στο τυφλό εμφανίζεται ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με το pH του περιέκτη, που περιέχει στο διάλυμα και κομμάτια γυαλιού.

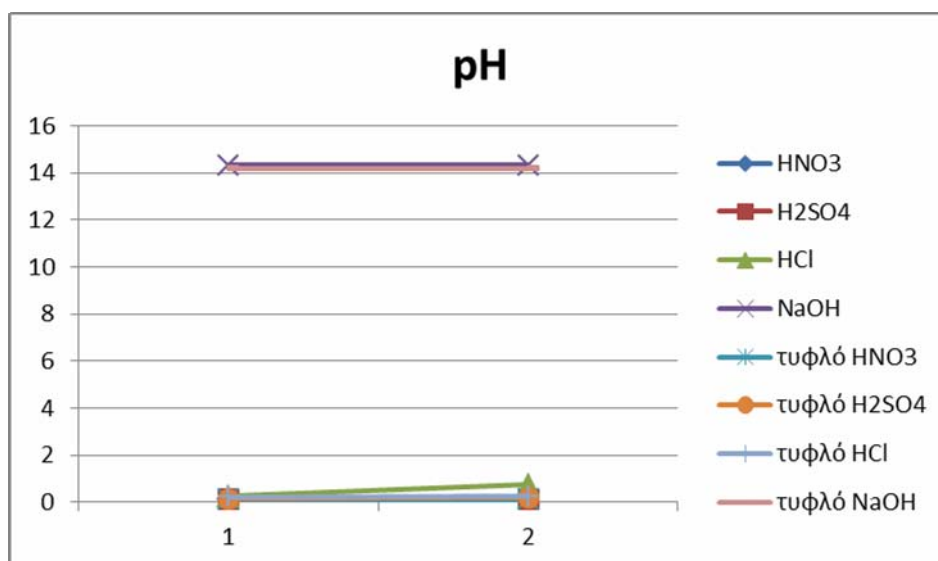
Πίνακας 4.7 Καταγραφή των ιόντων, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους 60 °C, στη μονάδα επιφάνειας (1 cm<sup>2</sup>)

	7 ημ	15 ημ
HNO <sub>3</sub>	3,33E-06	4,44E-06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20	0,22
HCl	2,31E-06	4,97E-07
NaOH	6,88E-15	8,62E-14

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα αυξάνονται, με το πέρασμα των ημερών. Τα περισσότερα ιόντα εμφανίζονται στο διάλυμα του  $H_2SO_4$  και τα λιγότερα στο διάλυμα του  $NaOH$ .

**Πίνακας 4.8 Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ .**

	7 ημ	15 ημ	Τυφλό 7 ημ	Τυφλό15ημ
$HNO_3$	0,13	0,11	0,13	0,11
$H_2SO_4$	0,13	0,13	0,13	0,19
$HCl$	0,25	0,74	0,22	0,23
$NaOH$	14,33	14,32	14,18	14,19



**Εικόνα 4.44 Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$**

Το pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, για 7 και 15 ημέρες παρουσιάζουν μικρή μεταβολή. Το pH δείχνει να έχει μεταβληθεί από 0,1 έως 0,5 βαθμούς. Το ίδιο συμβαίνει και στα pH των τυφλών δειγμάτων. Συγκρίνοντας τα pH των διαλυμάτων, που περιείχαν γυαλί, με τα τυφλά, παρατηρούμε ότι στο  $HNO_3$  και στο  $H_2SO_4$  τα pH είναι ίδια. Στην περίπτωση του  $HCl$  και του  $NaOH$  το pH του τυφλού εμφανίζεται ελαφρώς μειωμένο.

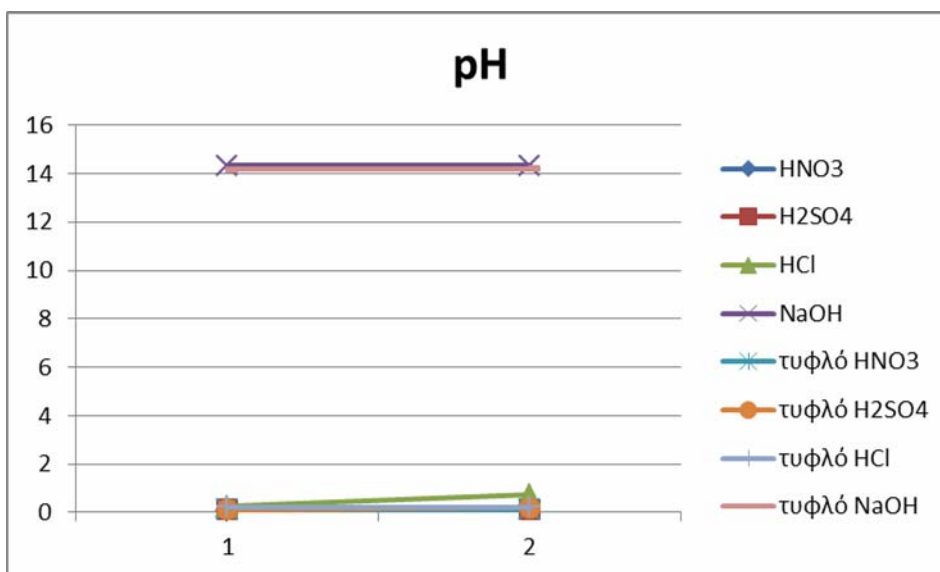
**Πίνακας 4.9 Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, νέας παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους -15 °C, στη μονάδα επιφάνειας (1 cm<sup>2</sup>)**

	<b>7 ημ</b>	<b>15 ημ</b>
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,13	0,10
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,17	0,17
<b>HCl</b>	0,04	0,01
<b>NaOH</b>	4,92E-16	6,38E-16

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα μειώνονται, με το πέρασμα των ημερών, σε όλα τα διαλύματα. Εξάιρεση αποτελεί το διάλυμα του NaOH, του οποίου τα ιόντα αυξάνονται με το πέρασμα των ημερών. Τα περισσότερα ιόντα εμφανίζονται στο διάλυμα του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τα λιγότερα στο διάλυμα του NaOH.

**Πίνακας 4.10 Καταγραφή των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους -15 °C.**

	<b>7 ημ</b>	<b>15 ημ</b>	<b>Τυφλό 7 ημ</b>	<b>Τυφλό15ημ</b>
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,1	0,11	0,13	0,11
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,13	0,14	0,13	0,19
<b>HCl</b>	0,25	0,72	0,22	0,23
<b>NaOH</b>	14,33	14,32	14,18	14,19



**Εικόνα 4.45** Απεικόνιση των pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Το pH, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, για 7 και 15 ημέρες παρουσιάζουν πολύ μικρή μεταβολή. Το pH δείχνει να έχει μεταβληθεί 0,5 βαθμούς, μόνο στην περίπτωση του HCl. Το ίδιο συμβαίνει και στα pH των τυφλών δειγμάτων. Συγκρίνοντας τα pH των διαλυμάτων, που περιείχαν γυαλί, με τα τυφλά, παρατηρούμε ότι στο  $\text{HNO}_3$  και στο  $\text{H}_2\text{SO}_4$  τα pH είναι ίδια. Στην περίπτωση του HCl και του NaOH το pH του τυφλού εμφανίζεται ελαφρώς μειωμένο.

**Πίνακας 4.11** Καταγραφή των ιόντων, των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες μαζί με θραύσματα από φιάλες coca-cola, παλιάς παραγωγής, την 7 και 15 ημέρα παραμονής τους στους  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , στη μονάδα επιφάνειας ( $1\text{ cm}^2$ )

	7 ημ	15 ημ
$\text{HNO}_3$	0,14	0,09
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,17	0,14
HCl	0,04	0,02
NaOH	4,92E-16	4,48E-16

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα μειώνονται, με το πέρασμα των ημερών, σε όλα τα διαλύματα. Τα περισσότερα ιόντα εμφανίζονται στο διάλυμα του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και τα λιγότερα στο διάλυμα του NaOH.

#### 4.1.6 Χαρακτηρισμός κομματιών από φιάλες coca-cola

Για τη μελέτη των κομματιών των φιαλών της coca-cola και των διαλυμάτων στα οποία τα κομμάτια παρέμειναν, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ανάλυσης:

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)
- Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Σάρωσης (SEM)

##### 4.1.6.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

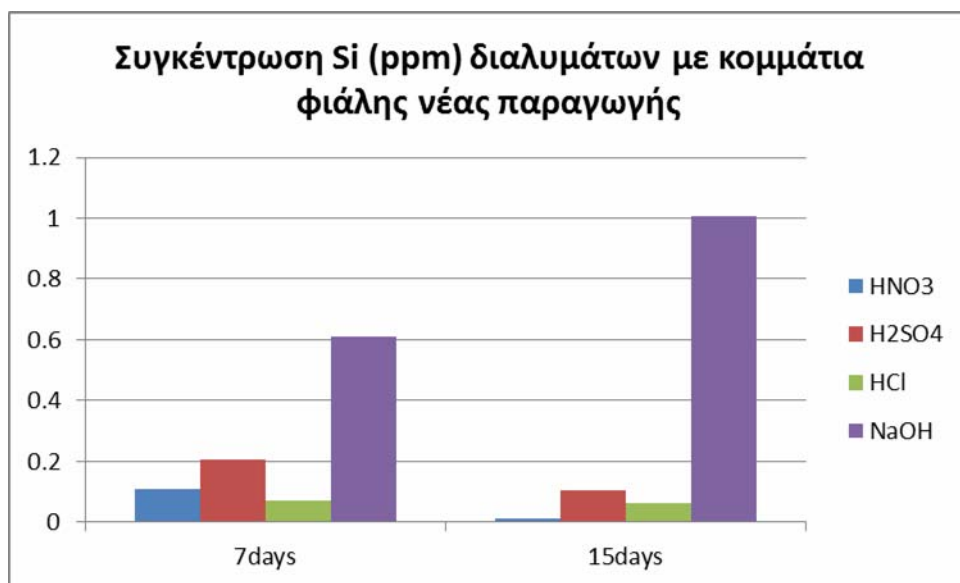
###### 4.1.6.1.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Si και Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>, για να είναι δυνατή η σύγκριση) των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C και στους -15 °C, για 7 και 15 ημέρες.

**Πίνακας 4.12 Συγκεντρώσεις Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες**

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0.107	0.011
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.204	0.103
HCl	0.071	0.064
NaOH	0.611	1.006



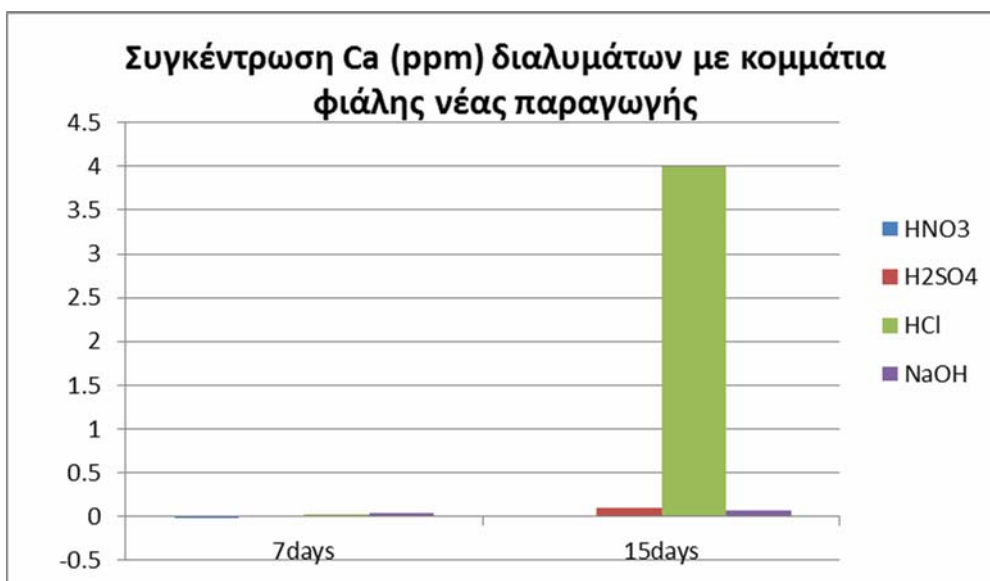


**Εικόνα 4.46** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα, εκτός από το NaOH εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το NaOH στις 15 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HNO<sub>3</sub> στις 15 ημέρες.

**Πίνακας 4.13** Συγκεντρώσεις Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	-0,005	0,003
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,011	0,102
HCl	0,019	4,002
NaOH	0,038	0,065

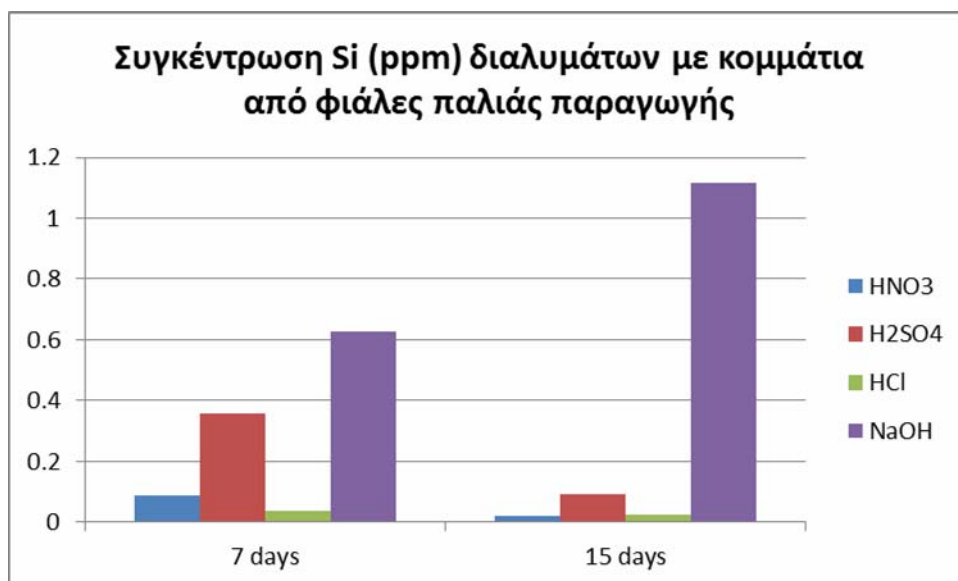


Εικόνα 4.47 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HNO<sub>3</sub> στις 7 ημέρες.

Πίνακας 4.14 Συγκεντρώσεις Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0.088	0.022
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.359	0.090
HCl	0.0361	0.024
NaOH	0.629	1.117

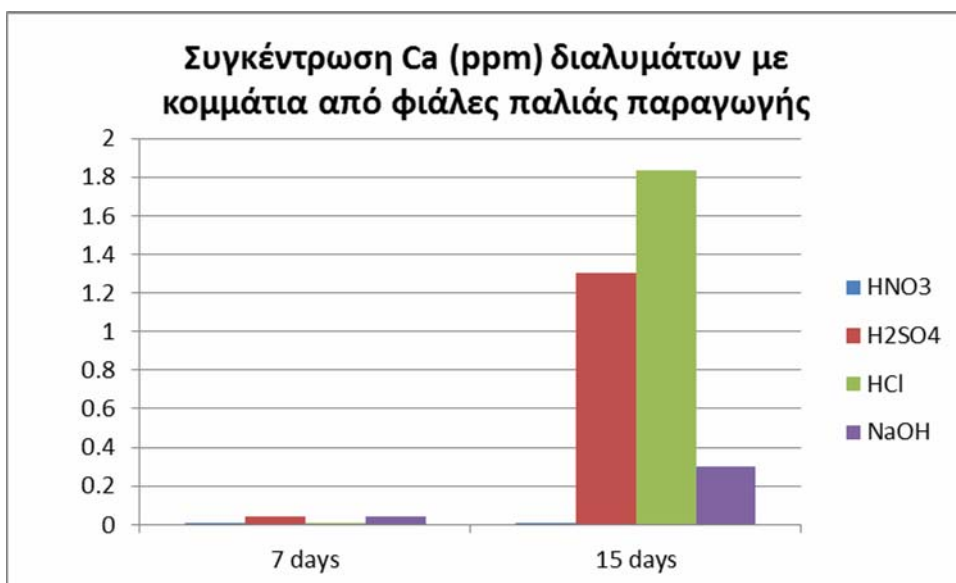


**Εικόνα 4.48** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες.

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα, εκτός από το NaOH εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το NaOH στις 15 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HNO<sub>3</sub> στις 15 ημέρες.

**Πίνακας 4.15** Συγκεντρώσεις Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους 60 °C, για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,001	0,003
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,045	1,302
HCl	0,003	1,836
NaOH	0,043	0,302

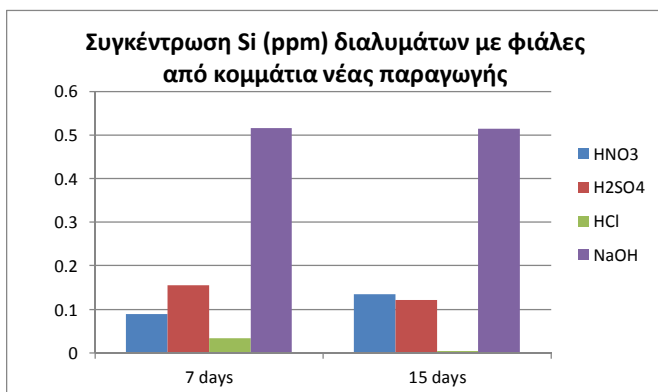


Εικόνα 4.49 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{cm}^2$ ), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους  $60^\circ\text{C}$ , για 7 και 15 ημέρες.

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HNO<sub>3</sub> στις 7 ημέρες.

Πίνακας 4.16 Συγκεντρώσεις Si ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{cm}^2$ ), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους  $-15^\circ\text{C}$ , για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0.088	0.135
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.156	0.122
HCl	0.034	0.004
NaOH	0.516	0.514

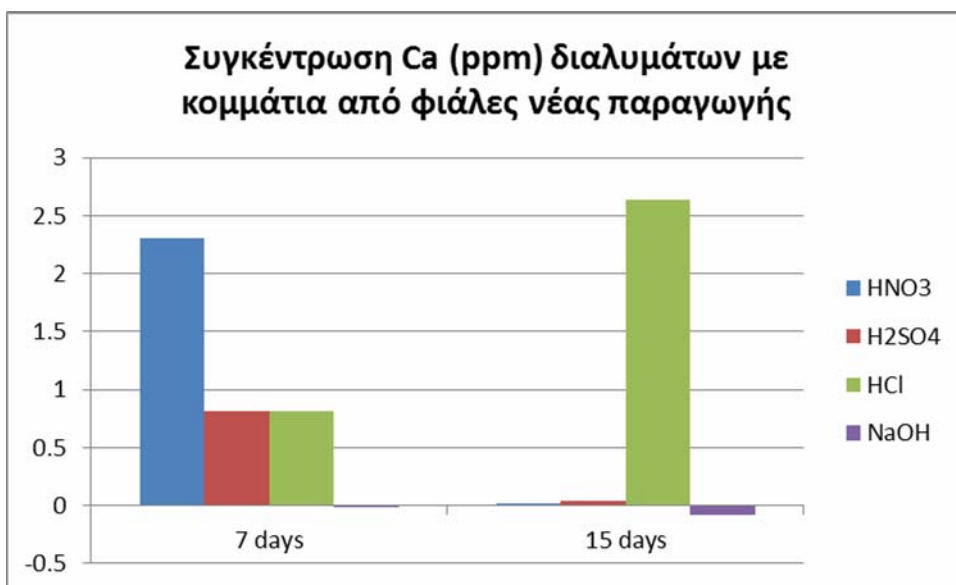


**Εικόνα 4.50** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους -15 °C, για 7 και 15 ημέρες.

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα, εκτός από το HNO<sub>3</sub> εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το NaOH στις 7 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες.

**Πίνακας 4.17** Συγκεντρώσεις Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους -15 °C, για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	2,304	0,014
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,817	0,046
HCl	0,818	2,632
NaOH	-0,002	-0,075

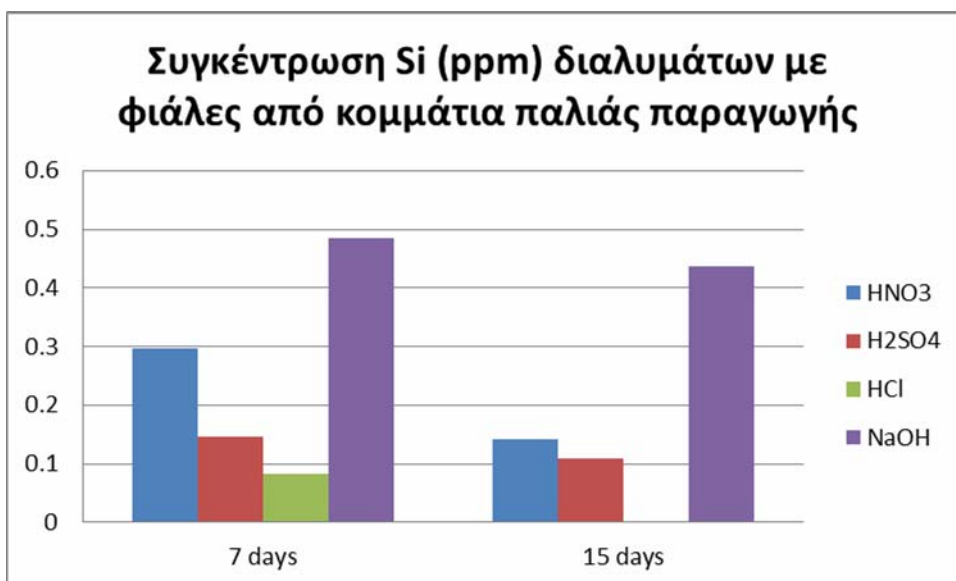


Εικόνα 4.51 Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{cm}^2$ ), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , για 7 και 15 ημέρες.

Παρατηρείται ότι την 7 ημέρα, τα διαλύματα  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca, σε σχέση με τη 15 ημέρα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται, για τα διαλύματα HCl και NaOH. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το NaOH στις 7 ημέρες.

Πίνακας 4.18 Συγκεντρώσεις Si ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{cm}^2$ ), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0.296	0.142
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.147	0.108
HCl	0.082	0.001
NaOH	0.49	0.44



**Εικόνα 4.52** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Si ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους -15 °C, για 7 και 15 ημέρες.

Παρατηρείται ότι τη 15 ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το HNO<sub>3</sub> στις 7 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το NaOH στις 7 και 15 ημέρες.

**Πίνακας 4.19** Συγκεντρώσεις Ca ανά μονάδα επιφάνειας (cm<sup>2</sup>), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους -15 °C, για 7 και 15 ημέρες

	7 ημέρα	15 ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,788	0,062
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,409	-0,001
HCl	3,491	-0,017
NaOH	0,003	-0,031



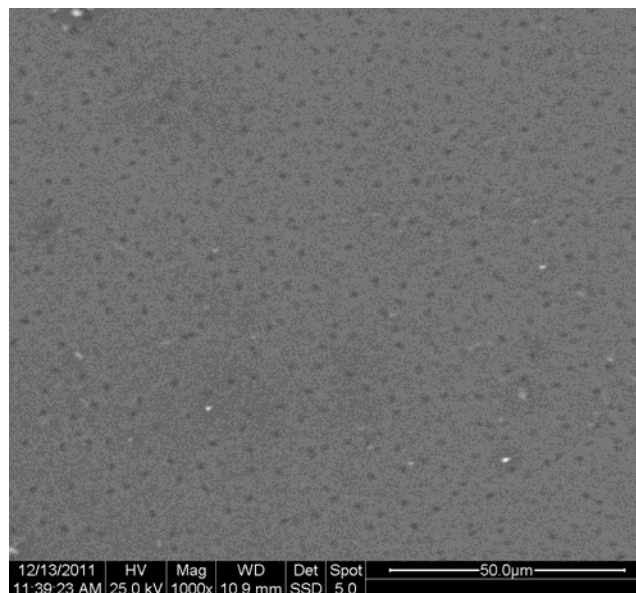


**Εικόνα 4.53** Απεικόνιση των συγκεντρώσεων Ca ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{cm}^2$ ), των διαλυμάτων, που παρέμειναν με κομμάτια φιαλών coca-cola γυαλιού παλιάς παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, στους  $-15^\circ\text{C}$ , για 7 και 15 ημέρες.

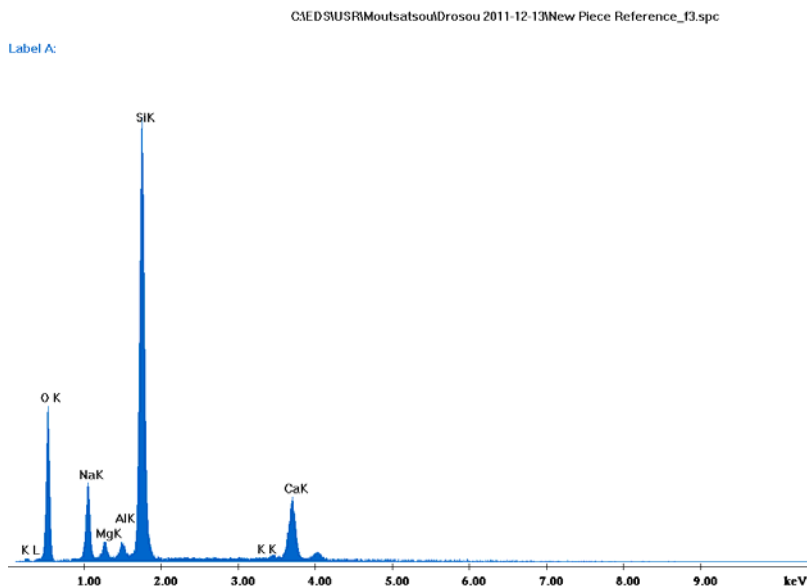
Παρατηρείται ότι τη 7 ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca, σε σχέση με τη 15 ημέρα. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 7 ημέρες, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στις 15 ημέρες.

#### 4.1.6.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

##### 4.1.6.2.1 Αποτελέσματα και σχόλια SEM

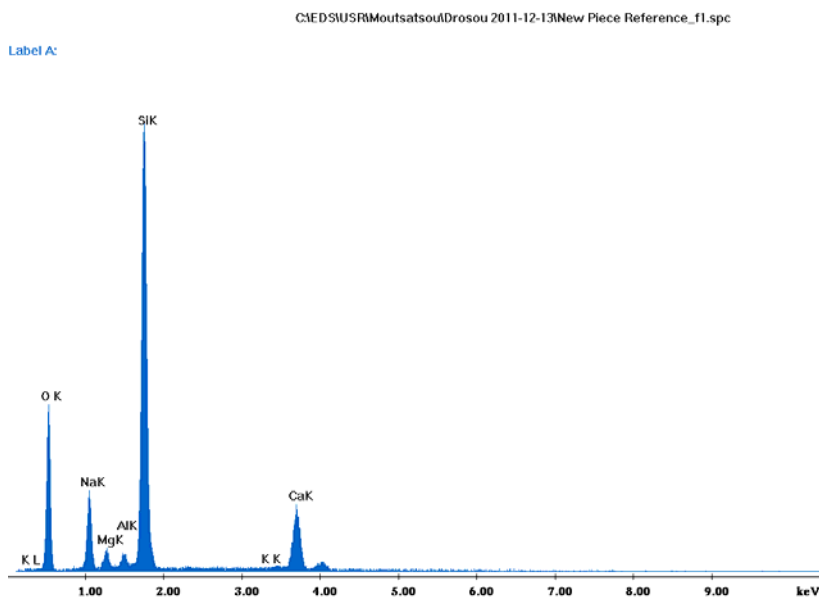


**Εικόνα 4.54** Κομμάτι γυαλίνου μπουκαλιού νέας παραγωγής – αναφοράς (μεγέθυνση x 1000)



Element	Wt %
O K	39.98
NaK	8.92
MgK	1.74
AlK	1.24
SiK	38.52
K K	0.23
CaK	9.37

**Εικόνα 4.55 Διάγραμμα και πίνακας. Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής - αναφοράς (μεγέθυνση x 1000) (1)**

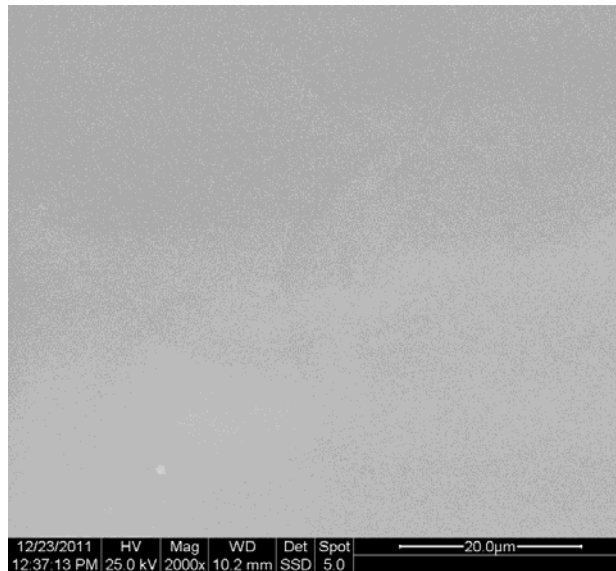


Element	Wt %
O K	41.09
NaK	8.58
MgK	1.85
AlK	1.15
SiK	37.92
K K	0.30
CaK	9.11

**Εικόνα 4.56 Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής - αναφοράς (μεγέθυνση x 1000) (2)**

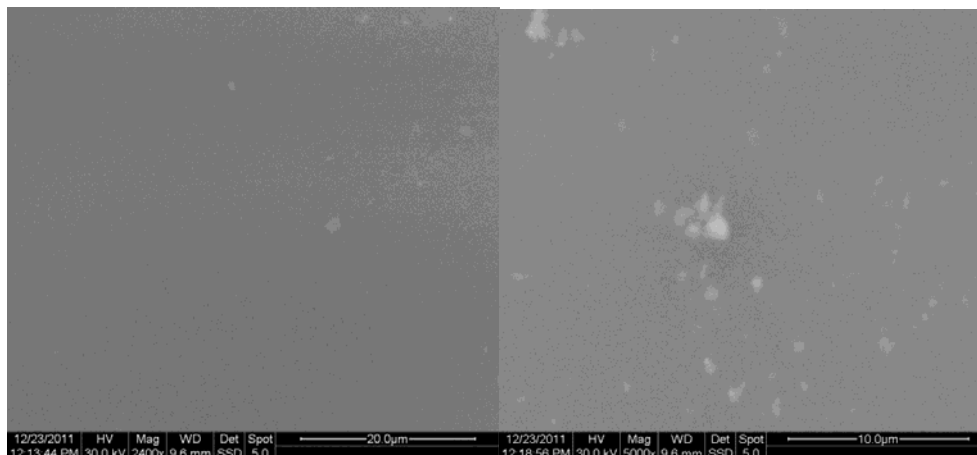
Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται ένα κομμάτι από φιάλη coca-cola, που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία και χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Η στοιχειακή ανάλυση, που έχει πραγματοποιηθεί σε δύο σημεία του, μας δείχνει ότι στο γυαλί υπάρχει

μεγάλο ποσοστό οξυγόνου και πυριτίου. Επίσης αρκετά μεγάλο είναι και το ποσοστό του νατρίου και του ασβεστίου. Σε πολύ μικρά ποσοστά υπάρχουν μαγνήσιο, αργίλιο και κάλιο.

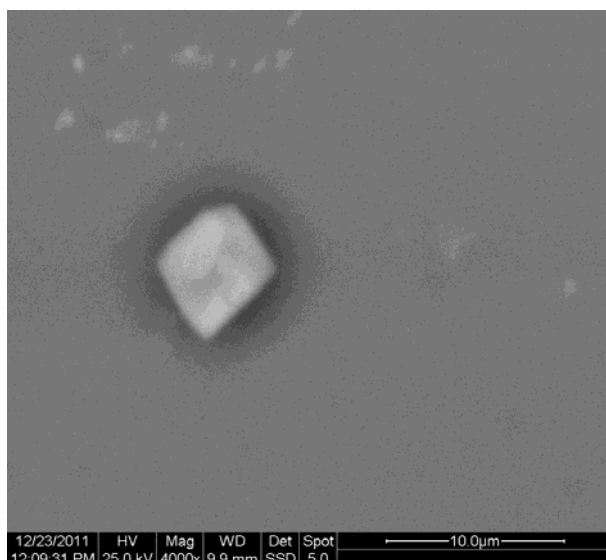


**Εικόνα 4.57 Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε HCl (μεγέθυνση x 2000)**

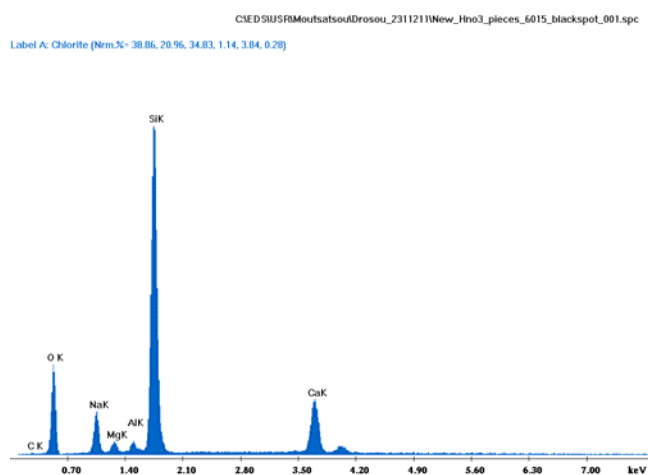
Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται γυαλί από φιάλη coca-cola, το οποίο παρέμεινε σε διάλυμα HCl για 15 ημέρες. Στην επιφάνεια του γυαλιού δεν παρατηρείται καμία αλλαγή σε σχέση με το δείγμα γυαλιού που χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς.



**Εικόνα 4.58 Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε HNO<sub>3</sub> (η αριστερή εικόνα ,μεγέθυνση x2400 και η αριστερή εικόνα, μεγέθυνση x5000)**



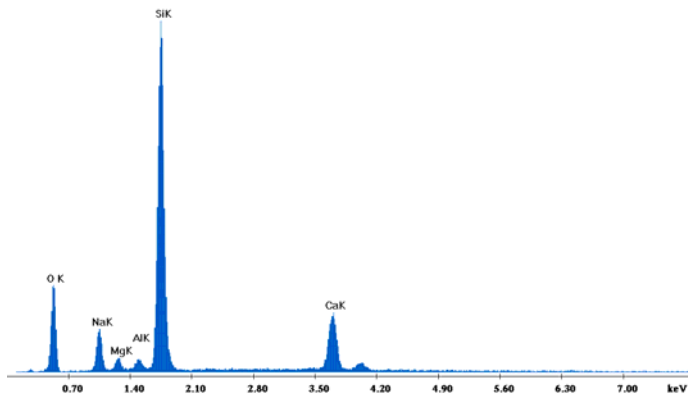
Εικόνα 4.59 Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε HNO<sub>3</sub> (μεγέθυνση x4000)



Element (Black Spot)	Wt %
O	40.29
Na	7.90
Mg	1.80
Al	1.20
Si	38.41
K	-
Ca	9.14

Εικόνα 4.60 Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (black spot) – 15 μέρες σε HNO<sub>3</sub> (μεγέθυνση x 4000)

C:\EDS\SUS\RMoutsatsoulDrosou\_2311211New\_Hno3\_pieces\_6015\_whiteSpot\_001.spc  
 Label A: Chlorite (Norm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

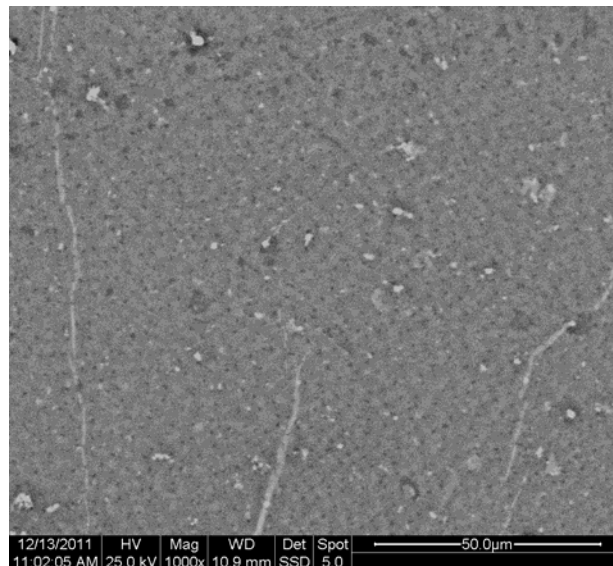


Element (White Spot)	Wt %
O	40.02
Na	8.05
Mg	1.89
Al	1.26
Si	39.16
K	-
Ca	9.62

**Εικόνα 4.61 Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (white spot) – 15 μέρες σε HNO<sub>3</sub> (μεγέθυνση x 4000)**

Το γυαλί, που παρέμεινε, για 15 ημέρες, σε διάλυμα HNO<sub>3</sub>, παρουσιάζει έντονες λευκές κηλίδες, στην επιφάνειά του. Από τη στοιχειακή ανάλυση διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καθόλου κάλιο, ενώ τα ποσοστά πυριτίου, οξυγόνου, νατρίου και ασβεστίου έχουν παραμείνει στα ίδια επίπεδα, με το δείγμα αναφοράς.

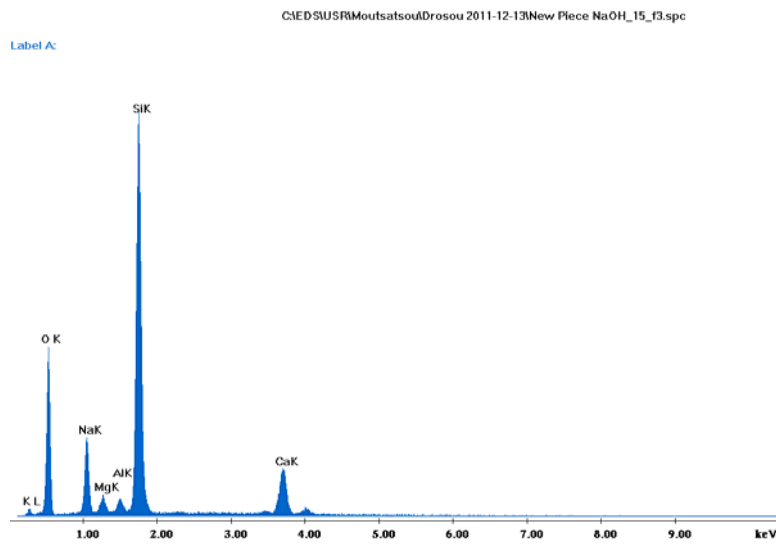
Συγκρίνοντας τη στοιχειακή ανάλυση της λευκής και της μαύρης περιοχής, διαπιστώνουμε ότι εμφανίζουν ίδια επίπεδα οξυγόνου και ασβεστίου. Το πυρίτιο και το νάτριο εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένα στη λευκή περιοχή.



**Εικόνα 4.62 Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 1000)**

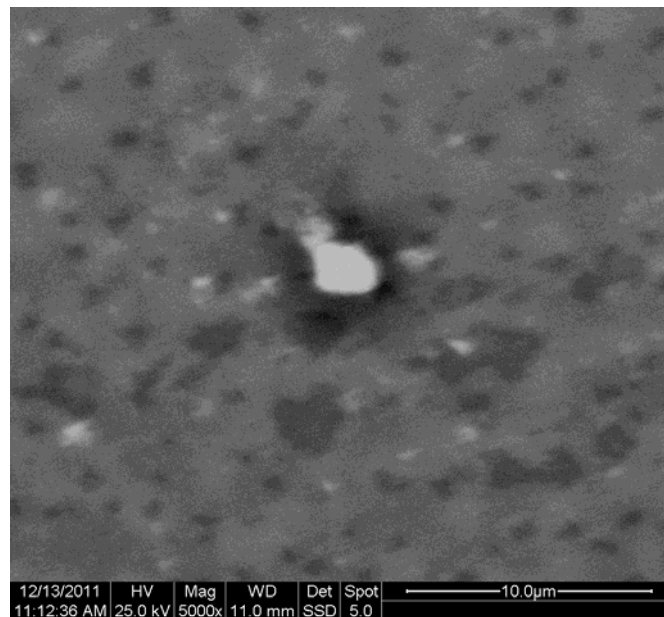
Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται γυαλί από φιάλη coca-cola, που παρέμεινε 15 ημέρες σε διάλυμα NaOH (x1000). Στην επιφάνεια του γυαλιού παρατηρούνται αλλαγές, που είτε είναι φθορές είτε επικαθίσεις ενώσεων.

Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει αυξημένα επίπεδα οξυγόνου και νατρίου σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και μειωμένα επίπεδα πυριτίου και ασβεστίου.

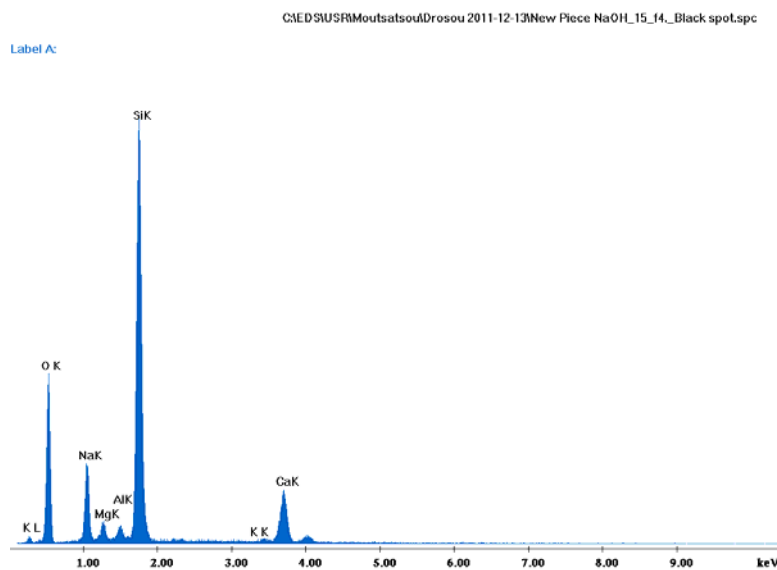


Element (Glass Matrix)	Wt %
O K	42.37
NaK	9.48
MgK	1.86
AlK	1.21
SiK	37.05
K K	0.12
CaK	7.90

**Εικόνα 4.63 Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 1000)**

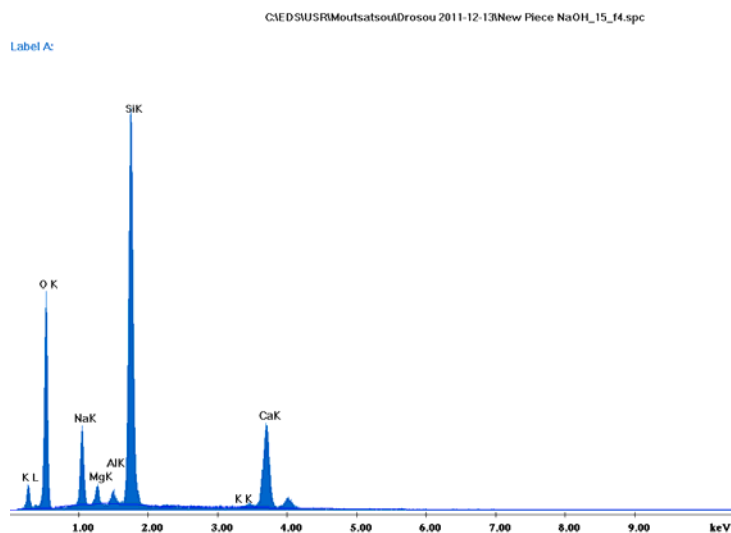


**Εικόνα 4.64 Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 5000)**



Element (Black Spot)	Wt %
O K	42.14
NaK	9.29
MgK	1.88
AlK	1.13
SiK	37.51
K K	0.12
CaK	7.94

**Εικόνα 4.65** Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (black spot) – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 5000)



Element (White spot)	Wt %
O K	47.07
NaK	8.46
MgK	1,83
AlK	0.95
SiK	30.44
K K	0.17
CaK	11.07

**Εικόνα 4.66** Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής (white spot) – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 5000)

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται γυαλί από φιάλη coca-cola, που παρέμεινε 15 ημέρες σε διάλυμα NaOH (x5000). Στην επιφάνεια του γυαλιού παρατηρούνται αλλαγές, που είτε είναι φθορές είτε επικαθίσεις ενώσεων.



Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει αυξημένα επίπεδα οξυγόνου και νατρίου σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και μειωμένα επίπεδα πυριτίου και ασβεστίου. Έντονες διαφορές παρατηρούνται μεταξύ των λευκών και των μαύρων σημείων. Στα μαύρα σημεία εμφανίζονται μικρότερα ποσοστά οξυγόνου και ασβεστίου σε σχέση με αυτά των λευκών σημείων, ενώ τα ποσοστά του νατρίου και του πυριτίου είναι αυξημένα.

#### **4.1.7 Συμπεράσματα**

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που περιέχονταν σε διαλύματα σε 60 °C, εμφανίζει μείωση κατά την παραμονή από την 7 στη 15 ημέρα. Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο το διαλυτωμένο πυρίτιο επικάθεται στην επιφάνεια του γυαλιού προστατεύοντας και επουλώνοντας τη φθορά του διαλυτωμένου γυαλιού. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία 60 °C.

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που ήταν εμβαπτισμένα σε διαλύματα σε -15 °C εμφανίζει μείωση. Ωστόσο, η διαλύτωση, που πραγματοποιείται στα δείγματα της κατάψυξης είναι λιγότερο έντονη, από ότι στα δείγματα στη ψηλότερη θερμοκρασία.

Το ίδιο ακριβώς, ισχύει και για τη συγκέντρωση του ασβεστίου των δειγμάτων που παρέμειναν στην κατάψυξη.

Σε όλα τα δείγματα και σε αυτά, που παρέμειναν στην υψηλή θερμοκρασία και σε αυτά της χαμηλής θερμοκρασίας διαπιστώνεται ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα το γυαλί.

Τέλος, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαίωσαν ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα την επιφάνεια του γυαλιού, σε σύγκριση με το όξινο περιβάλλον.

## 5 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 5.1 Γενικά συμπεράσματα

Από την παραπάνω μελέτη, που πραγματοποιήθηκε, για το γυαλί προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

#### -Λειοτριβιμένο γυαλί

Η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία της κόνεως του γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται από φιάλες παλιάς παραγωγής και νέας παραγωγής όπως άλλωστε αναμενόταν. Επίσης, το πυρίτιο εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης, όταν το γυαλί βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον.

Όσον αφορά στη συγκέντρωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα νέας παραγωγής,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{NaOH}$ , σε αντίθεση με το διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου στο διήθημα παλιάς παραγωγής. Πολύ μεγάλη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα  $\text{HCl}$  νέας παραγωγής λόγω της δημιουργίας  $\text{CaCl}_2$

Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των κόκκων της κόνεως. Στα μεν αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μετατοπίσεις στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου ενώ η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων. Μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων φαίνεται και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

#### -Εσωτερική επιφάνεια γυάλινων φιαλών και επικαθίσεις σε αυτή

Η συγκέντρωση του πυριτίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν στις φιάλες νέας παραγωγής εμφανίζει αυξητική τάση με το πέρασμα των 35 ημερών, σε όλα τα δείγματα (όξινα, βασικά και ουδέτερα περιβάλλοντα). Η ίδια τάση εμφανίζεται και στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες παλιάς παραγωγής. Στις φιάλες παλιάς παραγωγής η διαλύτωση δείχνει να είναι πιο έντονη.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν τόσο στις παλιάς όσο και στις νέας παραγωγής φιάλες εμφανίζει αυξομειώσεις, στο πέρασμα των ημερών. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, αφού στην περίπτωση του ασβεστίου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο, το ασβέστιο διαλυτώνεται και σχηματίζει ενώσεις όπως  $\text{CaCl}_2$ . Οι ενώσεις αυτές επικαθονται στα τοιχώματα της φιάλης προστατεύοντάς την από περαιτέρω διαλύτωση στοιχείων. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές αποκολλώνται από τα τοιχώματα του γυαλιού και καθιζάνουν, ενώ νέα ποσότητα ασβεστίου διαλυτώνεται από τα τοιχώματα του μπουκαλιού. Η θεωρία αυτή ενισχύεται και από την ύπαρξη λευκής σκόνης στα τοιχώματα των φιαλών.

Από τις τιμές του Ra, για τα δείγματα, που εξετάστηκαν με τη μέθοδο του προφιλόμετρου, διαπιστώνεται ότι τόσο το όξινο όσο και το βασικό περιβάλλον φθείρουν

το γυαλί. Ωστόσο παρατηρείται ότι το βασικό περιβάλλον φθείρει πιο έντονα το γυαλί. Επίσης, τα γυαλιά από της φιάλες παλιάς παραγωγής εμφανίζουν εντονότερη φθορά. Τα συμπεράσματα αυτά έρχονται να ενισχύσουν και να επιβεβαιώσουν τα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.

Όσον αφορά τις επικαθήσεις υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων σε παλιά και νέα παραγωγή σε περιβάλλον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  δείχνοντας μία σαφή τάση φθοράς των αποθηκευμένων όπως φάνηκε από την ανάλυση με το XRF.. Ενώ είναι παραπλήσια η φθορά στο  $\text{NaOH}$ . Στο τελευταίο αυτό περιβάλλον φαίνεται να επηρεάζεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το κάλιο του γυαλιού. Γενικά όμως η φθορά όπως διαπιστώνεται από τις συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλον  $\text{NaOH}$ . Επιβεβαιώνεται η παρασκευή ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , και  $\text{NaOH}$  σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές ενώσεις και από το XRD και το FT-IR.

#### -Εξωτερική επιφάνεια γυάλινων φιαλών

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που περιέχονταν σε διαλύματα σε  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , εμφανίζει μείωση κατά την παραμονή από την 7 στη 15 ημέρα. Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο το διαλυτωμένο πυρίτιο επικάθεται στην επιφάνεια του γυαλιού προστατεύοντας και επουλώνοντας τη φθορά του διαλυτωμένου γυαλιού. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που ήταν εμβαπτισμένα σε διαλύματα σε  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  εμφανίζει μείωση. Ωστόσο, η διαλύτωση, που πραγματοποιείται στα δείγματα της κατάψυξης είναι λιγότερο έντονη, από ότι στα δείγματα στη ψηλότερη θερμοκρασία.

Το ίδιο ακριβώς, ισχύει και για τη συγκέντρωση του ασβεστίου των δειγμάτων που παρέμειναν στην κατάψυξη.

Σε όλα τα δείγματα και σε αυτά, που παρέμειναν στην υψηλή θερμοκρασία και σε αυτά της χαμηλής θερμοκρασίας διαπιστώνεται ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα το γυαλί.

Τέλος, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαίωσαν ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα την επιφάνεια του γυαλιού, σε σύγκριση με το όξινο περιβάλλον.

## 5.2 Προτάσεις

Για περαιτέρω έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο θέμα προτείνονται τα παρακάτω:

- ⇒ Μελέτη της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων έγχρωμων γυάλινων φιαλών, και σύγκριση των ιδιοτήτων τους με αυτές των διάφανων γυάλινων φιαλών.
- ⇒ Σύγκριση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων, φιαλών από καθαρό γυαλί, με φιάλες που περιέχουν ποσοστό ανακυκλωμένου γυαλιού.
- ⇒ Μελέτη της συμπεριφοράς των γυάλινων φιαλών, κατά τη μεταβολή άλλων παραγόντων, όπως θερμοκρασία ή ύπαρξη υπεριώδους ακτινοβολίας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ν. Σ. Παπαδόπουλος, «Μελέτη της επίδρασης χρωμοφόρων οξειδίων ανακυκλούμενου γυαλιού στις ιδιότητες της υάλου», διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2002, σελ. 1-43
2. Ε. Κ. Κοντού, Δ. Δ. Κοτζαμάνη, Β. Ν. Λαμπροπούλου, «Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση», Αθήνα 1995, σελ. 19-27, 71-171
3. Maloney T., "Glass in the modern world", Doubleday & Company, Inc., New York, 1968
4. Meigh E., "The story of the glass bottle", C. E. Ramsden & Co. Ltd, England, 1972
5. P. J. Doyle, "Glass-Making today", England, 1979, p.g.
6. Ιατρίδης Β., «Τεχνολογία ανόργανων υλών, θειικό οξύ, αμμωνία, νιτρικό οξύ, λιπάσματα, κεραμικά, πυρίμαχα, γυαλί», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1985, σελ.: 137-138, 175-206
7. Rawson H., "Properties and applications of glass", 1st edition, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1980
8. Ιατρίδης Β., «Η δομή του γυαλιού - Σημειώσεις», Ε.Μ.Π., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 1983
9. Scaglioni Or., "L' industria del vetro per contenitori e "tableware"", Faenza Editrice, Italy, 1952
10. Goodman C. H. L., "A new way of looking at glass", Glass Technology, 1987, 28(1), 19-29
11. Tooley F. V., "The handbook of glass manufacture, Books for industry and the glass industry Magazine", New York, 1974
12. Rider D., "Glasses", Bozax Consolidated Ltd., 1965
13. Scarini G., Totiano T., Locardi B., "Verti", Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1977
14. Bedford S., "Alternative uses for cullet", Glass, 1994, 71(7), 256-257
15. Lubish G., "Used glass is a raw material", Glass International No. 3, 1981, 29 – 31
16. Dalmijn W. L., Maltha C., Houwelingen J. A., Frisch H., "New developments in automated sorting and automated quality control systems for the glass recycling industry", Collected papers, Recycling, 1995, International Congress Switzerland, 1995
17. Παπαδόπουλος Ν., «Ανακύκλωση γυαλιού, Χημικά χρονικά», Γενική Έκδοση, 1993, 56 (10), 18
18. Ercole P., "Il riciclo del rottame di vetro: risparmio energetico e riduzione delle emissioni", Rivista Stazione Sper. Del Vetro, 1994, 24(5), 23-29
19. Helmstetter M, "Recycling means preservation of resources and environmental protection", Glass Production Technology International, 1993, 35-36

20. Edgington J., "Glass-making in the environmental age", *Glass International*, 1996, 19(3), 69-70
21. Sampstur H., "Glass recycling and reuse", University of Wisconsin – Madison, 1974
22. Mari E., "Glass recycling and environmental pollution", *Glass*, March 1995, 8(1), 93-97
23. [www.yioula.gr](http://www.yioula.gr)
24. Edgington J., "Cullet – a major raw material", *Glass production Technology International*, 1993, 25 – 30
25. Hreglish S., "the influence of the use of ecological cullet on the quality of the final product", *International Glass Journal*, No. 87, 1996, 62 – 64
26. Beerkens R. G. C., Caman L., Laimbock P., Kobayashi S., "Impact of furnace atmosphere and organic contamination of recycled cullet on redox state and fining of glass melts", *Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology*, 1999, 72(5), 127 – 144
27. Faber A. J., Van Kersbergen M., Beerkens R., "Redox control during melting of cullet – rich glass batch", *International Glass Journal*, No. 87, 1996, 56 -61
28. S+S Metallsuchgerate und Recyclingtechnik GmbH, "German innovation in colour sorting technology", *Glass*, 1994, 71(7), 259
29. Rosegger J., "Cullet treatment plant commissioned in Velten", *Glass*, July 1994, 71(7), 261 – 263
30. Gutersohn H., " Glass recycling", *Glass Technology*, 1991, 32(1), 6 – 10
31. Zippe B. H., Drescher H., "Advances in cullet treatment technology", *Glass Machinery Plants and Accessories*, No. 1, 1996, 67 -71
32. William B. White, "Theory of Corrosion of Glass and Ceramics", Materials Research Laboratory and Department of Geosciences, Pennsylvania State University
33. Newton, R. G., S.Davison, "*Conservation of glass*", London, Butterworths, 1989
34. Noemi Carmona, Andrzej Kowal, Jesus-Maria Rincon, Maria-Angeles Villegas, "AFM assessment of the surface nano/microstructure on chemically damaged historical and model glasses", *Materials Chemistry and Physics*, No. 119 (2010), 254–260
35. Denise Bohrer, Fabiana Bortoluzzi, Paulo Cícero Nascimento, Leandro Machado Carvalho, Adrian Gustavo Ramirez, "Silicate release from glass for pharmaceutical preparations", *International Journal of Pharmaceutics*, No. 355 (2008), 174–183
36. Michael Melcher, Rita Wiesinger, Manfred Schreiner, "Degradation of Glass Artifacts: Application of Modern Surface Analytical Techniques", *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, June 2010, Vol. 43, No. 6, 916-926
37. J. M. Cronyn, "The Elements of Archaeological Conservation", 1990
38. Μ. Ώξενκιουν – Πετροπούλου, «Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, εργαστηριακές ασκήσεις», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003, σελ. 31-38
39. Μ. Ώξενκιουν – Πετροπούλου, «Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 123-147, 226-268
40. Ε. Κόλλια, «Προχωρημένες εργαστηριακές ασκήσεις, Εφαρμογή παλμικών ρευμάτων κατά την ηλεκτραπόθεση μετάλλων, Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις (Παρασκευή – ιδιότητες)», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010, σελ. Α8/14-Α8/17

41. Ι. Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, «Πολυμερή και σύνθετα υλικά (Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8ου εξαμήνου Χημικών Μηχανικών / Κατεύθυνση Υλικών)», Ε.Μ.Π., Αθήνα, Μάρτιος 2009, σελ. 1,13
42. Ι. Σμιτζής, «Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004, σελ. 38-39, 57-58, 67-77, 82-91, 165.
43. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2002, σελ. 633-638
44. W. D. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008, σελ. 124-125
45. Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών-Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2009
46. Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, «ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ- ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
47. Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, «Γενική Οργανική Χημεία (Δομή, Φάσματα, Μηχανισμοί)», Τεύχος Β', Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994
48. Μαρκέλλα Πιζάνια, « Οξειδωτική επεξεργασία ομοπολυμερών ακρυλικών ινών», Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Ιούλιος 2007, σελ.: 129-133
49. <http://medlab.cs.uoi.gr/medicalschoo/doc/Ziori-2003.pdf>.
50. R. Chandra, Renu Rustgi, Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, "Biodegradable Polymers", Delhi College of Engineering, India, 1998, pp. 1273-1335
51. Cornelus F. van Nostrum, Theo F.J. Velduis, Gert W. Bos, Wim E. Hennink, "Hydrolytic degradation of oligo(lactic acid) : a kinetic and mechanistic study", Polymer 45 (2004), pp 6779-678
52. Προϊκάκης Κωνσταντίνος, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός», πολύ (γαλακτικού οξέος) χαμηλού μοριακού βάρους, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002
53. Hunter, L.W, A Materials Aging Problem in Theory and Practice, Johns Hopkins Apl Technical Digest, Vol.21, N.4, 2000
54. Mochizukiw, M. and Hirami, M., Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters, Polymers for Advanced Technologies, Vol.8, 1997, pp.203-209
55. Baljit Singh and Nisha Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation", [Polymer Degradation and Stability, 93](#) (2007), pp 561-584
56. Βασιλική Πρέκα, «Συμπουμερείς πολυεστέρες από σύστημα «γλυκολικό οξύ – Αδιπικό οξύ - πεντανοδιόλη» (σύνθεση-χαρακτηρισμός-υδρολυτική αποικοδόμηση)», Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Ιούλιος 2008, σελ.: 170-173, 209-230
57. Σανδρής, Κ.Χ., Οργανική Χημεία (Τομ .I), 2η εκδ., Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 1985, σσ.155-158
58. Kirby, B.J., "Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices.", Cambridge University Press, 2010
59. Zeta Potential Using Laser Doppler Electrophoresis - Malvern.com
60. Lyklema J., "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol.2, page.3.208, 1995
61. Masayuki Nogami, Minoru Tomozawa, "Properties of Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> glasses impregnated with ethyl alcohol", Journal of materials science, 18, 1983, 2453-2458
62. F. H. El-Batal & E. M. Khalil & Y. M. Hamdy & H. M. Zidan & M. S. Aziz & A. M. Abdelghany, "FTIR Spectral Analysis of Corrosion Mechanisms in Soda Lime Silica Glasses Doped with Transition Metal Oxides", Silicon (2010) 2, 41-47



## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α**

## ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ Z-ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

