



**TECHNICAL
UNIVERSITY
of CRETE**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Εκτίμηση ρυθμού θρυμματισμού πολυμερών στο θαλάσσιο
περιβάλλον»**

ΕΛΙΣΑΒΕΤ Ι. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΓΚΟΤΣΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ
ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ ΜΙΧΑΗΛ**

**ΧΑΝΙΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015**



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε το Πολυτεχνείο Κρήτης, στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας.

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Θα πρέπει πρώτα από όλα, να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη, για την επίβλεψη αυτής της διπλωματικής εργασίας, την υπομονή, την βοήθεια, τη διάθεση να μου προσφέρει τις γνώσεις, και την εμπειρία του και φυσικά για την ευκαιρία που μου έδωσε να την εκπονήσω στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας (ΒΕΕΒ).

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Αλέξανδρο Γκότση για την συνεργασία που είχαμε, και ιδιαίτερα επειδή μας δάνεισε τα μηχανήματα και εργαστήκαμε στο εργαστήριο του της μηχανικής συνθετικών πολυμερών και σύνθετων υλικών. Επίσης, ευχαριστώ πολύ, τον Σωτήρη Κυπαρίσση για την συμβολή του στην εργασία αυτή, τον κ. Ν. Πασαδάκη για την χρήση του FTIR, την Ελευθερία Αντωνίου, τον κ. Παναγιώτη Παρτσινέβελο και τον κ. Μανόλη Γρυλλάκη για την συνεργασία και την βοήθεια τους.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την καλύτερη μου φίλη, συμπαίκτη, συνάδελφο και συνεργάτιδα, Γεωργία Καλυψώ Καλογεράκη, για την άψογη συνεργασία, βοήθεια, υπομονή και καθοδήγηση της για την επιτυχή εκτέλεση της εργασίας αυτής.

Σε αυτό το σημείο θέλω να αναφέρω ανθρώπους, εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, για την υπομονή τους και την συμπαράστασή τους, προσδίδοντας την απαιτούμενη ισορροπία. Θέλω να ευχαριστήσω πολύ την οικογένεια μου και την παρέα μου για την κατανόηση και υπομονή τους.

Την εργασία αυτή θα ήθελα να την αφιερώσω στην *Επιστήμη*.. και στη συνέχεια της..



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα συνθετικά πολυμερή, τα κοινώς γνωστά πλαστικά, κατακλύζουν καθημερινά το θαλάσσιο και το παράκτιο περιβάλλον, σε ποσότητες που πλησιάζουν το μέγεθος της παραγωγής τους. Τα πλαστικά αυτά απορρίμματα έχουν πλέον οριστεί και από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που χρήζει άμεση αντιμετώπιση. Όταν τα πλαστικά απορρίμματα εκτεθούν σε εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες και ιδιαίτερα όταν υπόκεινται σε φωτοαποδόμηση, θρυμματίζονται σε μικρότερα κομμάτια. Τα μικρότερα αυτά κομμάτια είναι που αποτελούν και το μεγαλύτερο εμπόδιο για να πραγματοποιηθεί μια επιτυχής δράση καθαρισμού των ακτών και των θαλασσών από αυτά.

Η παρούσα διπλωματική έχει ως σκοπό την παρακολούθηση της γήρανσης πλαστικών σακουλών supermarket από πολυαιθυλένιο στο θαλάσσιο περιβάλλον (θάλασσα και παραλία με άμμο) προκειμένου να εκτιμηθεί ο ρυθμός θρυμματισμού τους. Τα δείγματα ήταν πλαστικές σακούλες από τα supermarket INKA, LIDL, JUMBO και Χαλκιαδάκης και σακούλες βιοαποδομήσιμου αμύλου της εταιρείας Novamont (Ιταλία) οι οποίες τοποθετήθηκαν και μελετήθηκαν κάτω από τέσσερις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (#1, #2, #3 & #4):

- Δύο πιλοτικές μονάδες με άμμο (#1) εξωτερικού χώρου και (#2) εσωτερικού χώρου με τα πλαστικά δείγματα τοποθετημένα στην επιφάνειά της.
- Δύο πιλοτικές μονάδες με θαλασσινό νερό (#3) ενυδρείο εξωτερικού χώρου και (#4) ενυδρείο εσωτερικού χώρου με τα πλαστικά δείγματα βυθισμένα μέσα στο νερό.

Οι πιλοτικές μονάδες της άμμου προσομοιώνουν την παραλία και οι πιλοτικές μονάδες του θαλασσινού νερού (ενυδρεία) προσομοιώνουν τα επιφανειακά στρώματα του θαλασσινού νερού. Το πειράματα πραγματοποιήθηκαν τον Φεβρουάριο του 2015 μέχρι τον Αύγουστο του 2015 και συνολικά έγιναν 10 δειγματοληψίες ανά 15 ημέρες από κάθε διαφορετικό πείραμα.

Η παρακολούθηση της γήρανσης των πλαστικών δειγμάτων έγινε με την ανάλυση των μηχανικών και των χημικών ιδιοτήτων τους. Οι μηχανικές ιδιότητες μετρήθηκαν με τεστ εφελκυσμού (INSTRON), όπου μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας, το όριο διαρροής και η ολκιμότητα των πλαστικών. Η εκτίμηση του μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκε με πλαστογράφο, δηλαδή δείκτη ροής, melt flow index (ZWICK). Οι χημικές ιδιότητες εξετάστηκαν με το FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), και πιο συγκεκριμένα με παρακολούθηση μιας συγκεκριμένης κορυφής που δείχνει την οξείδωση της επιφάνειας.

Μετά το πέρασμα των πέντε μηνών παρατηρήσαμε ότι οι πλαστικές σακούλες έγιναν ψαθυρές και στις άκρες τους έλλειπαν μικρά κομμάτια. Από το σημείο αυτό και έπειτα έγιναν προσπάθειες για την εκτίμηση του ρυθμού θρυμματισμού.

Ο ρυθμός θρυμματισμού υπολογίστηκε με χρήση μιας απλής μεθόδου που αναπτύξαμε συνεχούς μηχανικής καταπόνησης.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες έδειξαν ποσοστό μείωσης ελαστικότητας και αντοχής από 40% μέχρι 90% στα πλαστικά δείγματα, με σημαντικότερη και ιδιαίτερη μείωση στα δείγματα της εξωτερικής άμμου. Στην χημική ανάλυση, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα από τις πλαστικές σακούλες του INKA και του Χαλκιαδάκη που ήταν εκτεθειμένα στην εξωτερική άμμο, στα οποία παρατηρήθηκε μετά τους 5 μήνες σημαντική αύξηση της χαρακτηριστικής κορυφής ($\sim 1700\text{cm}^{-1}$) που με βάση την βιβλιογραφία δηλώνει την οξείδωση της επιφάνειας του πλαστικού δείγματος.



Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αποτελέσματα της συσκευής θρυμματισμού, όπου παρατηρείται έντονη αλλοίωση και μείωση της συνολικής επιφάνειας των γηρασμένων εκτεθειμένων πλαστικών δειγμάτων και μετάβαση του πλαστικού δείγματος σε μικρότερα κομμάτια. Το ποσοστό των θρυμμάτων (% επιφάνεια) είναι συνάρτηση της γήρανσης (κυρίως έκθεση σε UV) και ουσιαστικά αντιπροσωπεύει το ποσοστό της πλαστικής μεμβράνης που θρυμματίστηκε και επομένως το ποσοστό του συνολικού θρυμματισμού που έχει επιτευχθεί μέχρι την στιγμή της μέτρησης.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί είναι ότι μετά από έξι μήνες, με έντονη ηλιακή ακτινοβολία και αυξημένη την μέση θερμοκρασία, οι πλαστικές σακούλες INKA και Χαλκιάδακη από τα πειράματα της εξωτερικής άμμου θρυμματίστηκαν εντελώς χωρίς να χρειαστεί να μπουν στην συσκευή μηχανικής καταπόνησης. Ενώ στις υπόλοιπες σακούλες από τα υπόλοιπα πειράματα αυξήθηκε απλώς η φθορά και η γήρανση τους.



ABSTRACT

The marine environment is facing several environmental problems – among them a very significant one is plastic debris. Several studies have been conducted on fate and weathering of plastics and microplastics in the marine environment. The economic and ecological cost is considerable when one includes beach clean-ups, tourism losses, and damages to fishing and aquaculture industries despite legislation like several EU directives (WFD and MSFD).

According to the state of the art, weathering of plastics results into broken pieces that can be very small. Quantification of fragmentation rates of various plastics in the marine environment has not been done as of yet. In order to determine the fragmentation rates of plastic in the marine environment, we examined several different plastic materials that often arrive in the marine environment: plastic supermarket bags (3 different HDPE bags, one recycled LDPE bag and one biodegradable bag).

For each type of plastic several experiments were performed representing the following treatments:

- A. Beach sand pilot unit with the plastic pieces at the surface – unit placed indoors (control)
- B. Beach sand pilot unit with the plastic pieces at the surface – unit placed outdoors under natural direct sunlight
- C. Seawater pilot unit with submerged plastic pieces – unit placed indoors (control)
- D. Seawater pilot unit with submerged plastic pieces – unit placed outdoors under natural direct sunlight

The beach sand pilot units simulate the beach and the seawater pilot units are comprised of seawater tanks in order to simulate the upper part of water column. These pilot units are exposed to natural environmental conditions (sun, rain, wind, humidity) in order to observe fragmentation in the environment. Experiments conducted with a six-month period, measurements are taken for plastics from supermarket bags every 15 days and for other plastic types every month.

The fragmentation rates are determined indirectly via the quantification of the weathering of the tested plastics, i.e., by measuring mechanical and chemical properties of the different plastic materials with respect to time.

Mechanical properties were measured with tensile testing machine (INSTRON) where tension tests were performed and thus the Young's Modulus, Yield Strength and Ultimate Tensile Strength were estimated. Tests accomplished with Extrusion plastometer/melt flow index testers (ZWICK) gave the molecular weight of the plastic samples. Chemical properties were examined with FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), as increased surface oxidation of different polymer types was determined by measuring increased IR absorbance around 1700 cm^{-1} wavenumber region of the IR spectra.

Experimental results suggest that among the different plastic films tested, LDPE have a higher fragmentation rate compared to the rest as the molecular weight reduction is the highest, and the Young's modules and Yield strength confirm these trends. Similar behavior was observed with the super market bags(HDPE).



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

σελίδα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT	4
ΠΙΝΑΚΑ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ	6
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	8
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	12
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
Πλαστικά απορρίμματα	13
Μικροπλαστικά.....	16
Κύρια είδη πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον	17
PE (Polyethylene)	17
PVC (Polyvinyl Chloride)	18
PET (Polyethylene Terephthalate).....	18
PP (Polypropylene)	18
Σκοπός διπλωματικής:	19
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	20
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	20
Υλικά.....	20
Προετοιμασία δείγματος	20
Χώρος γήρανσης πλαστικών	21
Δειγματοληψίες:	24
Μακροπρόθεσμα Πειράματα.....	25
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	26
Τεστ εφελκυσμού - INSTON	26
Ανάλυση FT-IR	29
Εκτίμηση Μοριακού Βάρους- molecular weight – melt index.....	31
Μικροσκοπική Παρατήρηση Microscope images – επεξεργασία εικόνας(processed image)	33
Συσκευή θρυμματισμού γηρασμένων πλαστικών με τριβή σε άμμο	35
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	41
Περιβαλλοντικές συνθήκες:	41
Αποτελέσματα εφελκυσμού (E , σ_y , ϵ_u):.....	47
Πλαστική σακούλα Χαλκιαδάκης	47
Πλαστική σακούλα LIDL	52
Πλαστική σακούλα INKA	56
Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου Αμύλου.....	61
Πλαστική σακούλα JUMBO	66
Αποτελέσματα μοριακού βάρους	71
Πλαστική σακούλα Χαλκιαδάκης	72
Πλαστική σακούλα LIDL	74
Πλαστική σακούλα INKA	76
Πλαστική σακούλα JUMBO	78



Αποτελέσματα Μικροσκοπικής Παρατήρησης Microscope images με επεξεργασία εικόνας (processed image) :	81
1 ^η ανάλυση δείγματος: μικροσκοπικής παρατήρησης-επεξεργασία εικόνας	81
Αποτελέσματα Συσκευής Θρυμματισμού	82
Αποτελέσματα FT-IR	85
Παρατήρηση:	88
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα:	93
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95

ΠΙΝΑΚΑ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

	Σελίδα
Φωτογραφία 1.1 : Θαλάσσια χελώνα με πλαστικό υλικό στο στόμα αντί για τροφή	13
Φωτογραφία 1.2 : Πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής	13
Φωτογραφία 2.1: Πλαστική σακούλα LIDL κομμένη με λωρίδες	21
Φωτογραφία 2.2: Πλαστική σακούλα jumbo κομμένη με λωρίδες	21
Φωτογραφία 2.3: Άμμος control-εσωτερικού χώρου	22
Φωτογραφία 2.4: Άμμος έξω- εξωτερικού χώρου	22
Φωτογραφία 2.5: Ενυδρεία έξω- εξωτερικού χώρου	23
Φωτογραφία 2.6: Ενυδρεία έξω- εξωτερικού χώρου	23
Φωτογραφία 2.7-2.8: Ενυδρείο control- εσωτερικού χώρου	23
Φωτογραφία 2.9 Ελεύθερες σακούλες για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους	24
Φωτογραφία 2.10: Πλαστική σακούλα lidl-εκτεθημένη ένα χρόνο	26
Φωτογραφία 2.11: Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου-εκτεθημένη ένα χρόνο	26
Φωτογραφία 2.12: Καταγραφικό hobo logger	27
Φωτογραφία 2.13: Μηχάνημα εφελκυσμού instron	28
Φωτογραφία 2.14: Μηχάνημα εφελκυσμού, instron, πλαστικό δείγμα τυλιγμένο στο χαρτί	29
Φωτογραφία 2.15: Μηχάνημα εφελκυσμού, instron, πλαστικό δείγμα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου τυλιγμένο στο χαρτί	29
Φωτογραφία 2.16: Μηχάνημα εφελκυσμού, instron, πλαστικό δείγμα τυλιγμένο στο χαρτί	30
Φωτογραφία 2.17: α)μηχάνημα FT-IR, b) δέσμη της ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το πλαστικό	



δείγμα, από ειδική θέση.....	30
Φωτογραφία 2.18: Το ZWICK το μηχάνημα του μοριακού θάρους.	32
Φωτογραφία 2.19: μικροσκόπιο που φωτογραφήθηκαν τα δείγματα, για την περαιτέρω ανάλυση. Και αντίστοιχα ο φακός που βγήκαν οι φωτογραφίες.....	33
Φωτογραφία 2.20: Γηρασμένες σακούλες εκτεθειμένες σε εξωτερικό περιβάλλον με έλλειψη κομματιών στις εκτεθειμένες άκρες.....	34
Φωτογραφία 2.21: α) φωτογραφία του αρχικού δείγματος πλαστικής σακούλας INKA από μικροσκόπιο β) η φωτογραφία του παλιού δείγματος της πλαστικής σακούλας INKA στους πέντε μήνες.....	34
Φωτογραφία 2.22: Πλαστικά δείγματα 9 cm τοποθετημένα πάνω στο μαύρο χαρτόνι.....	35
Φωτογραφία 2.23: Η συσκευή GFL, Συσκευή θρυμματισμού γηρασμένων πλαστικών με τριβή σε άμμο..	35
Φωτογραφία 2.24: Πλαστικά γηρασμένα – φθαρμένα με ελλειπή κομμάτια στις άκρες τους.....	36
Φωτογραφία 2.25 : Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.....	36
Φωτογραφία 2.26 : Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.....	37
Φωτογραφία 2.27: α) Το δοχείο γεμάτο με άμμο μέχρι τα 150 ml, χωρίς το δείγμα. β,γ) το δοχείο με το δείγμα.....	38
Φωτογραφία 2.28: Πολυκαιρισμένο δείγμα, ύστερα από λίγες ώρες στο GFL, παρατηρήθηκε κάποιος μικρός θρυμματισμός.	38
Φωτογραφία 2.29: Θρυμματισμένα κομμάτια από την πλαστική σακούλα του χαλκιαδάκη μετά την διαδικασία της συσκευής θρυμματισμού.....	39
Φωτογραφία 2.30 : Πλαστικά δείγματα τοποθετημένα πάνω στο μαύρο χαρτόνι, μετά την μία μέρα στην συσκευή ανάδευσης.	39
Φωτογραφία 2.31: προσκολλημένα θρύμματα από τα πλαστικά δείγματα πάνω στο καπάκι του δοχείου μετά από τη συσκευή θρυμματισμού.....	40
Φωτογραφία 3.1: Αρχικό δείγμα, όπου παρουσιάζεται απλή εικόνα από μικροσκόπιο vs επεξεργασμένη εικόνα	84
Φωτογραφία 3.2: Γηρασμένο δείγμα των πέντε μηνών, όπου παρουσιάζεται απλή εικόνα από μικροσκόπιο vs επεξεργασμένη εικόνα	84
Φωτογραφία 3.3: Τοποθετημένα παράλληλα, τα τρία πρώτα δείγματα από την 9 ^η δειγματοληψία μαζί με το αρχικό της πλαστικής σακούλας INKA.....	85
Φωτογραφία 3.4: Τοποθετημένα παράλληλα τα δείγματα της 9 ^{ης} δειγματοληψίας μαζί με την περιοχή σε pixels , η % μείωση στα ελλειπή κομμάτια των δειγμάτων σε σχέση με το αρχικό ολόκληρο, ύστερα από επεξεργασία εικόνας(processed image).	86



Φωτογραφία 3.5: Τοποθετημένα παράλληλα τα δείγματα της 9 ^{ης} δειγματοληψίας μαζί, μετά από 24 ώρες στην συσκευή θρυμματισμού	87
Φωτογραφία 3.6: Επεξεργασμένη εικόνα δειγμάτων πλαστικής σακούλας INKA μαζί με την συνολική περιοχή σε pixel, την % μείωση και τον αριθμό των θρυμματισμένων κομματιών μεγαλύτερα από 5mm, σε σχέση με το αρχικό, μετά από 24 ώρες στη συσκευή θρυμματισμού.....	87
Φωτογραφία 3.7: Θρυμματισμένη σακούλα INKA, μετά από 6 μήνες.....	90
Φωτογραφία 3.8: Πλαστική σακούλα JUMBO 5 ^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα.....	91
Φωτογραφία 3.9: Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου 5 ^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα.....	92
Φωτογραφία 3.10: Πλαστική σακούλα LIDL 5 ^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα.....	93
Φωτογραφία 3.11: Πλαστική σακούλα JUMBO 2 ^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα.....	93

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Σελίδα

Διάγραμμα 1.1 : Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 1950 μέχρι το 2012 (πηγή: Plastics Europe, 2013)	14
Διάγραμμα 1.2: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής πλαστικών που απορροφά η αφορά ανάλογα με την χρήση τους (πηγή: PlasticsEurope, 2013)	15
Διάγραμμα 2.1: Τρόπος εύρεσης σημείων E, σγ, ευ.....	28
Διάγραμμα 3.1 : διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.....	42
Διάγραμμα 3.1.1 : Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας.....	43
Διάγραμμα 3.2 : Διακύμανση της θερμοκρασίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.....	44
Διάγραμμα 3.3 : Διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εσωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.....	44
Διάγραμμα 3.3.1 : Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εσωτερικής άμμου.....	45
Διάγραμμα 3.4 : Διακύμανση της θερμοκρασίας στην εσωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.....	44
Διάγραμμα 3.5 : Διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στο εξωτερικό ενυδρείο στο διάστημα των έξι μηνών.....	45
Διάγραμμα 3.6 : Διακύμανση της θερμοκρασίας στο εξωτερικό ενυδρείο στο διάστημα των έξι μηνών....	45



Διάγραμμα 3.7: Διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.....	48
Διάγραμμα 3.8: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω.....	51
Διάγραμμα 3.9: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω.....	52
Διάγραμμα 3.10: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο έξω.....	53
Διάγραμμα 3.11: Διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.....	54
Διάγραμμα 3.12: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω.....	56
Διάγραμμα 3.13: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω.....	57
Διάγραμμα 3.14: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο.....	57
Διάγραμμα 3.15: Διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.....	58
Διάγραμμα 3.16: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω.....	61
Διάγραμμα 3.17: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω.....	62
Διάγραμμα 3.18: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο.....	63
Διάγραμμα 3.19: Διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.....	64
Διάγραμμα 3.20: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω.....	66
Διάγραμμα 3.21: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω.....	66
Διάγραμμα 3.22: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο.....	67
Διάγραμμα 3.23: Διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.....	69
Διάγραμμα 3.24: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω.....	71
Διάγραμμα 3.25: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω.....	72
Διάγραμμα 3.26: Σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο.....	73
Διάγραμμα 3.27: Οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.....	77
Διάγραμμα 3.28: Οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.....	79
Διάγραμμα 3.29: Οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.....	81
Διάγραμμα 3.30: Οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.....	83
Διάγραμμα 3.31: Γραφική απεικόνιση της χημικής μεταβολής με το χρόνο, παρουσιάζοντας την οξείδωση της επιφάνειας της πλαστικής σακούλας του INKA.....	89



Διάγραμμα 3.32: Γραφική απεικόνιση της χημικής μεταβολής των δειγμάτων της πλαστικής σακούλας του INKA, στους τέσσερις πειραματικούς χώρους στον ένα χρόνο.....90

Διάγραμμα 3.33: Γραφική απεικόνιση της οξείδωσης της επιφάνειας των δειγμάτων της πλαστικής σακούλας του INKA, στους τέσσερις πειραματικούς χώρους στον ένα χρόνο, όπως παρατηρείται στην κορυφή στα 1471 cm^{-1} 90

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελίδα

Πίνακα 2.1: Ημερομηνίες δειγματοληψιών.....25

Πίνακας 3.α: Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας.....42

Πίνακας 3.β: Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας.....44

Πίνακας 3.1: Μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και το αρχικό δείγμα σε τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....46

Πίνακας 3.2: Μέσοι όροι τιμών ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....48

Πίνακας 3.3: Μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.49

Πίνακας 3.4: Μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.52

Πίνακας 3.5: Μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....54

Πίνακας 3.6: Μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....54

Πίνακας 3.7: Μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....57

Πίνακας 3.8: Μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....58

Πίνακας 3.9: Μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....59

Πίνακας 3.10: Μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....62

Πίνακας 3.11: Μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες



και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....	64
Πίνακας 3.12: Μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....	64
Πίνακας 3.13: Μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....	67
Πίνακας 3.14: Μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σ_y από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....	68
Πίνακας 3.15: Μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.....	68
Πίνακας 3.16: Ημερομηνίες δειγματοληψιών για το μοριακό βάρος.....	73
Πίνακας 3.17: Τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του χαλκιαδάκη.....	73
Πίνακας 3.18: Τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του χαλκιαδάκη.....	74
Πίνακας 3.19: Τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες.....	74
Πίνακας 3.20: Τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του LIDL.....	75
Πίνακας 3.21: Τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του LIDL.....	76
Πίνακας 3.22: Τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες.....	76
Πίνακας 3.23: Τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του INKA.....	78
Πίνακας 3.24: Τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του INKA.....	78
Πίνακας 3.25: Τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες.....	79
Πίνακας 3.26: Τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του jumbo.....	80
Πίνακας 3.27: Τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του jumbo.....	80
Πίνακας 3.28: Τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες.....	81
Πίνακας 3.29: Γηρασμένο δείγμα vs αρχικό δείγμα.....	83



Πίνακας 3.30: Συνολική επιφάνεια και ποσοστιαία μείωση των πλαστικών δειγμάτων της 9^{ης} δειγματοληψίας.....86

Πίνακας 3.31: Συνολική επιφάνεια και ποσοστιαία μείωση των πλαστικών δειγμάτων της 9^{ης} δειγματοληψίας μετά τη συσκευή θρυμματισμού.....88

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελίδα

Σχήμα 2.1 : Τρόπος τοποθέτησης δοχείων αναύδευσης μέσα στη συσκευή.....37

Σχήμα 3.1 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του INKA.....88

Σχήμα 3.2 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του LIDL.....89

Σχήμα 3.4: Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου.....89

Σχήμα 3.3 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του JUMBO.....90

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πλαστικά απορρίμματα

Τα πλαστικά απορρίμματα τον τελευταίο αιώνα έχουν οριστεί ως το πιο σημαντικό οικολογικό πρόβλημα που πρωταγωνιστεί ιδιαίτερα στο παράκτιο περιβάλλον. Ο επίμονος αυτός περιβαλλοντικός ρύπος, όπως θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν τα πλαστικά απορρίμματα, κατακλύζει τους ωκεανούς και τις παραλίες θέτοντας σε κίνδυνο ολόκληρο το οικολογικό οικοσύστημα προκαλώντας σημαντικές βλάβες και ζημιές όχι μόνο στους ζωντανούς οργανισμούς αλλά και στην οικονομία της χώρας.

Οι βλάβες αυτές διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες την άμεση επίπτωση και την έμμεση επίπτωση. Η άμεση επίπτωση στη θαλάσσια ζωή, προκαλεί τραυματικές εμπειρίες των οργανισμών καθώς και το θάνατο θαλάσσιων ζώων. Ενώ, η έμμεση επίπτωση, αφορά την μεταφορά τοξικών ουσιών στους ιστούς του δέρματος και την άμεση είσοδό τους στην τροφική αλυσίδα καθώς ταυτόχρονα και την απώλεια τουρισμού και ζημιές στην βιομηχανία αλιείας και υδατοκαλλιέργειες.



Φωτογραφία 1.1 : θαλάσσια χελώνα με πλαστικό υλικό στο στόμα αντί για τροφή.



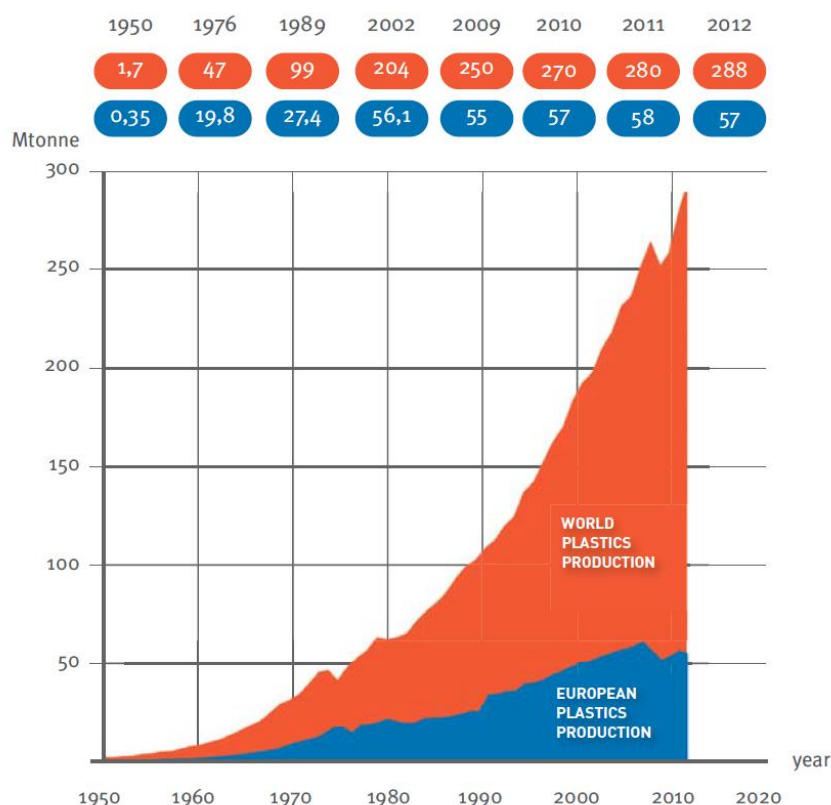
Φωτογραφία 1.2 : πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής.

Η λέξη πλαστικό προέρχεται από την ελληνική λέξη «πλαστικός», που δηλώνει «ευκολία στο να παραμορφωθούν και να αποκτήσουν οποιοδήποτε σχήμα τα υλικά από πλαστικό» (Joel, 1995).



Τα πλαστικά που χρησιμοποιούμε σήμερα κατασκευάζονται από πρώτες ύλες, όπως άνθρακα, πυρίτιο, υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο και χλώριο (Shah et al., 2008).

Τα τελευταία χρόνια, η ραγδαία αύξηση των πληθυσμών καθώς και η ανάγκη των ανθρώπων να υιοθετήσουν καλύτερες συνθήκες και ποιότητα ζωής, αύξησε την κατανάλωση των συνθετικών πολυμερών (πλαστικών). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το πολύ χαμηλό κόστος παραγωγής, την μεγάλη ανθεκτικότητα, την βιολογική αδράνεια, τις ιδιότητες εφελκυσμού, την αντίσταση, την αντοχή στην κρούση και το ελαφρύ βάρος τους, είχε ως συνέπεια την ραγδαία αύξηση της χρήσης των πολυμερών, επιδρώντας αρνητικά στην περιβαλλοντική ρύπανση.



Διάγραμμα 1.1 : Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 1950 μέχρι το 2012
(πηγή: Plastics Europe, 2013)

Τα πλαστικά απορρίμματα προέρχονται κυρίως από παραγόμενο ή μεταποιημένο στερεό υλικό, με κυριότερο υπεύθυνο παράγοντα εμφάνισης τους τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Δυστυχώς, η απειλή των πλαστικών απορριμμάτων είχε αγνοηθεί πολύ καιρό, με τον κίνδυνο και την σοβαρότητα του θέματος να αναγνωρίζονται τις τελευταίες δεκαετίες (Stefatos et al., 1999).

Γνωστή φράση του Φέργκιουσον (1974), μέλος του Συμβουλίου της βρετανικής Ομοσπονδία Πλαστικών και συνεργάτης του Ινστιτούτου Πλαστικά, που είχε δηλώσει ήταν, “Τα πλαστικά απορρίμματα είναι ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνόλου των απορριμμάτων και δεν προκαλεί βλάβες στο περιβάλλον, παρά μόνο ως αηδία” (Derraik, J.G.B., 2002).

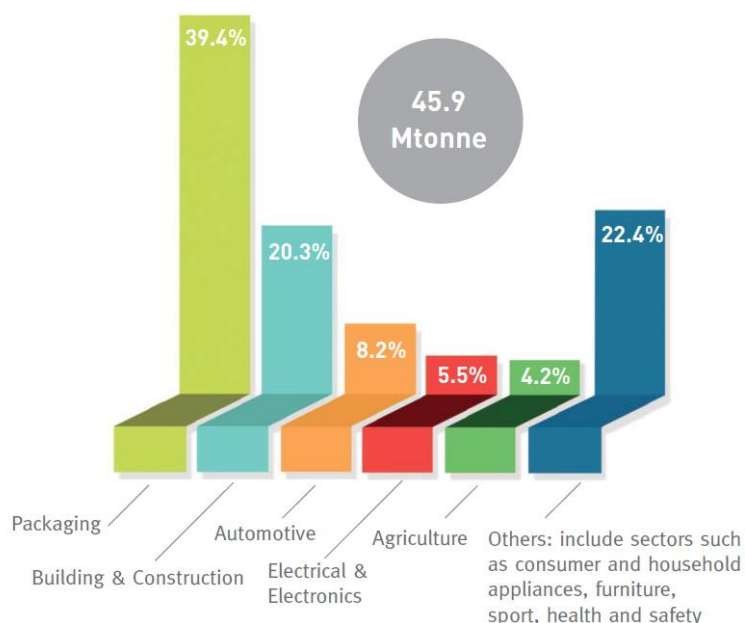


Το σχόλιο αυτό δηλώνει ξεκάθαρα ότι είχε αγνοηθεί εντελώς το περιβαλλοντικό πρόβλημα των πλαστικών απορριμμάτων και ότι η βιομηχανία πλαστικών δεν προέβλεψε την έκρηξη στην παραγωγή και στην χρήση των πλαστικών, και συνεπώς και την πιθανή εμφάνιση του επιβλαβή αυτού περιβαλλοντικού ρύπου. Από το 2007, η παραγωγή των πλαστικών έχει αυξηθεί σε ποσοστό 99,8 %, παραμένοντας τα πλαστικά κυρίαρχοι των θαλάσσιων απορριμμάτων σε ποσοστό 60% - 80% αλλά ακόμα και 95% σε ορισμένες περιοχές. Πρωταγωνιστικό ρόλο στα απορρίμματα αυτά αποτελούν “τα πλαστικά μιας χρήσης”, που αποτελούν και το 37% όλων των πλαστικών.

Τα Συνθετικά πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην συσκευασία των προϊόντων, όπως τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά, απορρυπαντικά και χημικά. Τα πλαστικά αποτελούν περίπου το 30% του υλικού που χρησιμοποιούνται σε όλο τον κόσμο για εφαρμογές συσκευασίας. Αυτή η χρήση εξακολουθεί να επεκτείνεται με υψηλό ρυθμό 12 % ετησίως (Sabir, 2004).

Τις πηγές των πλαστικών απορριμμάτων μπορούμε να τις συναντήσουμε και σε άλλες περιπτώσεις. Αρχικά, στις χερσαίες πηγές, όπως σκουπίδια πυκνοκατοικημένων ή βιομηχανικών περιοχών, όπου τα πλαστικά αποτελούν το 80% των ρύπων. Τα πλαστικά αυτά απορρίμματα, κατευθύνονται μέσω συστημάτων αποχέτευσης, φυσικές υδάτινες οδούς, τον άνεμο και φυσικά την ανθρώπινη αμέλεια, και προς τη θάλασσα ρυπαίνοντας την.

Άλλη πηγή προερχόμενη από τον ωκεανό, αποτελούν τα σκάφη, τα κρουαζιερόπλοια, τα αλιευτικά σκάφη, τα εμπορικά, που απορρίπτουν τα απορρίμματα κατευθείαν μέσα στο νερό. Ο άνεμος και τα υδάτινα ρεύματα διασκορπίζουν ευκολότερα τα απορρίμματα, ως συνέπεια να διαχέονται και σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Έτσι, οι παραλίες και οι θάλασσες υποφέρουν από τα πλαστικά απορρίμματα (Derraik, 2002).



Διάγραμμα 1.2: Ποσοστό της ετήσιας παραγωγής πλαστικών που απορροφά η αγορά ανάλογα με την χρήση τους (πηγή: PlasticsEurope, 2013)



Ο θρυμματισμός των πλαστικών αποτελεί φαινόμενο που έπεται από τον υποβάθμιση και την μερική διάσπασή τους. Η κατάσταση αυτή γίνεται εμφανής σε ορισμένες αλλαγές που παρατηρούνται στις χημικές και μηχανικές ιδιότητές των πλαστικών. Πιο συγκεκριμένα, η εμφάνιση ρωγμών, ραγισμάτων, αποχρωματισμού, αποκόλληση, ιδιαίτερα μετά από έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία. Μεγάλη σημασία στο φαινόμενο αυτό έχει η οξείδωση κατά την οποία σχηματίζονται υδροϋπεροξειδία (hydroperoxide) και οδηγούν σε σχάση της αλυσίδας των πολυμερών (Billingham et al., 2000).

Η διάσπαση και η υποβάθμισή των βιοαποικοδομίσιμων, κυρίως, πολυμερών οφείλεται κυρίως σε δύο σημαντικούς παράγοντες. Αρχικά, στην ικανότητα των πολυμερών να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό στην φωτοαποικοδόμηση, στην οξείδωση τους, δημιουργία δηλαδή περισσότερων ατόμων οξυγόνου στους χημικούς δεσμούς, στην διάσπασή τους – ‘σχίσισμο’, και στην υποβάθμιση τους. Η ηλιακή ακτινοβολία προκαλεί στα πολυμερή θερμική οξείδωση, από την υπέρυθρη ακτινοβολία(760-2500nm), πολυμερή υποβάθμιση λόγω θέρμανσης, από το ορατό μέρος του ηλιακού φωτός(400-760nm) και φωτοαποικοδόμηση από την ακτινοβολία UV-B και UV-A. Η υποβάθμιση των πολυμερών επιπλέον οφείλεται επίσης και στην παρουσία συγκεκριμένων μικροοργανισμών (Andrady, 2011).

Όταν λοιπόν το πλαστικό φτάσει σε σημείο πλέον μηδενικής αντοχής, χάνει δηλαδή κάποιες κύριες ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν, θρυμματίζεται. Μία τέτοια ιδιότητα αποτελεί η μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Ο θρυμματισμός αυτός που εμφανίζεται αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που συναντάμε σήμερα. Αυτή η δημιουργία μικροπλαστικών που είναι ελεύθερα στο περιβάλλον, προκαλεί σημαντική απειλή σε οργανισμούς συμπεριλαμβανομένων των πτηνών, ψαριών.

Η διάσπαση και ο θρυμματισμός των πλαστικών πραγματοποιείται σε γρηγορότερο βαθμό σε θερμά κλίματα, σε αντίθεση με τα πιο ψυχρά, αφού σημαντική επιρροή για το φαινόμενου αυτό αποτελεί η UV ακτινοβολία (T. O’Brine, 2010).

Η ικανότητα επιβίωσης των πλαστικών έχει υπολογιστεί από δεκάδες σε εκατοντάδες χρόνια κυρίως λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας τους στη διάβρωση, γεγονός που ενισχύει ακόμα περισσότερο τον κίνδυνο του περιβαλλοντικού προβλήματος που χρίζει αντιμετώπιση.

Μικροπλαστικά

Σημαντική συνέπεια του θρυμματισμού στο περιβάλλον αποτελεί η εμφάνιση μικροπλαστικών. Το φαινόμενο επιζητά ιδιαίτερη προσοχή, αφού κάνει δυσκολότερη την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανση των πλαστικών. Η δυσκολία αυτή βρίσκεται κυρίως στο πολύ μικρό μέγεθος που τα χαρακτηρίζει, το οποίο κυμαίνεται σε ένα ευρύ φάσμα, από μερικά μικρά (μm) έως κάποια χιλιοστά (mm). Πιο συγκεκριμένα, τα μικροσωματίδια ορίζονται ως το εύρος μεγέθους μικρότερου των 5 χιλιοστών (Andrady, 2011).

Τα πλαστικά απορρίμματα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών, από μερικά μικρά (μm) έως μέτρα (m) (Barnes et al., 2009). Έχει επιβεβαιωθεί ότι τα μικροπλαστικά έχουν ξεκινήσει να συσσωρεύονται στους ωκεανούς τουλάχιστον τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες (Thompson et al., 2004, 2005).



Τα μικροπλαστικά σωματίδια προέρχονται από καθαριστικά χεριών , καλλυντικά σκευάσματα, καθαριστικά επιφανειών πλοίων είτε από πλαστικά σφαιρίδια (pellets) τα οποία είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων, είτε πλαστικά θραύσματα (plastic fragments) (Jos_e G.B. Derraik 2002).

Η αποδόμηση και η συνολική υποβάθμιση που υφίσταντο τα πλαστικά χαρακτηρίζονται από μια χημική αλλαγή, που μειώνει το μοριακό τους βάρος. Δεδομένου ότι η μηχανική ακεραιότητα των πλαστικών εξαρτάται από το μοριακό βάρος τους, οποιαδήποτε αλλαγή του μοριακού βάρους έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση του πλαστικού και την αποδυνάμωση του υλικού. Τα εκτενώς υποβαθμισμένα και πολυκαιρισμένα πλαστικά, είναι περισσότερο ευαίσθητα και εύθραυστα με αποτέλεσμα να θρυμματίζονται. Τα κομμάτια που δημιουργούνται από αυτόν τον θρυμματισμό είναι εξαιρετικού μικρού μεγέθους που είναι δύσκολα ορατά με γυμνό μάτι. Έχει αποδειχθεί, ότι τα μικρά αυτά θρύμματα μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω μέσω μικροβιακών διεργασιών, με μετατροπή του άνθρακα στο πολυμερές σε CO₂, (και ενσωματώνεται ως θαλάσσια βιομάζα) (Andrady, 2011).

Τα πλαστικά αυτά θραύσματα, ($\rho < 1 \text{ g/cm}^3$) είναι ικανά να επιπλέουν στους ωκεανούς και να συνεχίζουν να θρυμματίζονται ακόμα περισσότερο από το θαλασσινό νερό, το οξυγόνο και την έκθεσή τους στην ηλιακή ακτινοβολία. Οι οξειδωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας και η υδρολυτική ιδιότητα του θαλασσινού νερού, είναι η αιτία για να σπάσει το πλαστικό σε μικρότερα και μικρότερα κομμάτια και να γίνει τελικά μεμονωμένα μόρια πολυμερούς (Andrady, 2011).

Το ίδιο φαινόμενο επαναλαμβάνεται και στην ξηρά (παραλίες), όπου η υποβάθμιση των πλαστικών γίνεται γρηγορότερα λόγω της μεγαλύτερης έκθεσής τους στην ηλιακή ακτινοβολία και την διάβρωση τους από τον επίμονο αέρα και οξυγόνο της ατμόσφαιρας (Corcoran et al., 2009).

Η αποδόμηση γενικά ταξινομείται σύμφωνα με την αιτία/διεργασία που το προκαλεί:

- (α) Βιοαποδόμηση (biodegradation) – από τη δράση των μικροοργανισμών
- (β) Φωτοαποδόμηση (photodegradation) – από την ενέργεια του φωτός (συνήθως UV)
- (γ) Θερμοοξειδωτική αποδόμηση (thermooxidative degradation) - από την αργή οξειδωτική δράση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος
- (δ) Υδρόλυση (hydrolysis) - από την αντίδραση με το νερό.

Κύρια είδη πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα κυριότερα είδη πλαστικών που χρησιμοποιούνται περισσότερο και μπορούν να βρεθούν συχνότερα στο περιβάλλον είναι:

PE (Polyethylene)

Το PE ή αλλιώς πολυαιθυλένιο, είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά στον



κόσμο και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο σε πολλές βιομηχανίες, κλάδους της αγοράς και εφαρμογές. Χαρακτηρίζεται ως πολυμερές από υδρογονάνθρακες και αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό που παρασκευάστηκε στην Αγγλία το 1933, με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Το αιθυλένιο μπορεί να σχηματιστεί είτε με υδρογόνωση ακετυλενίου, είτε με αφυδάτωση αιθανόλης.

Υπάρχουν τρεις μεγάλες κατηγορίες PE, το τυπικό πολυαιθυλένιο, το πολυαιθυλένιο υψηλής απόδοσης και το Εξειδικευμένο και λειτουργικό πολυαιθυλένιο. Τα πιο διαδεδομένα είναι τα PE χαμηλής και υψηλής πυκνότητας, τα οποία ανήκουν στα τυπικά πολυαιθυλένια. Τα PE χαμηλής πυκνότητας (LDPE) αποτελούνται από μόρια με διακλαδώσεις, ενώ τα PE υψηλής πυκνότητας (HDPE) είναι ουσιαστικά γραμμικά.

PVC (Polyvinyl Chloride)

Το PVC ή αλλιώς πολυβινυλοχλωρίδιο, είναι ένα από τα πιο φθηνά και ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται για την μεγάλης κλίμακας παραγωγή μονωτικών καλωδίων, τμήματα εξοπλισμού, σωλήνες, πολυστρωματικά υλικά και σε βιομηχανία ινών. Το PVC είναι αδιάλυτο σε βινυλοχλωρίδιο (από τον πολυμερισμό του οποίου προέρχεται), αλκοόλες, νερό και υδρογονάνθρακες. Τα οξέα και οι βάσεις δεν επιδρούν στο PVC, τουλάχιστον πάνω από τους 20°C. Το PVC, όμως, διαλύεται σε κετόνες, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και σε άλλες παρόμοιες ενώσεις.

Το PVC είναι ένα υλικό δύσκολο προς επεξεργασία, αλλά προστίθενται σε αυτό πλαστικοποιητές. Ανάλογα με την ποσότητα του πλαστικοποιητή που περιέχει, μπορεί να αποτελέσει ένα σκληρό ή ελαστικό τελικό προϊόν. Σε πολλές περιπτώσεις, η περιεκτικότητά του σε πλαστικοποιητή είναι περίπου το 30% του βάρους του πολυμερούς.

PET (Polyethylene Terephthalate)

Τα PET ή αλλιώς πολύτρεφθαλικός πολυαιθυλεστέρας είναι οι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενοι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες. Τα PET είναι γνωστά για την διαφάνεια και την ανθεκτικότητά τους όταν αυτά χρησιμοποιούνται. Στη βιομηχανία κυρίως στη παραγωγή φιαλών νερού και αναψυκτικών, για την παραγωγή φιλμ αλλά και στην κλωστοϋφαντουργία

PP (Polypropylene)

Το PP ή αλλιώς πολυπροπυλαίνιο, είναι ένα σημαντικό βιομηχανικό πολυμερές. Αποτελεί θερμοπλαστικό πολυμερές και προκύπτει από τον πολυμερισμό του προπυλενίου. Το μονομερές προπυλένιο παράγεται από τη διύλιση του πετρελαίου. Το πολυπροπυλένιο εμφανίζει υψηλή ακαμψία, σκληρότητα και σταθερότητα, είναι τραχύ και ασυνήθιστα ανθεκτικό σε πολλά χημικά διαλυτικά, οξέα και βάσεις με αποτέλεσμα να βρίσκει πολλές εφαρμογές στο εμπόριο. Είναι αδιάλυτο σε πολλούς γνωστούς διαλύτες, σε θερμοκρασία δωματίου. Το PP βρίσκει εφαρμογή σε οικιακές συσκευές, όπως ψυγεία, ραδιόφωνα, και τηλεοράσεις. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε κολλητικές ταινίες, σωλήνες, δοχεία φύλαξης, καλύμματα καθισμάτων, σχοινιά και δίχτυα.

Για την συγκεκριμένη ερευνητική εργασία, μελετήθηκαν πειραματικά μόνο πλαστικά φιλμ από πλαστικές σακούλες που παρασκευάστηκαν από συνθετικό πολυαιθυλένιο υψηλής (HDPE) και χαμηλής πυκνότητας (LDPE). Ο λόγος που επιλέχτηκε το πολυαιθυλένιο (PE) είναι επειδή



αντιπροσωπεύει το 75% των πλαστικών που χρησιμοποιούνται.

Σκοπός διπλωματικής:

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση του ρυθμού «θρυμματισμού» των σύνθετων οργανικών πολυμερών (συνήθως αναφερόμαστε σε πλαστικές σακούλες) από πολυαιθυλένιο, στο παράκτιο και θαλάσσιο περιβάλλον, τόσο σε αμμώδη παραλία όσο και μέσα στη θάλασσα. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο ρυθμός «θρυμματισμού» των πλαστικών, διερευνήθηκαν αφενός οι κλασσικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες των και αφετέρου μία καινοτόμος συσκευή συνεχούς ανάδευσης πλαστικών και άμμου σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Συγκεκριμένα μας ενδιαφέρει να εντοπίσουμε με σχετική ακρίβεια την χρονική στιγμή που ξεκινά ο θρυμματισμός και να συσχετιστεί με την συνολική έκθεση του πλαστικού σε ακτινοβολία UV και το εξωτερικό περιβάλλον (π.χ., αέρας ή θαλασσινό νερό, θερμοκρασία, κτλ).



2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε με βάση τακτικών δειγματοληψιών, από τον Φεβρουάριο 2015 μέχρι τον Ιούλιο 2015.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Υλικά

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αφορούσαν συνθετικά πολυμερή, χημικές δηλαδή ενώσεις με μεγάλα μόρια που σχηματίζονται από τη σύνθεση πολλών μικρών μορίων, γνωστά ως «πλαστικά». Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα ήταν πλαστικές σακούλες από γνωστά super market μεγάλης κατανάλωσης και χρήσης, όπως INKA, JUMBO, Χαλκιαδάκης, βιοαποικοδομήσιμη αμύλου¹ και LIDL, και αποτελούνται κυρίως από πολυαιθυλένια. Συγκεκριμένα, οι σακούλες (inka, jumbo, χαλκιαδάκης, βιοαποικοδομήσιμη αμύλου) αποτελούνται από πολυαιθυλένια υψηλής πυκνότητας (HDPE) ενώ η πλαστική σακούλα του LIDL που αποτελείται από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE).

Ο λόγος που επιλέχτηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα για την διεξαγωγή του πειράματος ήταν κυρίως διότι τα πλαστικά φιλμ, όπως χαρακτηρίζονται οι πλαστικές σακούλες, είναι πιο ευαίσθητα και επιρρεπείς στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο θρυμματισμός, η διάσπασή και η ευαισθησία τους γίνονται έντονα εμφανής και η μελέτη τους πιο ενδιαφέρουσα. Ταυτόχρονα με το γεγονός ότι αποτελούνται από πολυαιθυλένια, είδος συνθετικού πολυμερούς το οποίο κλονίζει το περιβάλλον με την ύπαρξή του ως ελεύθερο πλαστικό, συμπληρώνουν το κατάλληλο δείγμα για επεξεργασία και διεξοδική μελέτη.

Προετοιμασία δείγματος

Όλες οι πλαστικές σακούλες κόπηκαν σε λωρίδες πλάτους 1 εκατοστού και μήκους γύρω στα 20 εκατοστά από συγκεκριμένο μηχανισμό κοπής στα ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ Α.Ε., στην Κρήτη στο νομό Ηρακλείου. Με αυτό τον τρόπο, όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν ίδιων διαστάσεων.

¹ Οι σακούλες αυτές (NOVAMONT, Italy), ορίζονται ως βιοαποικοδομήσιμες, δηλαδή ικανές να βιοαποικοδομούνται που σημαίνει ότι αποσυντίθενται από βακτήρια ή άλλους ζώντες οργανισμούς σε αερόβιο περιβάλλον.

Τα πλαστικά αυτά περιέχουν πρόσθετα για να βοηθήσουν τους μικροοργανισμούς να υποβαθμίσουν ταχύτερα το πλαστικό σε μικρότερα κομμάτια με τη βοήθεια της θερμότητας ή της ηλιακής ακτινοβολίας.



Φωτογραφία 2.1: πλαστική σακούλα LIDL κομμένη με λωρίδες



Φωτογραφία 2.2: πλαστική σακούλα jumbo κομμένη με λωρίδες

Χώρος γήρανσης πλαστικών

Για την πειραματική διάταξη του πειράματος τοποθετήθηκαν τρεις πλαστικές πισίνες, διαστάσεων 130x35 cm με κοσκινισμένη άμμο, περίπου 188 κιλών η κάθε μία, από την παραλία του Καλαθά, Ν. Χανίων της Κρήτης. Πιο αναλυτικά, τοποθετήθηκε μία πισίνα σε εσωτερικό χώρο, (χώρος control), στο κτήριο K1 του Πολυτεχνείου Κρήτης, ανεπηρέαστη από τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες και δύο σε ταράτσα του κτηρίου K3 του Πολυτεχνείου Κρήτης, οι οποίες ήταν εκτεθειμένες σε όλες τις εξωτερικές καιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος.



Φωτογραφία 2.3: Άμμος control-(εσωτερικού χώρου)



Φωτογραφία 2.4: Άμμος έξω- (εξωτερικού χώρου)

Παράλληλα, τοποθετήθηκαν και τέσσερα γυάλινα ενυδρεία ίδιων διαστάσεων το καθένα. Όλα τα ενυδρεία ήταν γεμάτα με θαλασσινό νερό φιλτραρισμένο από δίχτυ πλαγκτόν ίδιας ποσότητας και αλατότητας. Αντίστοιχα, τοποθετήθηκαν, ένα ενυδρείο στον εσωτερικό χώρο του control, και τρία σε εξωτερικό, με αντλίες αέρα, για την καλύτερη ανάδευση και οξυγόνωση του νερού.



Φωτογραφία 2.5: Ενυδρεία έξω- (εξωτερικού χώρου)



Φωτογραφία 2.6: Ενυδρεία έξω-(εξωτερικού χώρου)



Φωτογραφία 2.7-2.8: ενυδρείο control- (εσωτερικού χώρου)

Ο σκοπός αυτής της πειραματικής διάταξης είναι η καλύτερη δυνατή προσομοίωση του παράκτιου περιβάλλοντος παραλιών με άμμο και θάλασσας, ώστε να μελετηθεί η μεταβολή και η υποβάθμιση των δειγμάτων στο περιβάλλον αυτό, σε συνάρτηση με το χρόνο.

Για αυτό ο συστηματικός έλεγχος των ποσοτήτων και της ποιότητας ήταν απαραίτητος και γινόταν συχνά στην πειραματική διάταξη, ώστε να διατηρείται σταθερό το πειραματικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα γινόταν έλεγχος στην στάθμη των ενυδρείων για να παραμένει σταθερή η αλατότητα, η λειτουργία των αντλιών και η κατάσταση της άμμου στις πλαστικές πισίνες.

Τοποθετήθηκαν γύρω στα 50-80 δείγματα από κάθε πλαστική σακούλα στις πισίνες με την άμμο και αντίστοιχα μέσα στα ενυδρεία. Από τα δείγματα αυτά, μελετήθηκε η μηχανική τους αντοχή σε τεστ εφελκυσμού (INSTON) και οι χημικές τους μεταβολές σε τεστ απορρόφησης ακτινοβολίας (FTIR). Επιπλέον, τοποθετήθηκαν γύρω στις 8 πλαστικές σακούλες από κάθε είδος σακούλας ελεύθερες, στην μία εξωτερική πισίνα για την μέτρηση του μοριακού βάρους. Στις εξωτερικές



πισίνες τα δείγματα ήταν δεμένα από την μία άκρη τους με βαρίδια ψαρέματος, για να μην απομακρυνθούν από τον αέρα.



Φωτογραφία 2.9 Ελεύθερες σακούλες για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν ανά δύο εβδομάδες για τις πλαστικές σακούλες, (INKA, jumbo, LIDL αμύλου, χαλκιαδάκης), καθώς και μία φορά το μήνα για τον υπολογισμό τους μοριακού βάρους.

Δειγματοληψίες:

Σε κάθε δειγματοληψία, όσον αφορά τις πλαστικές σακούλες λαμβάνονταν 5 δείγματα από κάθε είδος και από τις τέσσερις τοποθεσίες. Από τα δείγματα αυτά, εξετάστηκαν οι μηχανικές και οι χημικές ιδιότητες των πλαστικών. Όσον αφορά για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους συλλεγόταν μια ποσότητα γύρω στα 7 γραμμάρια, ξεχωριστά για κάθε είδος. Οι ημερομηνίες των δειγματοληψιών αναφέρονται στον Πίνακα 2.1.

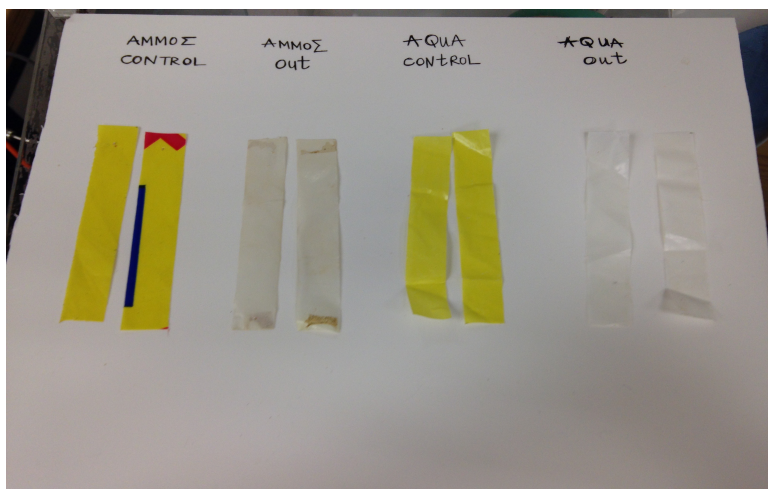
Πίνακα 2.1: ημερομηνίες δειγματοληψιών

	Ημερομηνίες	χρόνος (μέρες)
Μηδέν	2/6/15	0
1η	2/23/15	17
2η	3/5/15	27
3η	3/20/15	42
4η	4/10/15	63
5η	4/24/15	77
6η	5/8/15	91
7η	5/22/15	105
8η	6/8/15	122
9η	6/30/15	144

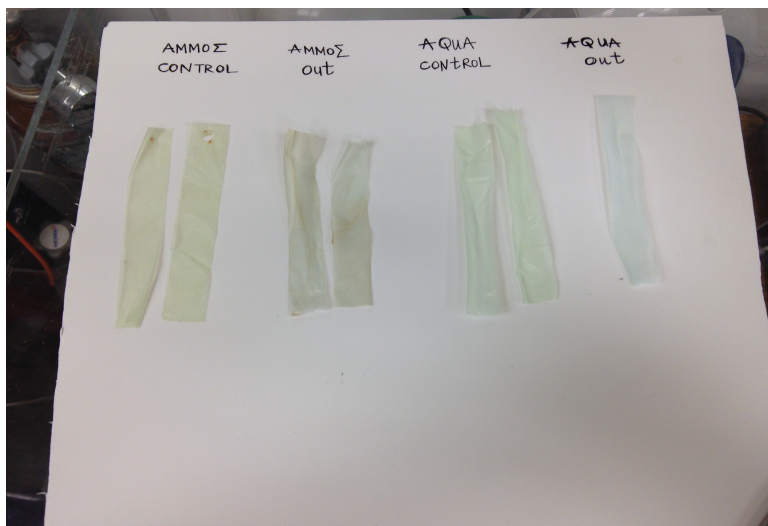
Μακροπρόθεσμα Πειράματα

Για το συγκεκριμένο πείραμα, λήφθηκε υπόψιν επίσης, ένα πείραμα που διεξήγηση επί ένα χρόνο. Ομοίως, στο πείραμα αυτό τοποθετήθηκαν πλαστικά φιλμ (πλαστικές σακούλες), πάνω σε άμμο και αντίστοιχα μέσα σε ενυδρεία θαλασσινού νερού. Τα πλαστικά είδη που μελετήθηκαν αποτελούνται από πλαστικές σακούλες βιοαποικοδομήσιμου αμύλου, LIDL, και INKA. Οι πλαστικές αυτές σακούλες, ήταν τοποθετημένες πάνω σε τρία μεταλλικά κουτιά με κοσκινισμένη άμμο, δεμένα από την μία άκρη τους με βαρίδια και μέσα σε ενυδρεία.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος αυτού (ενός χρόνου εκτεθειμένα) υπήρχαν απώλειες δειγμάτων, λόγω καιρικών φαινομένων.



Φωτογραφία 2.10: Πλαστική σακούλα lidl-εκτεθειμένη ένα χρόνο



Φωτογραφία 2.11: Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου-εκτεθειμένη ένα χρόνο

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες 2.0 και 2.1, το χρώμα της σακούλας έχει διαφορές σε κάθε πειραματικό περιβάλλον ξεχωριστά. Παρατηρούμε, ότι και στις δύο περιπτώσεις, στην εξωτερική άμμο και στο εξωτερικό ενυδρείο η διαφορά του χρώματος και η αποδόμηση του πλαστικού είναι εντονότερη.



Πρέπει να σημειωθεί ότι, σημαντικός παράγοντας επιρροής των δειγμάτων αποτέλεσαν οι περιβαλλοντικές συνθήκες, στις οποίες ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα. Η γήρανση και η φθορά των πλαστικών δειγμάτων, παρατηρήθηκε κυρίως στα δείγματα που ήταν εκτεθειμένα στην εξωτερική άμμο, τα οποία υπέστησαν μεγάλη θερμοκρασιακή διακύμανση και ηλιακή ακτινοβολία.

Η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία μετρήθηκαν με καταγραφικά, (hobo loggers), και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο HOBO Temperature Light 3500 DP Logger. Το θερμοκρασιακό εύρος που μπορεί να καταγράψει το μοντέλο αυτό είναι από -20°C έως 70°C και η φωτεινότητα αντίστοιχα από 0 έως 320,000 lux (0 to 30,000 lumens/ft²). Τα καταγραφικά αυτά τοποθετήθηκαν στους τέσσερις πειραματικούς χώρους(εσωτερική άμμο, εξωτερική άμμο, εξωτερικό ενυδρείο και εσωτερικό ενυδρείο) και κατέγραφαν φωτεινότητα και θερμοκρασία ανά πέντε λεπτά. Κάθε μήνα γινόταν η καταγραφή των δεδομένων κάθε χώρου ξεχωριστά σε πρόγραμμα excel.



Φωτογραφία 2.12: καταγραφικό hobo logger.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για την ανάλυση των δειγμάτων εφαρμόστηκε (1) το τεστ εφελκυσμού (INSTRON), (2) η μέτρηση του δείκτη ροής μάζας(index flow), για το μοριακό βάρος, (3)η φασματοσκοπία υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) Fourier transform infrared spectroscopy, από την οποία διαπιστώνεται ο βαθμός οξείδωσης της επιφάνειας του πλαστικού και (4)η συσκευή θρυμματισμού των γηρασμένων δειγμάτων, με τριβή σε άμμο. Ο στόχος των αναλύσεων αυτών ήταν η μελέτη των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται ευκολότερη σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ τους, ανάλογα με το χρονικό διάστημα έκθεσης τους στο αντίστοιχο περιβάλλον, καθώς παρατηρείται επιπλέον και η υποβάθμιση του πλαστικού.

Τεστ εφελκυσμού - INSTRON

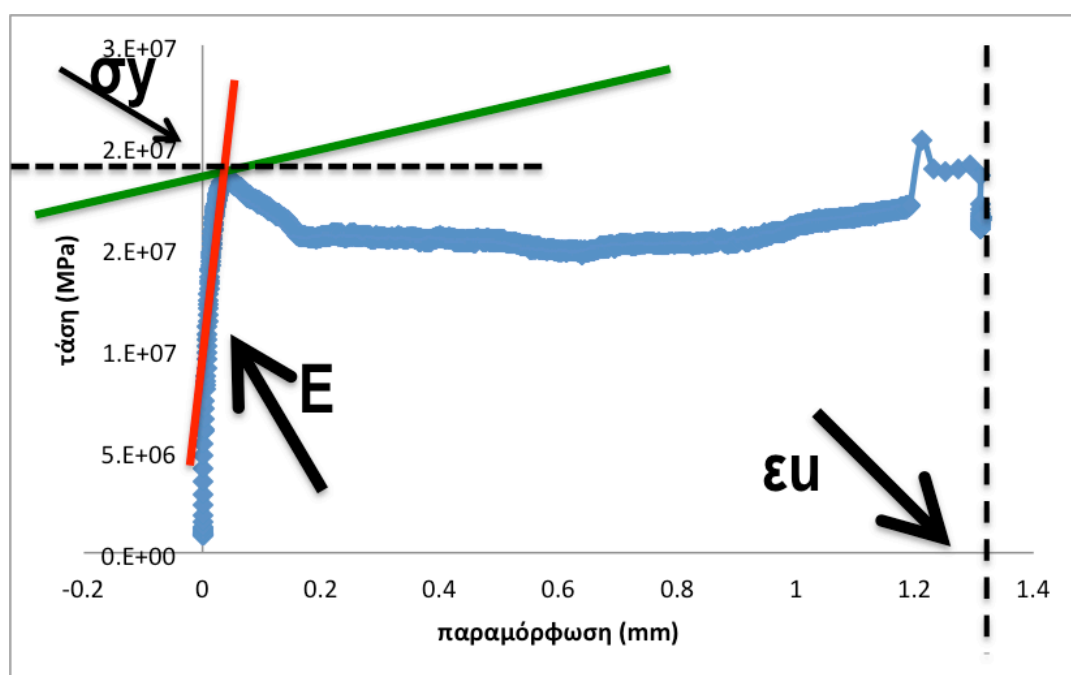
Εφελκυσμός ονομάζεται η εντατική κατάσταση κατά την οποία σε ένα σώμα ασκούνται δυνάμεις αντίθετης φοράς που τείνουν να το επιμηκύνουν. Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Για την συγκεκριμένη ανάλυση έγινε χρήση ηλεκτρομηχανικής



διάταξης στην οποία εφαρμόστηκε φορτίο με την κίνηση μίας δαγκάνας, στην οποία ήταν σφηνωμένη μία άκρη του πλαστικού δείγματος. Η κίνηση της δαγκάνας γινόταν μέσω περιστρεφόμενων κοχλιών. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το INSTON.

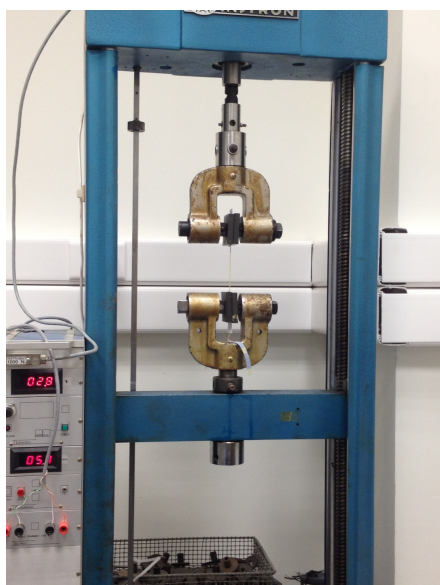
Με αυτό τον τρόπο μετρήθηκε η μηχανική αντοχή των δειγμάτων, λαμβάνοντας υπόψιν κυρίως την σταθερά ελαστικότητας (E), μέτρο για την ακαμψία του υλικού, την ολκιμότητα, που αποτελεί τη συνολική επιμήκυνση λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης, δηλαδή το σημείο που σπάει το δείγμα και μηδενίζεται η τάση. Επιπλέον, σημαντικό μέτρο που λάβαμε υπόψιν μας στην ανάλυση του εφελκυσμού είναι το όριο διαρροής σ_y που αποτελεί την τάση που απαιτείται για να αρχίσει η πλαστική παραμόρφωση.

Η ταχύτητα είναι 0.005 mm/sec.



Διάγραμμα 2.1: Τρόπος εύρεσης σημείων E , σ_y , ϵ_u .

Τα σημεία του μέτρου ελαστικότητας E , του ορίου διαρροής σ_y και της ολκιμότητας ϵ_u για την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων του πλαστικού δείγματος, υπολογίστηκαν με βάση το παραπάνω διάγραμμα, της τάσης-παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας, υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας των αρχικών σημείων της γραφικής παράστασης. Στη συνέχεια, με βάση την προέκταση από την κλίση της ευθείας (κόκκινη γραμμή) και την εφαπτομένη του μέγιστου σημείου της γραφικής παράστασης, βρίσκουμε το όριο διαρροής σ_y , στην προέκταση του άξονα $y'y$, του σημείου που συμπίπτουν οι δύο αυτές ευθείες. Τέλος, η ολκιμότητα, αφορά την παραμόρφωση, τη στιγμή που μηδενίζεται η τάση, δηλαδή όταν σπάει το πλαστικό δείγμα.



Φωτογραφία 2.13: μηχανήμα εφελκυσμού *instron*

Για την χρήση του τεστ εφελκυσμού τα δείγματα επέστησαν κάθε φορά με συγκεκριμένο επεξεργασία πριν την έναρξη του πειράματος. Αρχικά, οι δύο άκρες του κάθε δείγματος ξεχωριστά τυλίγονταν σε ένα μικρό τετραγωνισμένο χαρτί. Η εφαρμογή αυτή διευκόλυνε την πειραματική διάταξη για τον εφελκυσμό με σκοπό να αποφεύγεται όσο το δυνατόν περισσότερο η πιθανότητα του σφάλματος, αφού το δείγμα δεν γλιστρούσε. Επίσης, ανάμεσα από τα δύο αυτά χαρτιά, μετρούσαμε 20 cm αρχικού μήκους του δείγματος, αντίστοιχα σε κάθε δείγμα ξεχωριστά.



Φωτογραφία 2.14: μηχανήμα εφελκυσμού, *INSTRON*, πλαστικό δείγμα τυλιγμένο στο χαρτί

Από κάθε δειγματοληψία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από κάθε πειραματικό περιβάλλον ξεχωριστά για την επεξεργασία του τεστ εφελκυσμού.



Φωτογραφία 2.15: μηχανήμα εφελκυσμού, instron, πλαστικό δείγμα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου τυλιγμένο στο χαρτί



Φωτογραφία 2.16: μηχανήμα εφελκυσμού, instron, πλαστικό δείγμα τυλιγμένο στο χαρτί

Ανάλυση FT-IR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων με τη χρήση σχηματισμού Fourier (FTIR), είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για να ληφθεί ένα φάσμα απορρόφησης του φωτός σε κάθε μήκος κύματος στην περιοχή του υπέρυθρου.

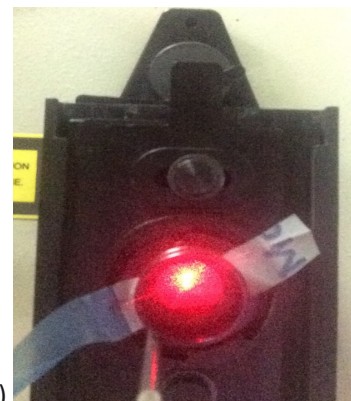
Με αυτή τη διαδικασία, μελετάται η χημική διάβρωση που συμβαίνει στο πλαστικό, η οποία αποδυναμώνει περαιτέρω την επιφάνεια του πολυμερούς οδηγώντας το σε ρευστότητα. Με την χρήση του FT-IR, επομένως, παρατηρείται κατά πόσο οξειδώνονται οι επιφάνειες των πλαστικών δειγμάτων, ένα από τα φαινόμενα που δηλώνουν την υποβάθμιση και τη γήρανση του πλαστικού.

Οι πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από το FT-IR, διαχωρίζονται κυρίως σε τρία θέματα. Στην αναγνώριση άγνωστων υλικών, στην ικανότητα να καθορίσει την ποιότητα ή την συνοχή του δείγματος καθώς και στον καθορισμό της ποσότητας των συστατικών σε ένα δείγμα.



Η τεχνική (FT-IR) αναπτύχθηκε με σκοπό να ξεπεραστούν κάποιες δυσκολίες όπως ήταν η αργή διαδικασία σάρωσης. Μια μέθοδος για τη μέτρηση όλων των υπέρυθρων συχνοτήτων ταυτόχρονα και όχι ατομικά, ήταν αναγκαία.

Τα περισσότερα παρεμβολόμετρα χρησιμοποιούν έναν διαχωριστή δέσμης ο οποίος δέχεται την εισερχόμενη υπέρυθρη ακτίνα και τη διαιρεί σε δύο οπτικές δέσμες. Η μία δέσμη ανακλάται σε ένα επίπεδο σταθερό καθρέφτη και η άλλη ανακλάται σε καθρέφτη που κινείται αργά μέχρι κάτι χιλιοστά μακριά από τον διαχωριστή. Ύστερα οι δύο αυτές δέσμες συνδυάζονται και ξανά συναντιούνται στο αρχικό σημείο ικανές να επεξεργαστούν τις πληροφορίες από για το δείγμα από το οποίο απορροφήθηκε η ακτινοβολία. Η ακτίνες είναι καθορισμένου μήκους κύματος, και το σήμα που τελικά εμφανίζεται αποτελεί τον συνδυασμό των δύο αυτών δεσμών. Η διαδικασία αυτή, αποτυπώνει τη χημική ανάλυση του δείγματος.



a) **Φωτογραφία 2.17:** α) μηχανήμα FT-IR, b) δέσμη της ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το πλαστικό δείγμα, από ειδική θέση.

Προεπεξεργασία δειγμάτων πριν την χρήση του FT-IR

Πριν την χρήση του FT-IR και την εξέταση των δειγμάτων απαραίτητη ήταν μια προεπεξεργασία των δειγμάτων που εξετάστηκαν, με σκοπό την απομάκρυνση ενδεχομένων προσκολλημένων οργανισμών και ορισμένων υπολειμμάτων.

Προεπεξεργασία δειγμάτων

Όλα τα δείγματα πλύθηκαν με απιονισμένο νερό για 5 λεπτά (sonication, δηλαδή με χρήση υπερήχων) και ύστερα στέγνωσαν φυσικά σε δωμάτιο θερμοκρασίας 25 °C για μία μέρα. Για την συγκεκριμένη ανάλυση ορίστηκε το εύρος υπέρυθρης ακτινοβολίας 4000-400 cm^{-1} , που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν οι θεμελιώδεις δονήσεις και η σχετική περιστροφική παλμική δομή. Η φασματική ανάλυση (Spectral resolution), ήταν $\text{RES}=4,0 \text{ cm}^{-1}$, με βήμα $\text{Int}=2,0 \text{ cm}^{-1}$ ανά 20ns.

Έτσι, μελετήθηκε η χημική αποσάθρωση λόγω οξείδωσης που υπέστησαν τα συνθετικά πολυμερή, κατά τις διαφορετικές χρονικές εκθέσεις τους στα αντίστοιχα πειραματικά



περιβάλλοντα που τοποθετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν δείγματα από όλες τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν 6/2/2015, 23/2/2015, 5/3/2015, 20/3/2015, 10/4/2015, 24/4/2015, 8/5/2015, 22/5/2015, 8/6/2015 και 30/6/2015, τόσο στα εξωτερικά περιβάλλοντα άμμου και ενυδρείων όσο και στα εσωτερικά (control).

Ιδιαίτερη έμφαση βέβαια δόθηκε κυρίως στα εξωτερικά δείγματα της άμμου, καθώς και περισσότερο στα δείγματα της πλαστικής σακούλας του INKA στα οποία παρατηρήθηκε μεγαλύτερη οξείδωση της επιφάνειας.

Εκτίμηση Μοριακού Βάρους- molecular weight – melt index

Η εκτίμηση και πιο συγκεκριμένα, η προσέγγιση του μοριακού βάρους, βασίστηκε στο συνδυασμό εμπειρικών εξισώσεων, οι οποίες υπολογίζουν σύμφωνα με αναλογίες και την τιμή του μοριακού βάρους. Οι βασικότερες μεθοδολογίες που συνδυάστηκαν για την ποσοτικοποίηση αυτή ήταν η καμπύλη διατμητικής ροής, η κατανομή του μοριακού βάρους και το λιώσιμο των πολυαιθυλενίων.

Ο τρόπος διεξαγωγής της διαδικασίας αυτής, βασίζεται στη συσκευή του Zwick Roell melt flow index tester. Βασικούς συντελεστές της μέτρησης είναι η θερμοκρασία, η ποσότητα του πλαστικού δείγματος που εξέρχεται από τον αγωγό καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για κάθε μέτρηση.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με το μηχάνημα Zwick Roell melt flow index tester, το οποίο λιώνει τα δείγματα σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες ανάλογα με τις ιδιότητες που χαρακτηρίζονται. Για το πολυαιθυλένιο η θερμοκρασία των 190 °C, έχει αποδειχθεί κατάλληλη. (*Ind. Eng. Chem. Res.* 2003)

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είχε ως βασικό σκοπό τον υπολογισμό του ρυθμού ροής της μάζας. Στη μέθοδο αυτή, το πλαστικό δείγμα λιώνει σε θερμοκρασία των 190 °C, και ρέει μέσα από έναν κυλινδρικό αγωγό συγκεκριμένης διατομής και μήκους και το έκβολο κόβεται με εργαλείο κοπής ανά χρονικό διάστημα των δέκα λεπτών. Η μάζα που κόβεται μετριέται σε ζυγαριά ακριβείας 0.001gr. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις με πέντε φορές, έχοντας ως αρχική μάζα γύρω στα 7 γραμμάρια από το δείγμα που εξετάζεται.



Φωτογραφία 2.18: Το ZWICK το μηχάνημα του μοριακού βάρους.



Η εκτίμηση του MB γίνεται από τις εξισώσεις :

$$\eta = (K * M_w)^{3.4}$$

$$\eta \sim \frac{1}{MFI} \sim M_w^{3.4} \rightarrow MFI \sim M_w^{-3.4}$$

n: είναι η σταθερά διάτμησης ιξώδους

$$\frac{MFI_{\pi\rho\iota\nu}}{MFI_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \sim \left(\frac{Mw_{\pi\rho\iota\nu}}{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \right)^{-3.4}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{MFI_{\pi\rho\iota\nu}}{MFI_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \right)^{-\frac{1}{3.4}} &\sim \frac{Mw_{\pi\rho\iota\nu}}{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \left(\frac{MFI_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{MFI_{\pi\rho\iota\nu}} \right)^{\frac{1}{3.4}} &\sim \frac{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{Mw_{\pi\rho\iota\nu}} \end{aligned}$$

MFI: Melt Flow Intex το οποίο εκφράζεται σε μονάδες g/ 10 min
Δηλαδή :

$$MFI = \frac{g}{time(min)},$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\left(\frac{g_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{time} \right)}{\left(\frac{g_{\pi\rho\iota\nu}}{time} \right)} \right)^{\frac{1}{3.4}} &\sim \frac{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{Mw_{\pi\rho\iota\nu}} \leftrightarrow \\ \left(\frac{g_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{g_{\pi\rho\iota\nu}} \right)^{\frac{1}{3.4}} &\sim \frac{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{Mw_{\pi\rho\iota\nu}} \leftrightarrow \\ \left(\frac{g_{\pi\rho\iota\nu}}{g_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \right)^{\frac{1}{3.4}} &\sim \frac{Mw_{\pi\rho\iota\nu}}{Mw_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}} \end{aligned}$$

Η τελική τιμή του μοριακού βάρους υπολογίστηκε με βάση την τελική απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης:

$$MB \sim \left(\frac{M0}{Mi} \right)^{\frac{1}{3.4}}$$

όπου:

MB: μοριακό βάρος

M0: ο μέσος όρος της αρχικής μάζας σε gr

Mi: ο μέσος όρος της μάζας τις εκάστοτε δειγματοληψίας



Μικροσκοπική Παρατήρηση Microscope images – επεξεργασία εικόνας(processed image)

Επεξεργασία εικόνας- image processing

Πείραμα 1: Απλή ανάλυση δειγμάτων, από φωτογραφία μικροσκοπίου της 9^{ης} δειγματοληψίας

Η τεχνική αυτή, δίνει τη δυνατότητα να παρουσιαστούν κάποια δείγματα σε τρισδιάστατη μορφή και να παρατηρηθεί πιο αναλυτικά σε επεξεργασμένη εικόνα ο εσωτερικός θρυμματισμός, η διάσπαση και η γενική υποβάθμιση της επιφάνειάς τους. Για να γίνει όμως αυτό, χρειάζεται να τα δείγματα να φωτογραφηθούν.

Για να ξεκινήσει η επεξεργασία της ψηφιακής εικόνας(*processed image*), αρχικά ορίστηκε φάκελος όπου αποθηκεύτηκαν οι εικόνες στο περιβάλλον της Matlab, όπως και εντός του αλγορίθμου την τιμή του γκρι καθώς και το μέγεθος πάνω από τα οποία η αλλοίωση στην εικόνα θεωρείται σημαντική. Αυτές τις τιμές μπορούν να αλλάξουν σε μία διαδικασία ελέγχου ευαισθησίας για τον προσδιορισμό της αλλοίωσης. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήσαμε έναν αλγόριθμο κατωφλίωσης για να εξάγουμε τις περιοχές αλλοίωσης, εξαιρώντας αλγοριθμικά τις περιοχές με μικρό μέγεθος καθώς και τις άκρες της εικόνας, όπου λόγω της μορφής του μικροσκοπίου, δεν υπάρχει πληροφορία. Έπειτα, γίνεται αυτόματη μέτρηση του αριθμού και του μεγέθους των διακριτών περιοχών αλλοίωσης και τέλος υπολογίζεται το συνολικό ποσοστό αλλοίωσης.



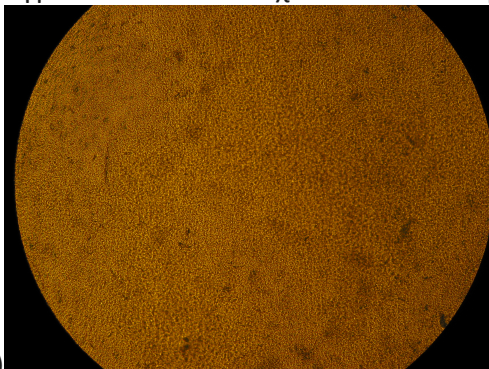
Φωτογραφία 2.19: μικροσκόπιο που φωτογραφήθηκαν τα δείγματα, για την περαιτέρω ανάλυση. Και αντίστοιχα ο φακός που βγήκαν οι φωτογραφίες.

Για την μέθοδο αυτή, επιλέχθηκαν συγκεκριμένα δείγματα (πλαστικές σακούλες - γηρασμένες του INKA και του χαλκιαδάκη) που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό περιβάλλον, πάνω στην εξωτερική άμμο για περίπου πέντε μήνες. Στα δείγματα αυτά υπήρχε μια εμφανής αλλαγή στην ευαισθησία τους στην «πίεση», στο χρώμα τους, έλλειψη κομματιών, κυρίως στις εκτεθειμένες τους άκρες οι οποίες γινόντουσαν περισσότερο ψαθυρές.

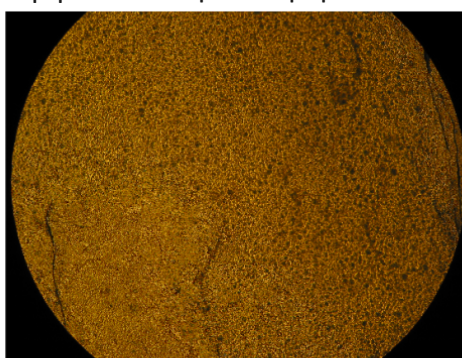


Φωτογραφία 2.20: γηρασμένες σακούλες εκτεθειμένες σε εξωτερικό περιβάλλον με έλλειψη κομματιών στις εκτεθειμένες άκρες.

Αρχικά τα γηρασμένα δείγματα φωτογραφήθηκαν μόνο σε μικροσκόπιο, στα οποία παρατηρήθηκε η αλλοίωση της εσωτερικής επιφάνειας τους και συγκρίθηκαν με το αρχικό δείγμα το οποίο δεν είχε εκτεθεί σε καμία περιβαλλοντική συνθήκη.



a)



b)

Φωτογραφία 2.21: a) φωτογραφία του αρχικού δείγματος πλαστικής σακούλας INKA από μικροσκόπιο b) η φωτογραφία του παλιού δείγματος της πλαστικής σακούλας INKA στους πέντε μήνες.

Πείραμα 2: Γηρασμένα δείγματα πλαστικής σακούλας INKA , (Striped samples)

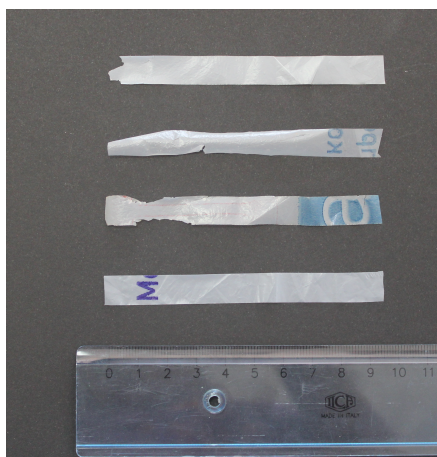
Η διαδικασία για το δεύτερο σκέλος (Striped samples) του πειράματος, είχε ως εξής:

Αρχικά ορίστηκε ξανά φάκελος όπου αποθηκεύτηκαν οι εικόνες στο περιβάλλον της Matlab. Παράλληλα, έχει οριστεί εντός του προγράμματος διαδικασία ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων λόγω αντανάκλασεων και διαφορετικής φωτεινότητας στο υπόβαθρο της εικόνας, κατά την οποία μπορούμε να επέμβουμε στις παραμέτρους της εφόσον τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά. Στη συνέχεια διακριτοποιούνται αυτόματα οι περιοχές οι οποίες αποτελούν τα δείγματα και διαχωρίζονται αυτόματα τα δείγματα σε ξεχωριστές εικόνες. Η μέτρηση με την μεγαλύτερη κάλυψη θεωρείται αυτομάτως ως το αρχικό αναλλοίωτο δείγμα και υπολογίζονται τα εμβαδά κάλυψης όλων των δειγμάτων. Τέλος, υπολογίζονται αριθμητικά τα ποσοστά



ελάττωσης της κάλυψης των δειγμάτων με βάση του αρχικού αναλλοίωτου δείγματος.

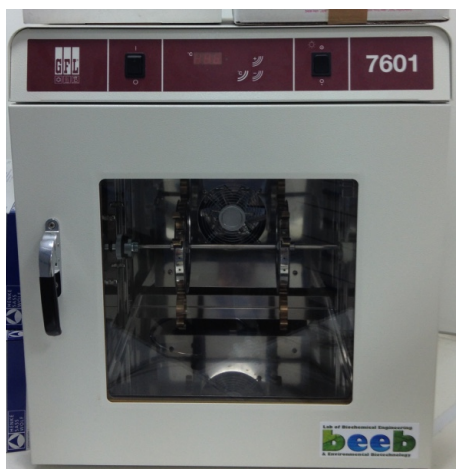
Για την διαδικασία αυτή, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τις πλαστικές σακούλες του INKA και του Χαλκιαδάκη, που ήταν εκτεθειμένα στην εξωτερική άμμο για πέντε μήνες. Αρχικά, τα δείγματα μετρήθηκαν με χάρακα ώστε να απέχουν από την άκρη τους 9 εκατοστά. Έπειτα, τοποθετήθηκαν οι λωρίδες παράλληλα μεταξύ τους και από πάνω ένα τζάμι, το οποίο δεν αντανakλά και πήραμε φωτογραφία με φωτογραφική μηχανή canon, και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία για περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας(image processing).



Φωτογραφία 2.22: πλαστικά δείγματα 9 cm τοποθετημένα πάνω στο μαύρο χαρτόνι.

Συσκευή θρυμματισμού γηρασμένων πλαστικών με τριβή σε άμμο

Ο ρυθμός θρυμματισμού εξαρτάται από το βαθμό γήρανσης (π.χ., συνολική έκθεση σε UV) και από την μηχανική καταπόνηση που υφίστανται τα πλαστικά στο περιβάλλον (π.χ., ανακάτεμα με την άμμο στην παραλία). Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε τον θρυμματισμό από μηχανική καταπόνηση, αναπτύξαμε μια απλή μέθοδο συνεχούς καταπόνησης κάνοντας χρήση υφιστάμενης συσκευής ανάδευσης βιολογικών δειγμάτων (επωαστήρας υβριδοποίησης) σε σταθερή θερμοκρασία και περιστροφών ανά λεπτό (Shaking Incubators Mini Incubators, model Hybridisation Incubator, 7601, κατασκευαστής Gesellschaft für Labortechnik (GFL), Γερμανία).



Φωτογραφία 2.23: Η συσκευή GFL, Συσκευή θρυμματισμού γηρασμένων πλαστικών με τριβή σε άμμο



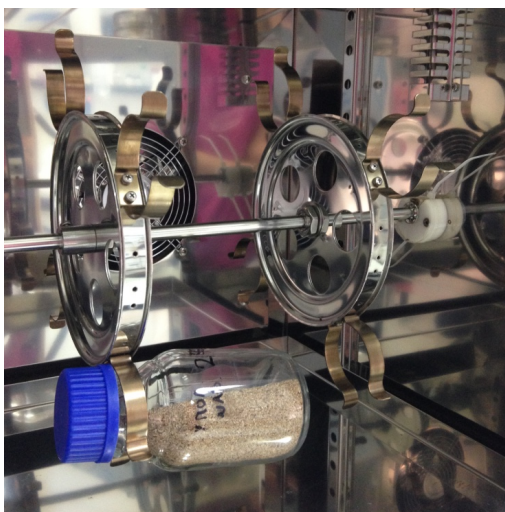
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα δείγματα που υπέστησαν την διαδικασία αυτή είναι πλαστικές σακούλες INKA και Χαλκιαδάκη, που εκτέθηκαν σε εξωτερικό περιβάλλον πάνω σε άμμο για 5 μήνες. Ο λόγος που επιλέχτηκαν αυτά τα δείγματα ήταν διότι ήταν τα μόνα στα οποία παρατηρήθηκε μια μεγαλύτερη υποβάθμιση και ευαισθησία στην επιφάνεια τους (γήρανση).



Φωτογραφία 2.24: πλαστικά γηρασμένα – φθαρμένα με ελλειπή κομμάτια στις άκρες τους.

Στη συσκευή αυτή, τοποθετήθηκαν τα δείγματα αυτά μέσα σε μικρά δοχεία όγκου 250 mL κλεισμένα με ξηρή άμμο όγκου 150 mL.

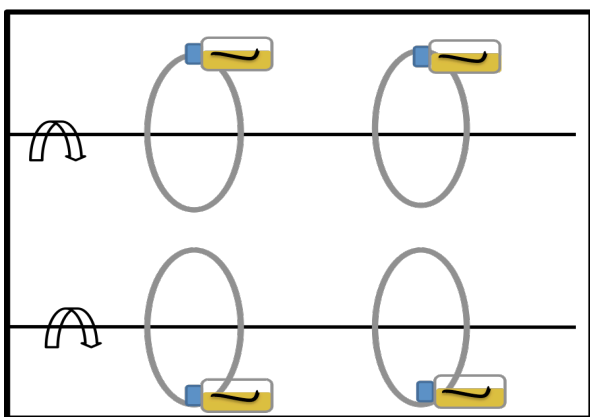
Τα δοχεία τοποθετήθηκαν στη συσκευή σε συγκεκριμένες θέσεις, τα οποία σταθεροποιήθηκαν στις ειδικές αυτές θέσεις από το λαιμό του δοχείου. Η συσκευή αυτή διαθέτει οκτώ θέσεις, γεγονός που την κάνει κατάλληλη για διεξαγωγή πολλών πειραμάτων ταυτόχρονα.



Φωτογραφία 2.25 : Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.

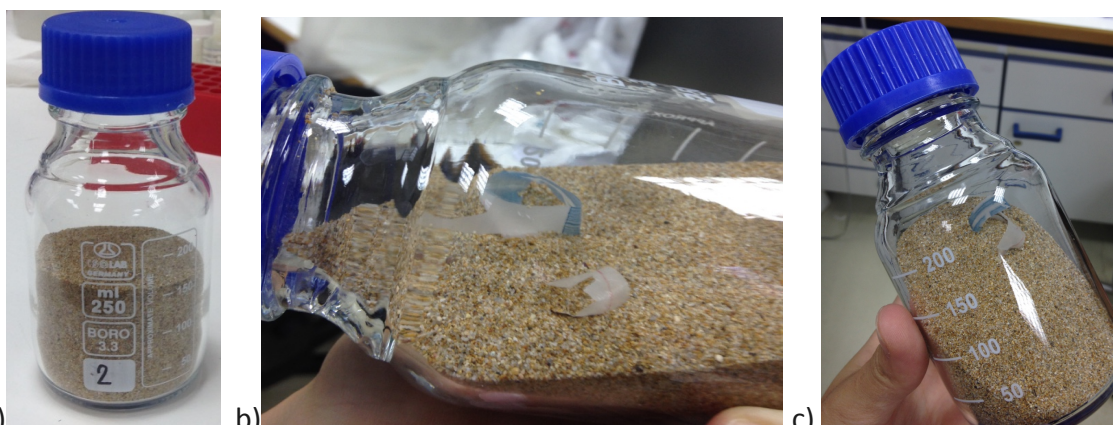


Φωτογραφία 2.26 : Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.



Σχήμα 2.1 : τρόπος τοποθέτησης δοχείων αναύδευσης μέσα στη συσκευή.

Με την χρήση του GFL, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης μιας συνεχούς διάβρωσης και συνεχούς κίνησης των πλαστικών δειγμάτων πάνω στην άμμο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ουσιαστικά έγινε προσπάθεια να προσομοιωθούν όσο καλύτερα γίνεται οι κανονικές συνθήκες της παραλίας με άμμο. Για αυτό, η ποσότητα της επιλογής της άμμου μέσα στα δοχεία, έγινε έτσι ώστε η κίνηση της άμμου να προσομοιάζει την κίνηση της άμμου στην παραλία από τον αέρα. Η διαδικασία αυτή είχε ως σκοπό τον θρυμματισμό των πλαστικών καθώς και την αισθητή φθορά που προκαλείτο στα πλαστικά δείγματα, η οποία είναι εμφανής με το μάτι χωρίς μικροσκόπιο. Η φθορά αυτή προκαλείται από την πίεση και την τριβή στην άμμο και αποτελεί την αιτία για την δημιουργία μικροπλαστικών από το αρχικό πλαστικό.



a) b) c)
Φωτογραφία 2.27: *a)* Το δοχείο γεμάτο με άμμο μέχρι τα 150 ml, χωρίς το δείγμα.
b,c) το δοχείο με το δείγμα.

Η συσκευή θρυμματισμού, άρχισε να κινείται και να γυρνάει με σταθερή ταχύτητα, κάνοντας 10 στροφές σε 46,55 δευτερόλεπτα, δηλαδή διατηρώντας σταθερή ταχύτητα 12,89 rpm, σε θερμοκρασία των 30 °C.

Τα δείγματα έμειναν στη συσκευή θρυμματισμού για μια μέρα και ύστερα από αυτή τη διαδικασία, παρατηρήθηκαν στα δείγματα μεγαλύτεροι και εντονότεροι θρυμματισμοί και αλλοιώσεις στην επιφάνειά τους.



Φωτογραφία 2.28: πολυκαιρισμένο δείγμα, ύστερα από λίγες ώρες στο GFL, παρατηρήθηκε κάποιος μικρός θρυμματισμός.

Στη συνέχεια, αδειάζουμε τα δοχεία με τα θρυμματισμένα δείγματα σε δοχεία και προσεχτικά με τσιμπίδα παίρνουμε τα θρυμματισμένα κομμάτια. Υποθέτουμε ότι με την τσιμπίδα πιάνουμε τα πλαστικά με ελάχιστο μήκος 5 χιλιοστά. Πλαστικά που χαρακτηρίζονται μεσοπλαστικά ή μακροπλαστικά.



Φωτογραφία 2.29: θρυμματισμένα κομμάτια από την πλαστική σακούλα του χαλκιαδάκη μετά την διαδικασία της συσκευής θρυμματισμού.

Τέλος, τα θρύμματα αυτά ζυγίστηκαν όπως αρχικά στην ζυγαριά ακριβείας και φωτογραφίστηκαν με φωτογραφική μηχανή canon, ομοίως με πριν πάνω στο μαύρο χαρτόνι.



Φωτογραφία 2.30 : πλαστικά δείγματα τοποθετημένα πάνω στο μαύρο χαρτόνι, μετά την μία μέρα στην συσκευή ανάδευσης.

Πείραμα 3: Τα γηρασμένα δείγματα μετά από 24 ώρες στη συσκευή θρυμματισμού,(Chunked sample)

Στο τελικό στάδιο της διαδικασίας ολοκληρώνεται η διαδικασία με παρόμοιο τρόπο όπως και στο πείραμα 2. Αρχικά ορίστηκε φάκελος όπου αποθηκεύτηκαν οι εικόνες στο περιβάλλον της Matlab. Παράλληλα, έχει οριστεί εντός του προγράμματος διαδικασία ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων λόγω αντανάκλασεων και διαφορετικής φωτεινότητας στο υπόβαθρο της εικόνας, κατά την οποία μπορούμε να επέμβουμε στις παραμέτρους της εφόσον τα αποτελέσματα δεν ικανοποιούν. Επίσης, έχει οριστεί το ελάχιστο μέγεθος έγκυρου τεμαχίου. Στη συνέχεια διακρίτοποιούνται αυτόματα οι περιοχές οι οποίες αποτελούν δείγματα και γίνεται ταξινόμηση στις άνω περιοχές που αποτελούνται από διακριτά τεμαχίδια σε ομάδες δειγμάτων μέσω τροποποιημένου αλγορίθμου «διάβρωσης» (erosion) υπό συγκεκριμένη διεύθυνση (στις εικόνες οριζόντια διεύθυνση). Έπειτα, διαχωρίζονται αυτόματα τα δείγματα σε ξεχωριστές εικόνες. Η μέτρηση με την μεγαλύτερη κάλυψη θεωρείται αυτομάτως ως το αρχικό αναλλοίωτο δείγμα και υπολογίζονται τα εμβαδά κάλυψης όλων των δειγμάτων. Τέλος, υπολογίζονται αριθμητικά τα ποσοστά ελάττωσης της κάλυψης των δειγμάτων με βάση του αρχικού αναλλοίωτου δείγματος καθώς και ο αριθμός των τεμαχίων για κάθε δείγμα.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί πως παρατηρήθηκε ότι πολλά θρύμματα των πλαστικών



δειγμάτων κατά την διαδικασία της συσκευής θρυμματισμού, προσκολλήθηκαν πάνω στο καπάκι του δοχείου. Πιθανή αιτιολογία αποτελεί η δημιουργία κάποιων ελκτικών δυνάμεων, (στατικός ηλεκτρισμός) που δημιουργούνται κατά την ανάδευση της άμμου μέσα στο δοχείο.



Φωτογραφία 2.31: προσκολλημένα θρύμματα από τα πλαστικά δείγματα πάνω στο καπάκι του δοχείου μετά από τη συσκευή θρυμματισμού.



3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

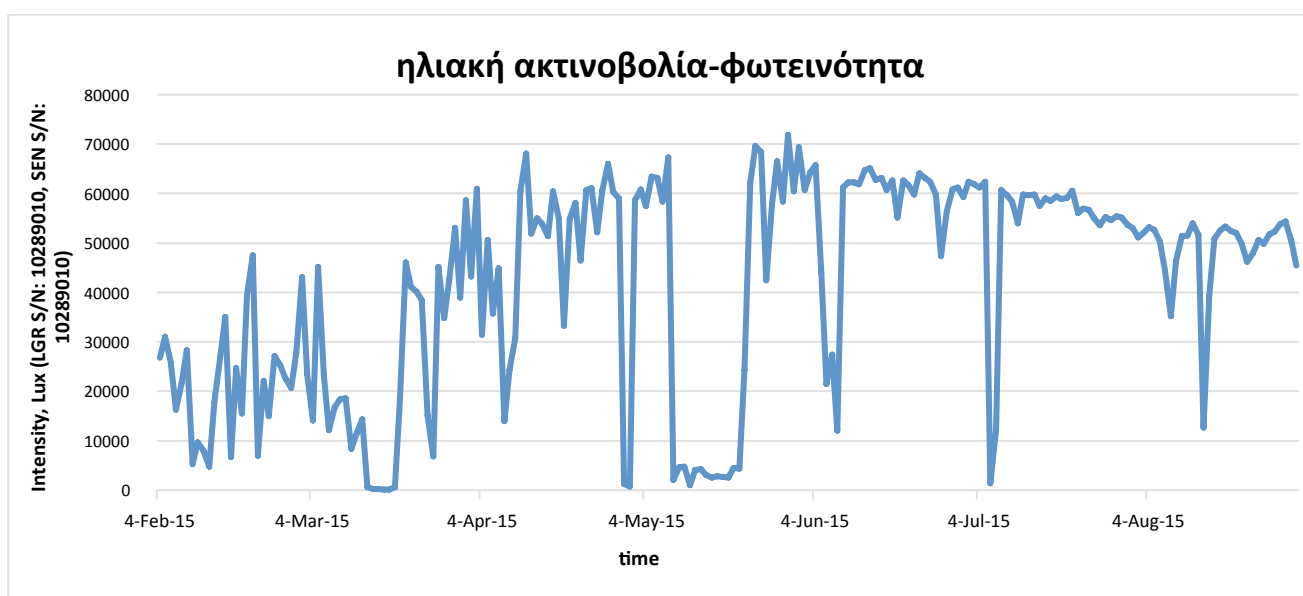
Τα αποτελέσματα που ακολουθούν αποτελούν αναλύσεις από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε πλαστική σακούλα ξεχωριστά συναρτήσει του χρόνου.

Περιβαλλοντικές συνθήκες:

Σημαντικό είναι να αναφερθούν και να παρουσιαστούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν στους περιβαλλοντικούς χώρους. Κυριότεροι παράγοντες αποτελούν η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα αυτών με βάση το μέσο όρο της ημερήσια τιμής των καταγραφικών για έξι μήνες.

Εξωτερική άμμος:

Από το διάγραμμα 3.1, παρατηρούμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία που δέχτηκαν τα πλαστικά δείγματα όπως είναι λογικό είναι εντονότερη τους καλοκαιρινούς μήνες. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι η μέγιστη ηλιακή ακτινοβολία που δέχτηκαν τα δείγματα έναν καλοκαιρινό μήνα είναι στα 70000 lux που ισοδυναμεί συνολικά σε περίπου τρεις μήνες του χειμώνα.

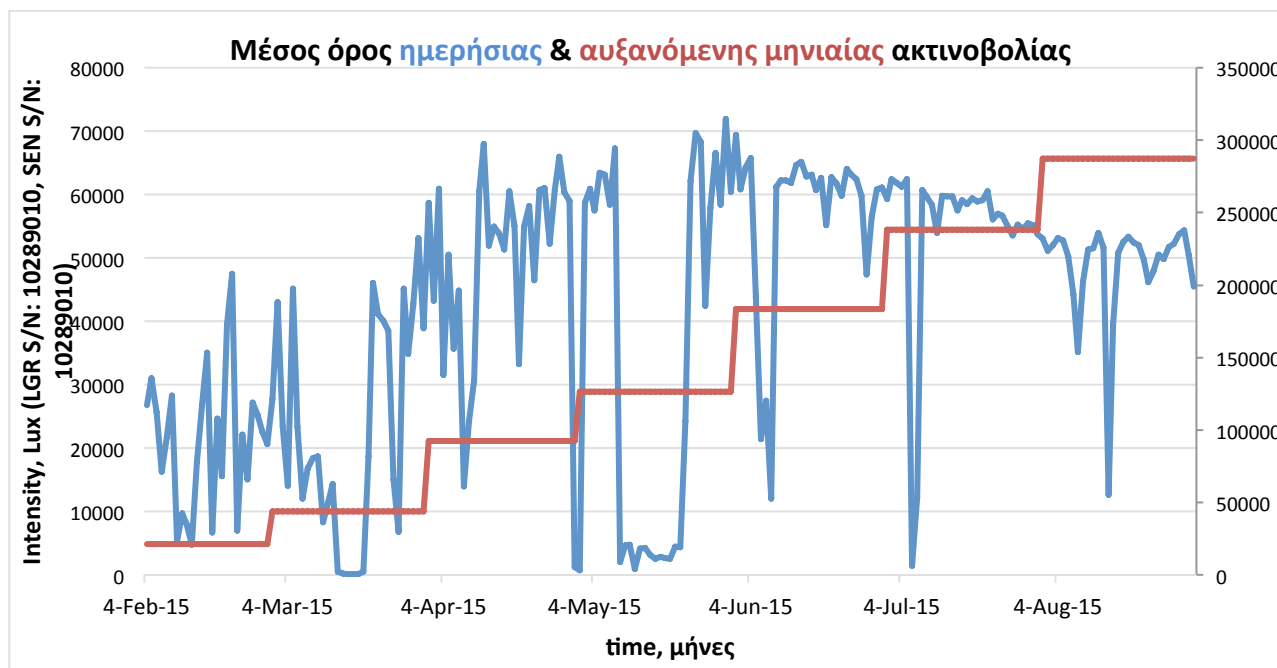


Διάγραμμα 3.1 : διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.



Πίνακας 3.α: μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας

μήνες	μέσος όρος μηνιαίας φωτεινότητας(lux)	αυξανόμενη συνολική μηνιαία φωτεινότητα(lux)
Φεβρουάριος	21244.17437	21244.17437
Μάρτιος	22577.6351	43821.80947
Απρίλιος	48833.99126	92655.80073
Μάιος	34047.49147	126703.2922
Ιούνιος	56894.00339	183597.2956
Ιούλιος	54784.3941	238381.6897
Αύγουστος	48775.69805	287157.3877

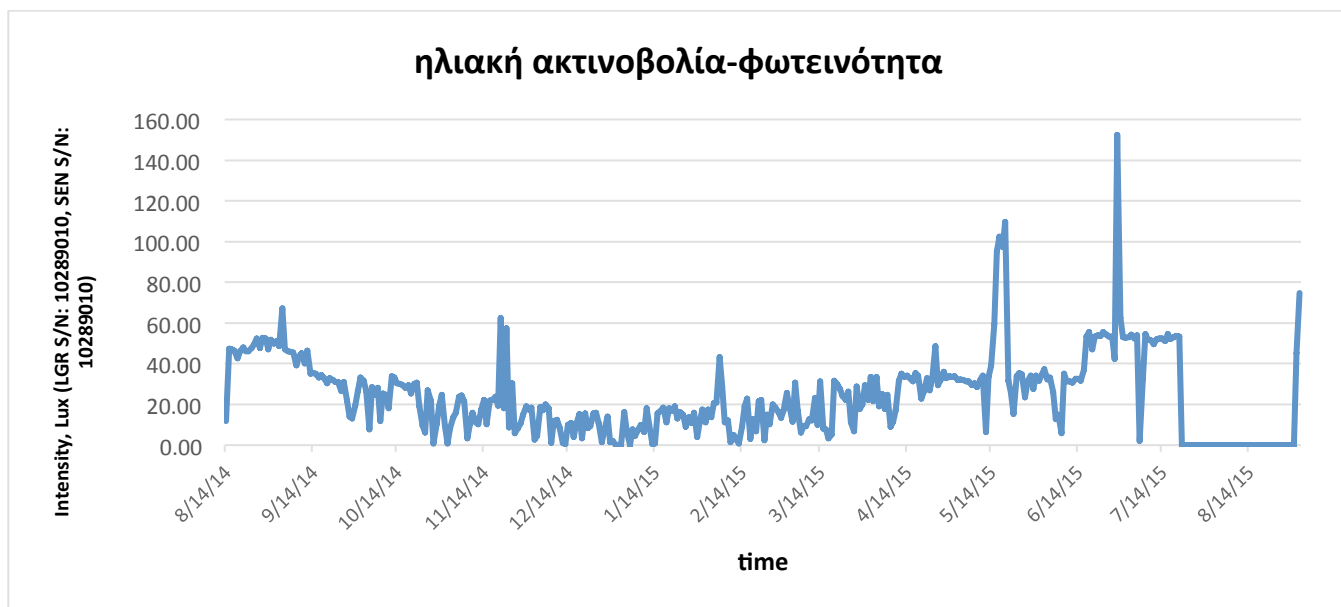


Διάγραμμα 3.1.1 : Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εξωτερικής άμμου.



Διάγραμμα 3.2 : διακύμανση της θερμοκρασίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.

Εσωτερική άμμος-control:

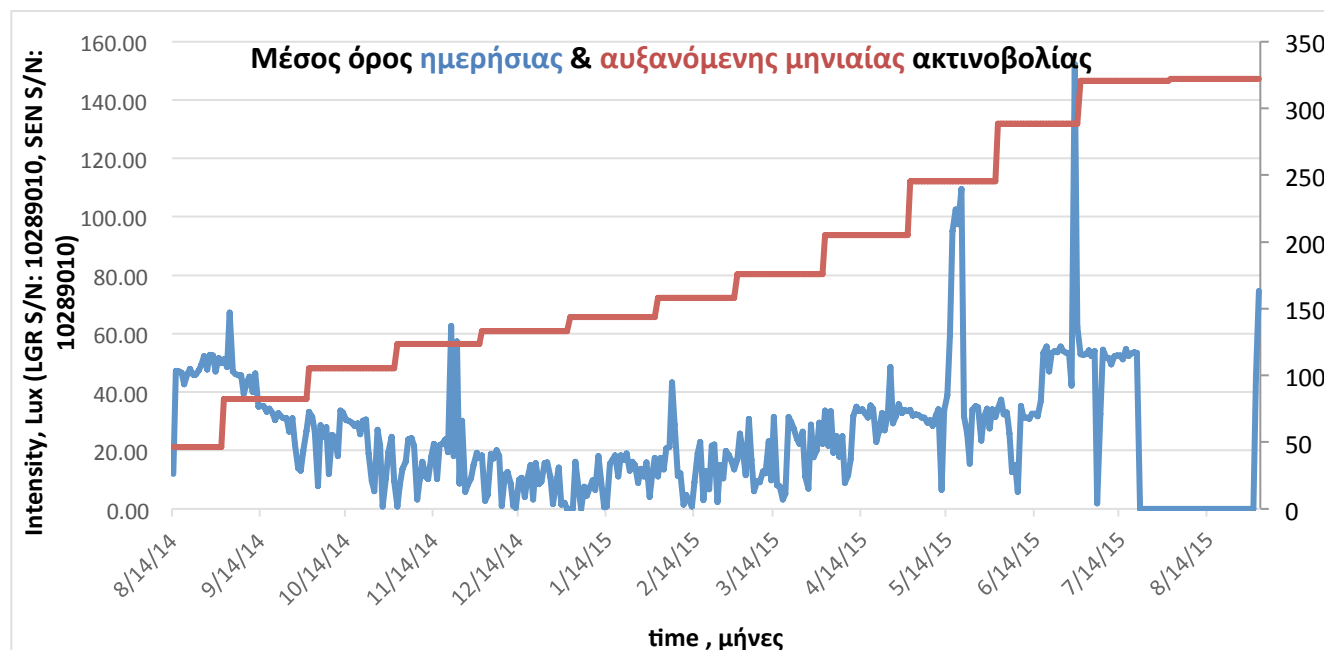


Διάγραμμα 3.3 : διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εσωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.



Πίνακας 3.β: μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας

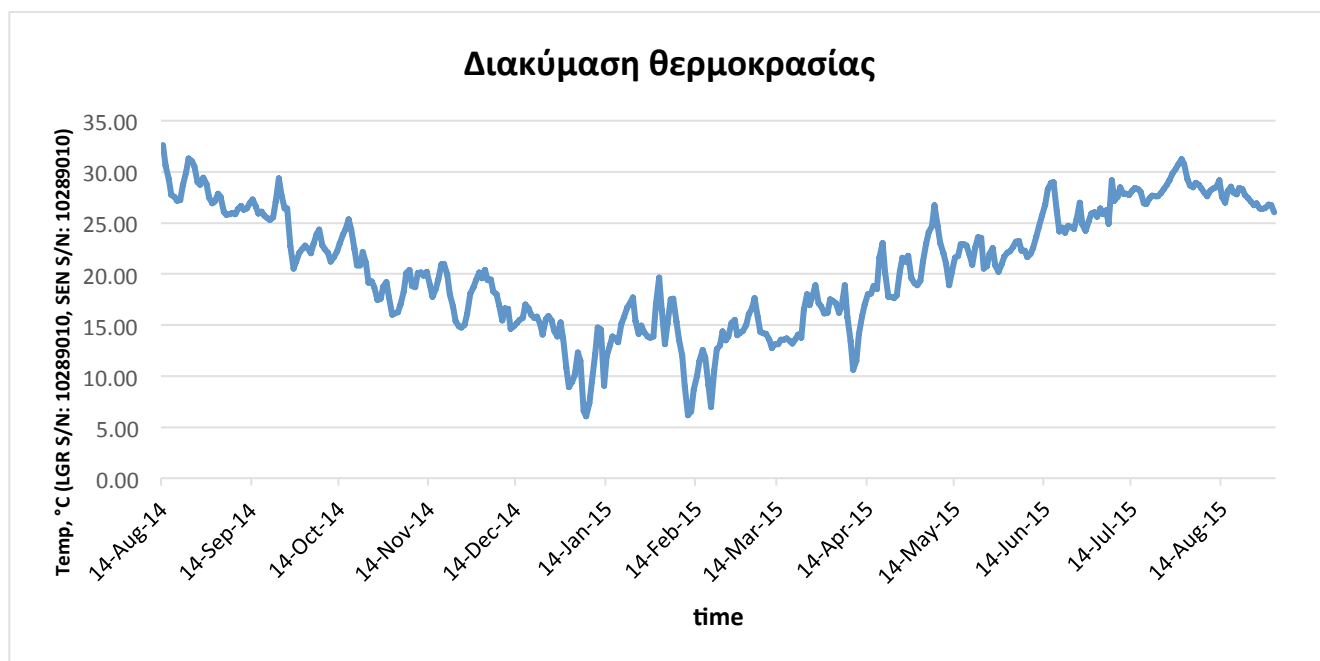
μήνες	μέσος όρος μηνιαίας φωτεινότητας(lux)	αυξανόμενη συνολική μηνιαία φωτεινότητα(lux)
Αύγουστος 2014	46.24996142	46.24996142
Σεπτέμβριος 2014	36.06600694	82.31596836
Οκτώβριος 2014	22.87579525	105.1917636
Νοέμβριος 2014	18.35341435	123.545178
Δεκέμβριος 2014	9.401631698	132.9468097
Ιανουάριος 2015	10.69459005	143.6413997
Φεβρουάριος 2015	14.37976858	158.0211683
Μάρτιος 2015	17.98518145	176.0063498
Απρίλιος 2015	28.95822917	204.9645789
Μάιος 2015	40.30247536	245.2670543
Ιούνιος 2015	43.41994213	288.6869964
Ιούλιος 2015	31.72928566	320.4162821
Αύγουστος 2015	1.453965054	321.8702471



Διάγραμμα 3.3.1 : Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εσωτερικής άμμου.



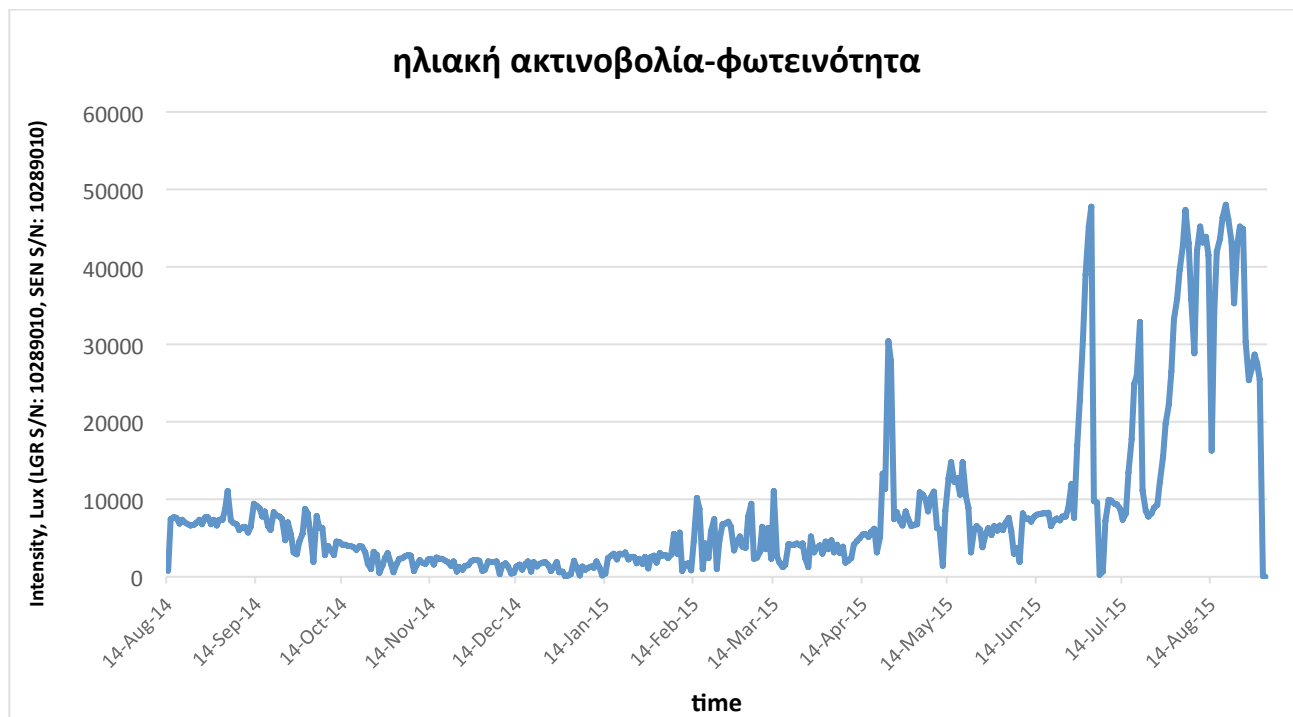
Από τα διαγράμματα 3.1.1 και 3.3.1 παρατηρούμε την αύξηση της συνολικής ακτινοβολίας που δέχονται τα δείγματα με βάση το μήνα. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η συνολική έκθεση των δειγμάτων που δέχτηκαν παρουσιάζεται τον Ιούνιο που έχει και τις μεγαλύτερες μέρες. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η ακτινοβολία που δέχτηκαν τα δείγματα του εξωτερικού χώρου σε σχέση με αυτά του εσωτερικού είναι αισθητά πιο μεγάλη.



Διάγραμμα 3.4 : διακύμανση της θερμοκρασίας στην εσωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.



Εξωτερικό ενυδρείο:



Διάγραμμα 3.5 : διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στο εξωτερικό ενυδρείο στο διάστημα των έξι μηνών.



Διάγραμμα 3.6 : διακύμανση της θερμοκρασίας στο εξωτερικό ενυδρείο στο διάστημα των έξι μηνών.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία που δέχονται τα δείγματα στην εξωτερική άμμο είναι εντονότερη σε σχέση με τα δείγματα του ενυδρείου και της εσωτερικής άμμου. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 3.1, η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει κοντά



στα 7000 lux τους καλοκαιρινούς κυρίως μήνες σε αντίθεση με του εξωτερικού ενυδρείου και της εσωτερικής άμμου, στα διαγράμματα 3.5 και 3.3, που φτάνει κοντά στα 5000 lux και 140 lux, αντίστοιχα. Ομοίως, και η θερμοκρασία που επικρατεί στην εξωτερική άμμο είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους υπόλοιπους χώρους. Ιδιαίτερα σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι τα δείγματα στο εξωτερικό ενυδρείο και αυτά της εξωτερικής άμμου, δέχτηκαν ακριβώς τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά όχι με την ίδια ένταση, σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα που περιγράφουν την θερμοκρασία και την ακτινοβολία τους. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, και κυρίως η ένταση της ακτινοβολίας αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα γήρανσης των πλαστικών δειγμάτων.

Αποτελέσματα εφελκυσμού (E , σ_y , ϵ_u):

Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις. Για αυτό ως τελικό αποτέλεσμα λήφθηκε υπόψιν ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών, με σκοπό να ληφθεί η πιο προσεγγιστική τιμή για το τελικό αποτέλεσμα. Τα σφάλματα υπολογίστηκαν με την μέγιστη και την ελάχιστη τιμή των επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν

Με το τεστ εφελκυσμού έγινε μελέτη πάνω στην αλλαγή των μηχανικών του ιδιοτήτων. Ουσιαστικά, με το πέρασμα του χρόνου και τις διάφορες κυρίως εξωτερικές καιρικές συνθήκες που είχαν υποστεί οι πλαστικές σακούλες, περιμέναμε να αλλάξουν οι μηχανικές ιδιότητες τους. Βεβαίως, παρόλο που οι καιρικές συνθήκες επιδρούσαν ομοίως στα πλαστικά του ενυδρείου καθώς και σε αυτά της εξωτερικής άμμου, ο ρυθμός αποικοδόμησης των πλαστικών πάνω στην άμμο αναμένεται να είναι μεγαλύτερος.

Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν κυρίως οι διαφορές στην ολκιμότητα του πλαστικού, το σημείο δηλαδή που το πλαστικό «έσπασε». Στις πολυκαιρισμένες σακούλες του εξωτερικού κυρίως περιβάλλοντος, η μείωση της ελαστικότητας της πλαστικής σακούλας δεν ήταν ορατή μόνο με το μάτι του παρατηρητή, αλλά έντονη και στα αποτελέσματα του τεστ.

Στα παρακάτω αποτελέσματα παρουσιάζονται τιμές των μέσων όρων, από τα αποτελέσματα των επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν.

Πλαστική σακούλα Χαλκιαδάκης

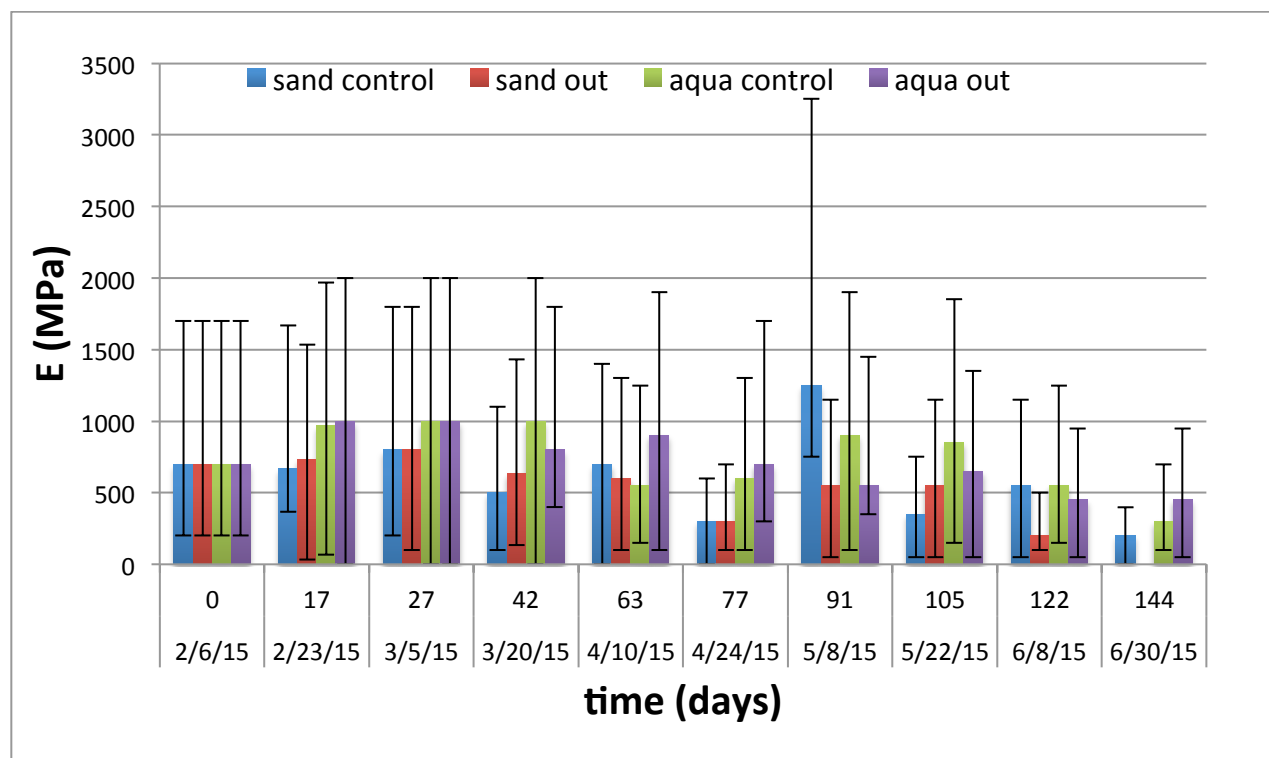
Μέτρο ελαστικότητας

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.7, το μέτρο ελαστικότητας δεν σημειώνει αισθητές διαφορές μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών συνθηκών εντός τεσσάρων μηνών. Στον τέλος του πέμπτου όμως μήνα, παρατηρείται μια μικρή μείωση, και στα τρία περιβάλλοντα στα οποία πραγματοποιήθηκε το τεστ.



Πίνακας 3.1: μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και το αρχικό δείγμα σε τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

Αριθμός Δείγματος	Άμμος control E(MPa)	Άμμος E(MPa)	Ενυδρείο control E(MPa)	Ενυδρείο E(MPa)
Αρχικό	700	700	700	700
1η	667	733	967	1000
2η	800	800	1000	1000
3η	500	633	1000	800
4η	700	600	550	900
5η	300	300	600	700
6η	1250	550	900	550
7η	350	550	850	650
8η	550	200	550	450
9η	200	-	300	450



Διάγραμμα 3.7: διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.



Όριο διαρροής

Πίνακας 3.2: μέσοι όροι τιμών ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control σγ(Mpa)	Άμμος έξω σγ(Mpa)	Ενυδρείο control σγ(Mpa)	Ενυδρείο έξω σγ(Mpa)
Μηδέν	23.3	23.3	23.3	23.3
1η	35.0	28.3	30.0	31.7
2η	23.3	30.0	28.3	30.0
3η	23.3	26.7	36.7	28.3
4η	27.5	27.5	32.5	30.0
5η	27.5	22.5	27.5	30.0
6η	30.0	27.5	32.5	25.0
7η	30.0	30.0	32.5	30.0
8η	32.5	25	27.5	27.5
9η	25	-	22.5	25

Ολκιμότητα

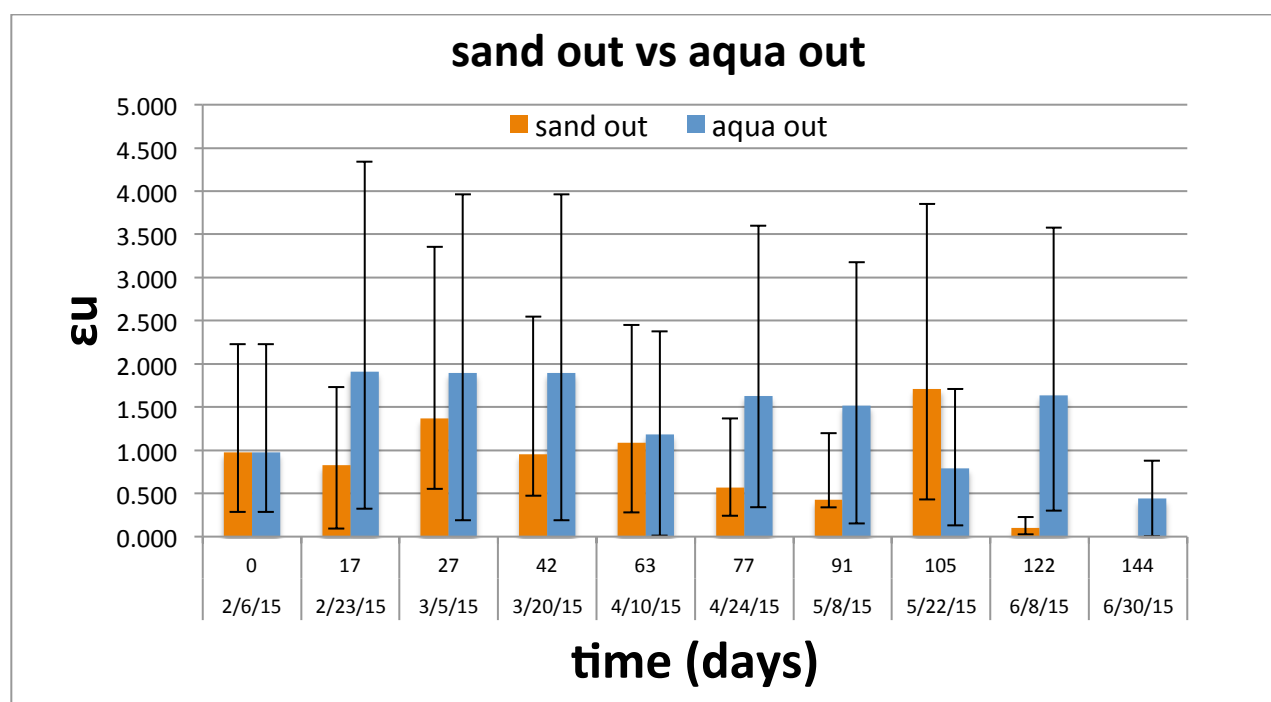
Πίνακας 3.3: μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	άμμος control ευ	άμμος έξω ευ	Ενυδρείο control ευ	Ενυδρείο έξω ευ
Μηδέν	1.523	0.973	0.973	0.973
1η	1.032	0.827	1.384	1.906
2η	1.523	1.365	1.242	1.891
3η	1.429	0.956	1.815	1.891
4η	1.460	1.084	1.114	1.183
5η	1.074	0.566	1.308	1.630
6η	2.525	0.428	1.642	1.514
7η	1.711	1.711	1.915	0.792
8η	1.156	0.102	1.260	1.639



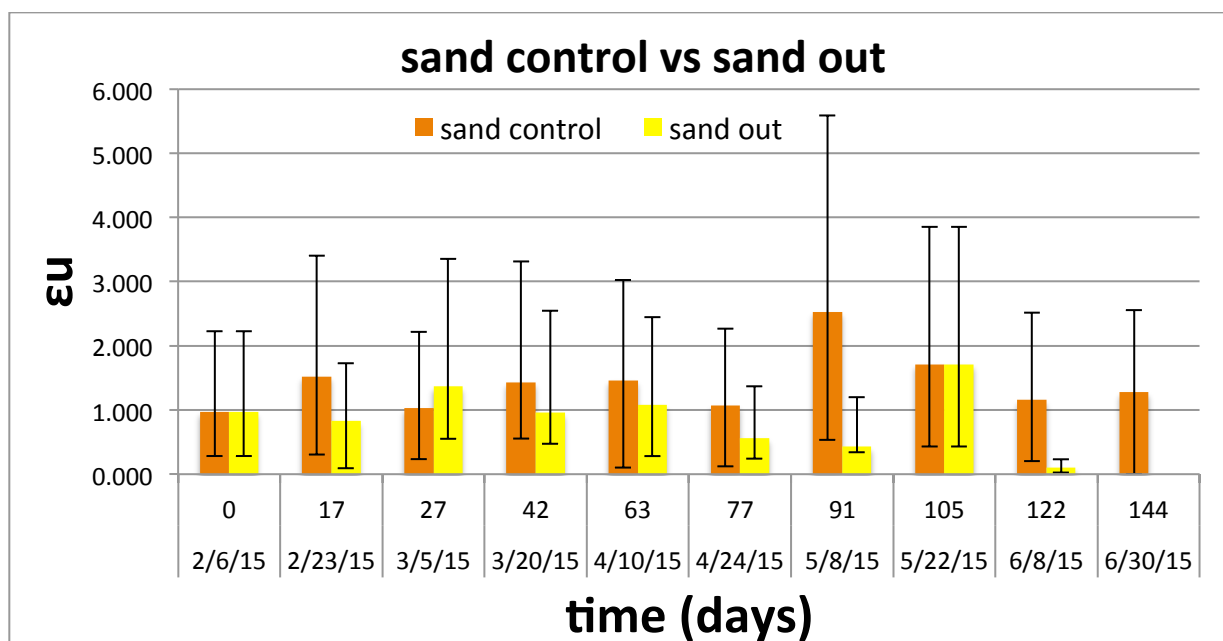
9η	1.277	-	1.602	0.439
----	-------	---	-------	-------

Στον πίνακα 3.3, φαίνονται οι τιμές της ολκιμότητας για τη πλαστική σακούλα Χαλκιάδακης και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα που ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα της σακούλας και για τις 9 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Στον πίνακα αυτό παρατηρείται διαφορά στην ολκιμότητα του πλαστικού, που δηλώνει την μείωση της πλαστικότητας του πλαστικού, αφού η ολκιμότητα ορίζει το σημείο που το πλαστικό χάνει την αντοχή του στον εφελκυσμό. Έντονη διαφορά παρατηρείται στην ολκιμότητα του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην εξωτερική άμμο.



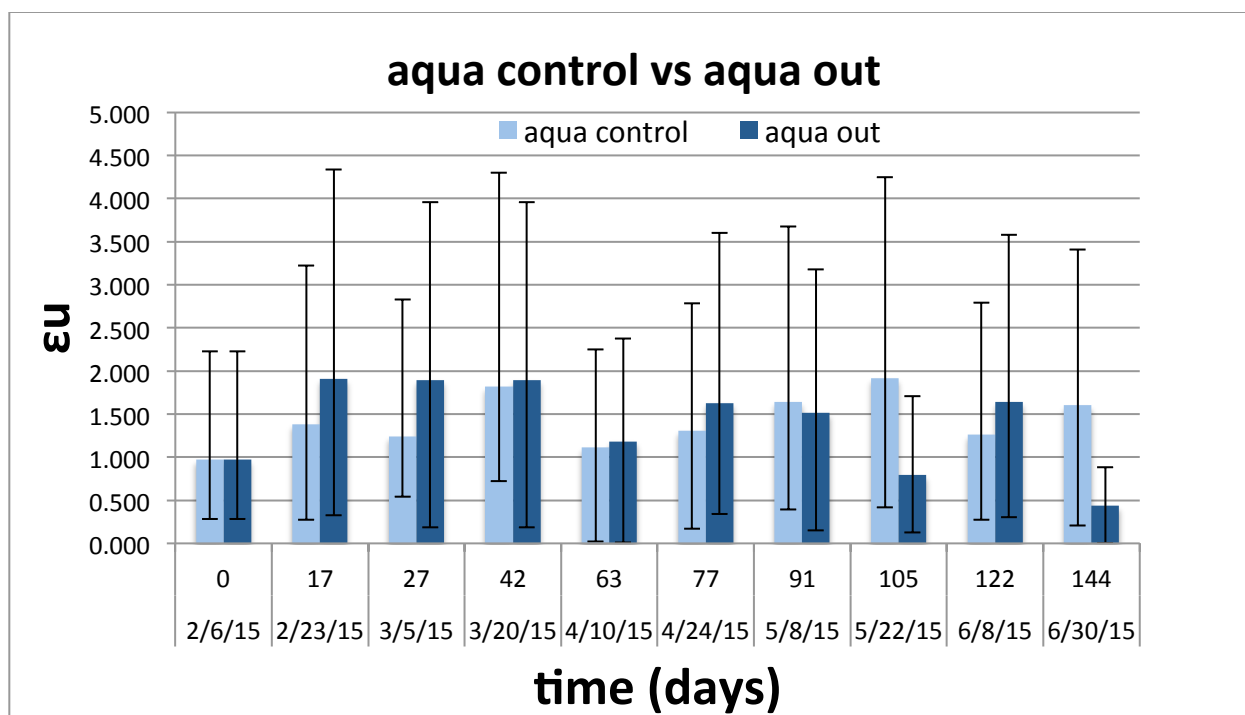
Διάγραμμα 3.8: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε την έντονη διαφορά στον όρο της ολκιμότητας μεταξύ των δειγμάτων που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό ενυδρείο και σε αυτά που ήταν στην εξωτερική άμμο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.8, η αντοχή του πολυκαιρισμένου δείγματος στην εξωτερική άμμο είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με το εκτεθειμένο δείγμα του εξωτερικού ενυδρείου.



Διάγραμμα 3.9: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω

Αντίστοιχα, όπως το διάγραμμα 3.8 έτσι και στο διάγραμμα 3.9, παρατηρείται έντονη διαφορά στην ολκιμότητα του εκτεθειμένου δείγματος στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με αυτό που ήταν στον εσωτερικό χώρο.



Διάγραμμα 3.10: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο έξω



Αντιθέτως, για δείγματα που ήταν μέσα στα ενυδρεία, η διαφορά της ολκιμότητας μεταξύ του εσωτερικού ενυδρείου και του εξωτερικού ενυδρείου, δεν είναι πολύ μεγάλη, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.10.

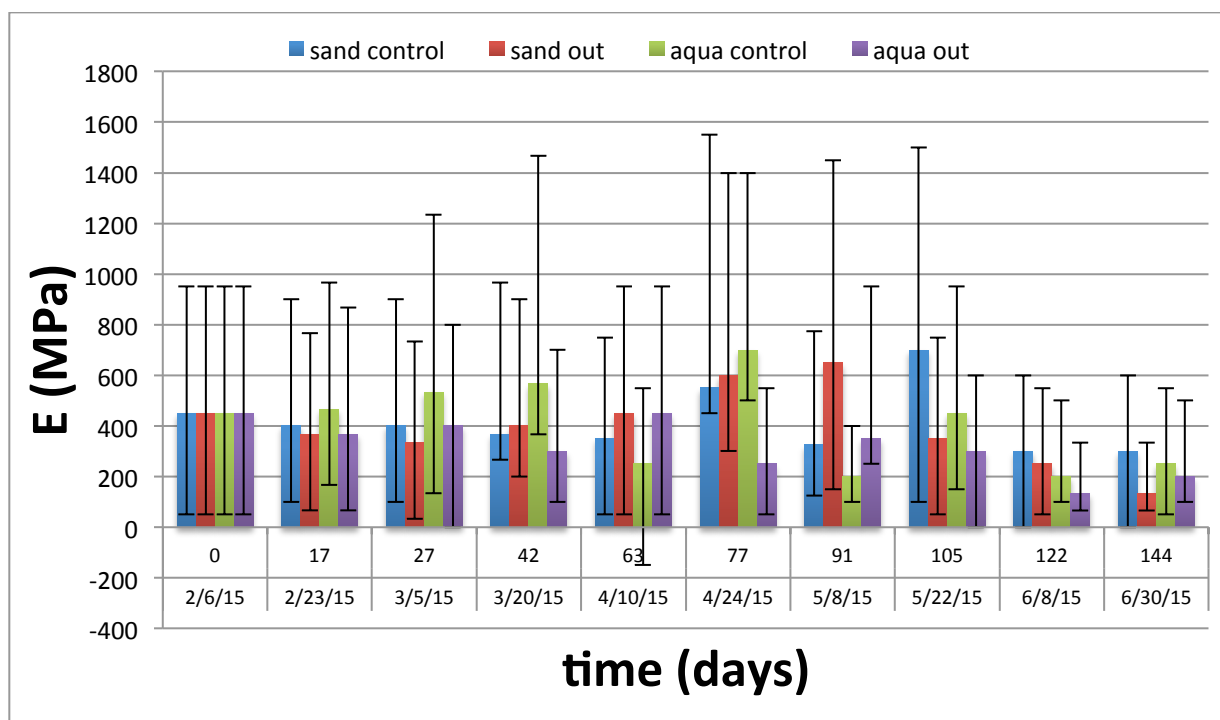
Πλαστική σακούλα LIDL

Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 3.4: μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control E(MPa)	Άμμος έξω E(MPa)	Ενυδρείο control E(MPa)	Ενυδρείο έξω E(MPa)
Μηδέν	450	450	450	450
1η	400	367	467	367
2η	400	333	533	400
3η	367	400	567	300
4η	350	450	250	450
5η	550	600	700	250
6η	325	650	200	350
7η	700	350	450	300
8η	300	250	200	135
9η	300	135	250	200

Όπως φαίνεται διάγραμμα 3.11, το μέτρο ελαστικότητας δεν σημειώνει αισθητές διαφορές μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών συνθηκών εντός τεσσάρων μηνών. Στον τέλος του πέμπτου όμως μήνα (Ιούνιος), παρατηρείται μια μικρή μείωση, και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα στα οποία πραγματοποιήθηκε το τεστ, με μικρότερη αντοχή να δείχνει πάλι το δείγμα της εξωτερικής άμμου.



Διάγραμμα 3.11: διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Όριο διαρροής

Πίνακας 3.5: μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control σγ(Mpa)	Άμμος έξω σγ(Mpa)	Ενυδρείο control σγ(Mpa)	Ενυδρείο έξω σγ(Mpa)
Μηδέν	11.0	11.5	11.5	11.5
1η	11.0	11.0	12.0	11.0
2η	11.0	11.0	11.0	12.0
3η	10.0	9.7	11.0	11.7
4η	8.0	9.5	10.0	10.0
5η	7.0	9.5	6.5	10.5
6η	8.5	14.5	11.5	7.5
7η	10.0	9.5	10.0	10.5
8η	9	10	9	8.5
9η	11	10.5	9.5	9.5

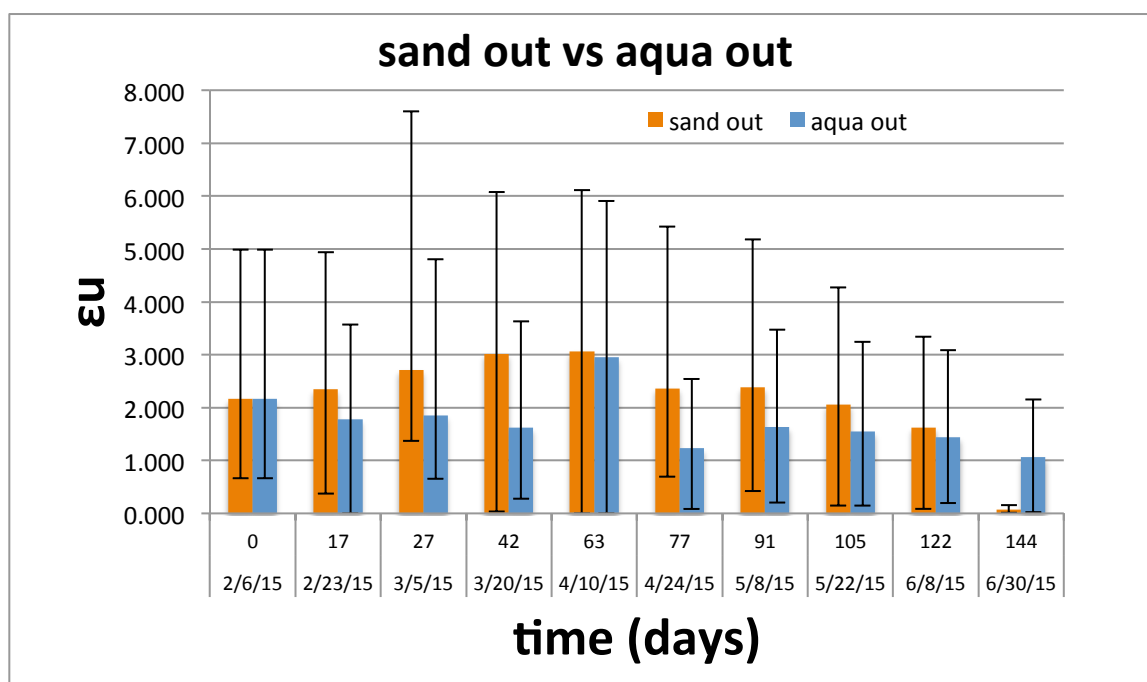


Ολκιμότητα

Πίνακας 3.6: μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	άμμος control ευ	άμμος έξω ευ	Ενυδρείο control ευ	Ενυδρείο έξω ευ
Μηδέν	2.097	2.164	2.164	2.164
1η	2.270	2.345	1.445	1.784
2η	2.097	2.709	1.359	1.857
3η	1.451	3.018	2.183	1.618
4η	1.584	3.059	1.533	2.951
5η	2.486	2.365	1.770	1.230
6η	2.737	2.380	2.260	1.636
7η	2.686	2.061	3.059	1.548
8η	1.664	1.628	1.442	1.445
9η	1.775	0.074	2.466	1.069

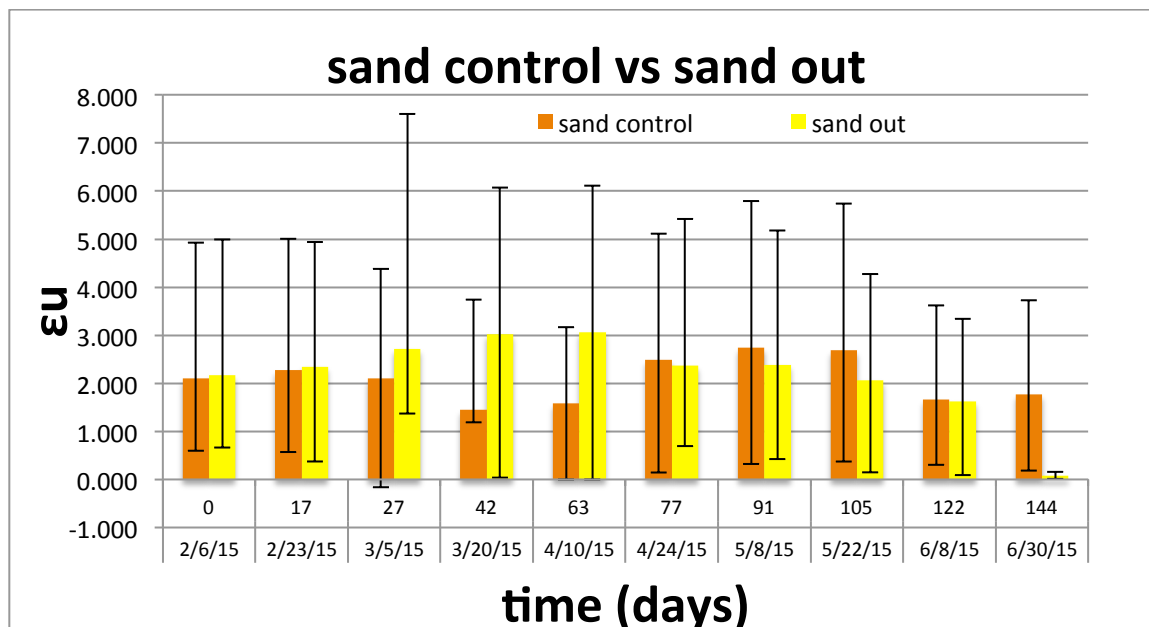
Στον πίνακα 3.6, φαίνονται οι τιμές της ολκιμότητας για τη πλαστική σακούλα του LIDL και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα που ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα της σακούλας και για τις 9 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Στον πίνακα αυτό παρατηρείται διαφορά στην ολκιμότητα του πλαστικού. Έντονη διαφορά παρατηρείται στην ολκιμότητα του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην εξωτερική άμμο, σε σχέση με τα υπόλοιπα περιβάλλοντα.



Διάγραμμα 3.12: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω

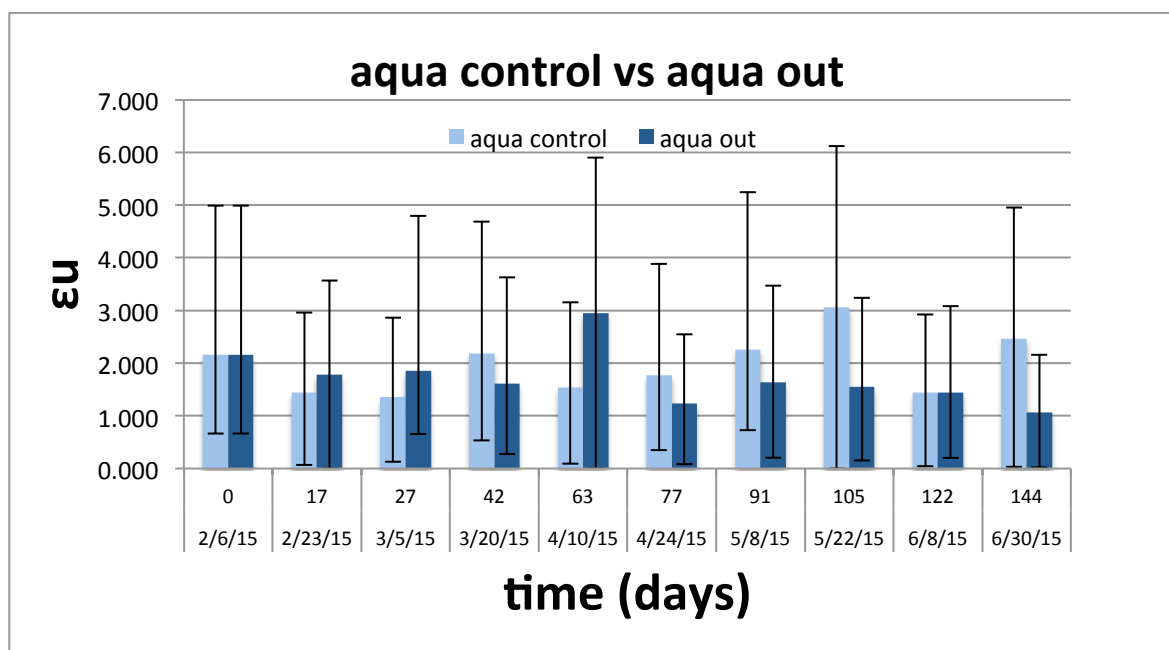


Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται η έντονη διαφορά στον όρο της ολκιμότητας μεταξύ των δειγμάτων που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό ενυδρείο και σε αυτά που ήταν στην εξωτερική άμμο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.12, η αντοχή του πολυκαιρισμένου δείγματος στην εξωτερική άμμο είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με το εκτεθειμένο δείγμα του εξωτερικού ενυδρείου.



Διάγραμμα 3.13: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω

Αντίστοιχα, όπως το διάγραμμα 3.12 έτσι και στο διάγραμμα 3.13, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ολκιμότητα του εκτεθειμένου δείγματος στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με αυτό που ήταν στον εσωτερικό χώρο.



Διάγραμμα 3.14: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο



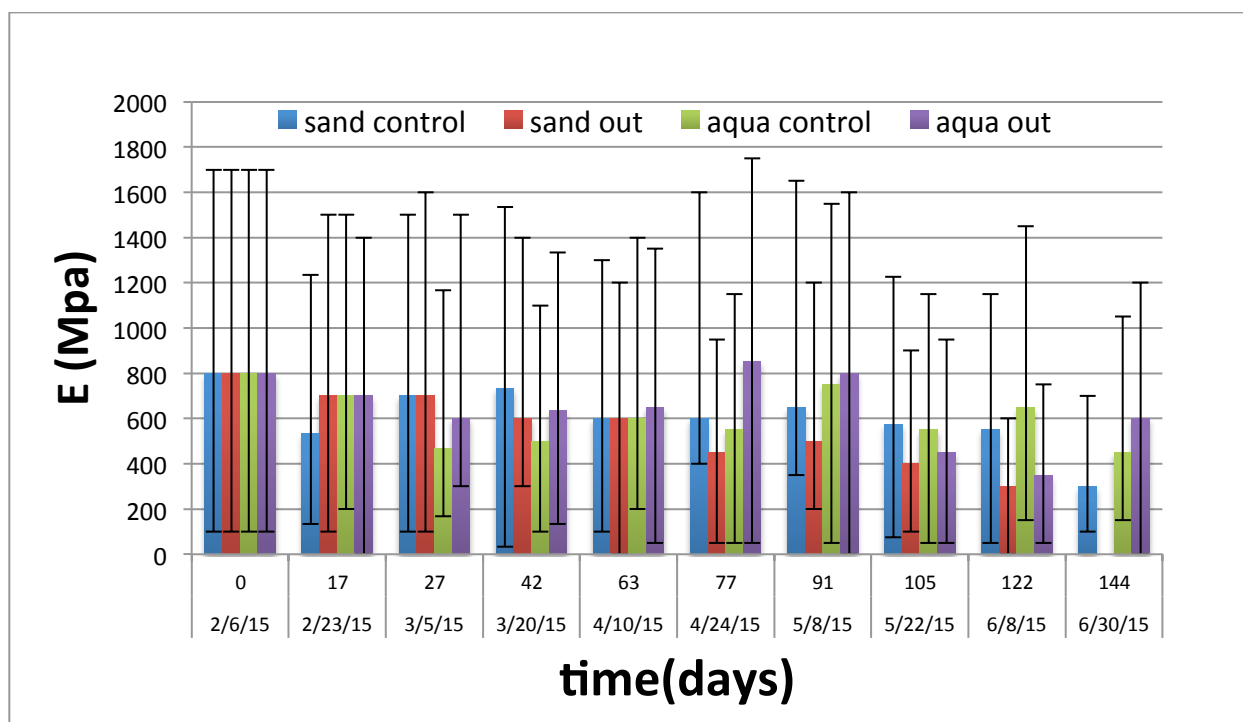
Αντιθέτως, για δείγματα που ήταν μέσα στα ενυδρεία, η διαφορά της ολκιμότητας μεταξύ του εσωτερικού ενυδρείου και του εξωτερικού ενυδρείου, δεν είναι πολύ μεγάλη, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.14.

Πλαστική σακούλα INKA

Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 3.7: μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control E(MPa)	Άμμος έξω E(MPa)	Ενυδρείο control E(MPa)	Ενυδρείο έξω E(MPa)
Μηδέν	800	800	800	800
1η	533	700	700	700
2η	700	700	467	600
3η	733	600	500	633
4η	600	600	600	650
5η	600	450	550	850
6η	650	500	750	800
7η	575	400	550	450
8η	550	300	650	350
9η	300	-	450	600



Διάγραμμα 3.15: διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Όπως φαίνεται διάγραμμα 3.15, το μέτρο ελαστικότητας δεν σημειώνει αισθητές διαφορές μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών περιβάλλοντων εντός των μηνών που διεξήχθησαν οι δειγματοληψίες. Ακόμα και μετά από πέντε μήνες στο μέτρο ελαστικότητας (E), δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά.

Όριο διαρροής

Πίνακας 3.8: μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σγ από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control σγ(Mpa)	Άμμος έξω σγ(Mpa)	Ενυδρείο control σγ(Mpa)	Ενυδρείο έξω σγ(Mpa)
Μηδέν	36.7	37.5	37.5	37.5
1η	35.0	25.0	25.0	22.5
2η	36.7	30.0	25.0	28.3
3η	33.3	27.7	36.7	25.0
4η	29.0	27.5	31.0	30.0
5η	30.5	29.5	30.0	33.5
6η	30.0	27.5	32.5	25.0
7η	27.5	27.5	25.0	25.0
8η	25	25	30	27.5
9η	22.5	-	25	30

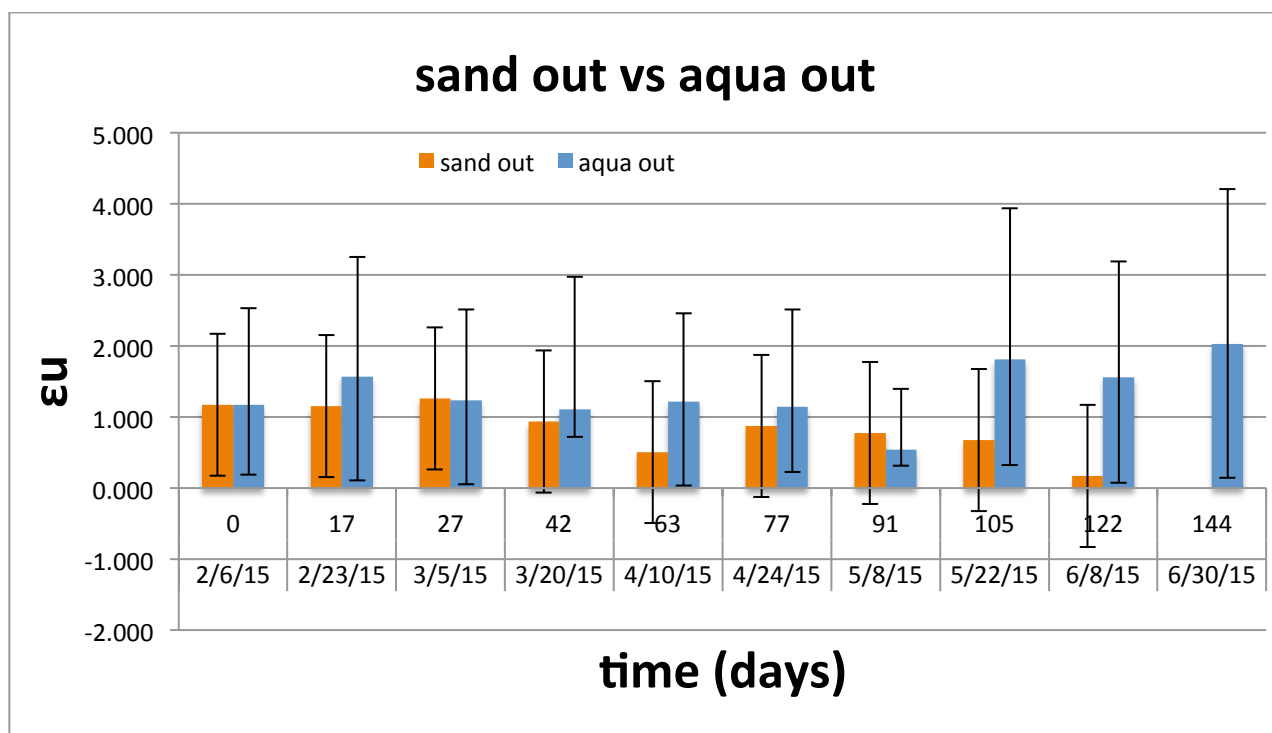


Ολκιμότητα

Πίνακας 3.9: μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

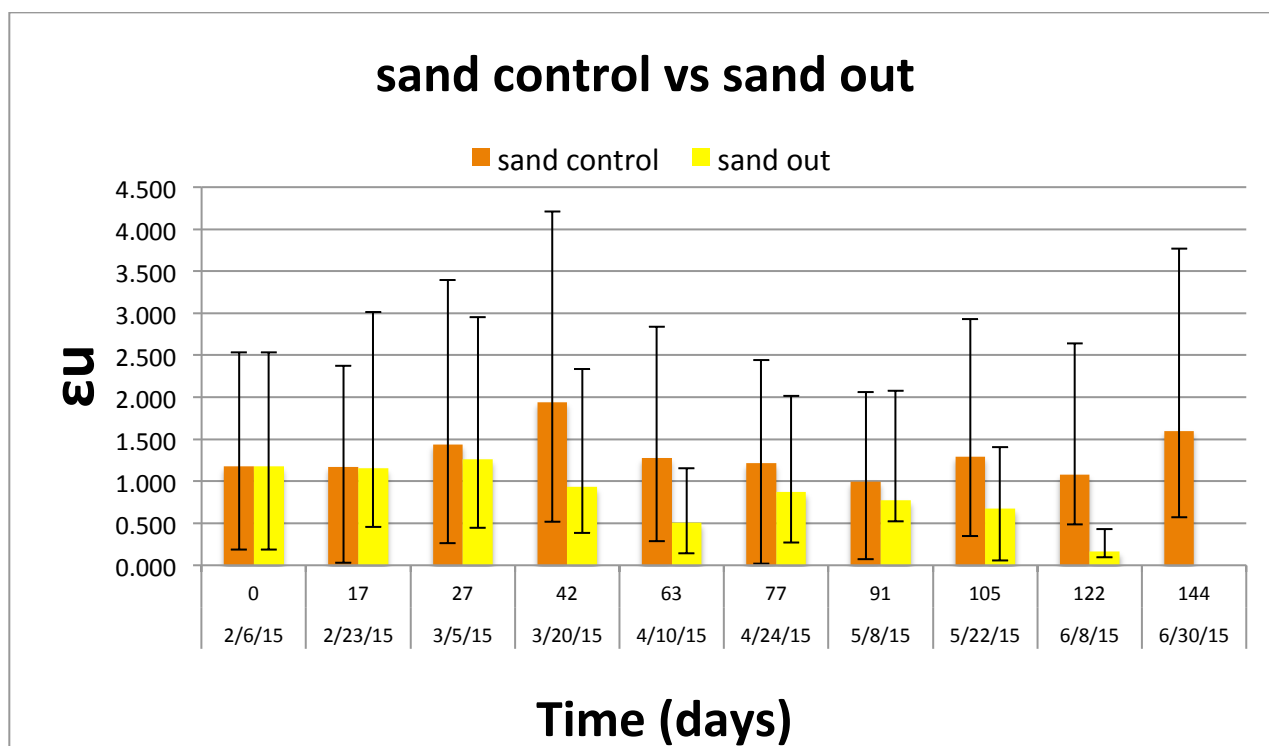
	άμμος control ευ	άμμος έξω ευ	Ενυδρείο control ευ	Ενυδρείο έξω ευ
Μηδέν	1.174	1.174	1.174	1.174
1η	1.172	1.154	0.960	1.573
2η	1.436	1.262	1.571	1.234
3η	1.939	0.934	1.831	1.107
4η	1.275	0.508	1.168	1.217
5η	1.213	0.875	1.534	1.144
6η	0.997	0.776	1.179	0.543
7η	1.289	0.676	1.392	1.809
8η	1.077	0.168	1.953	1.558
9η	1.598	-	0.879	2.032

Στον πίνακα 3.9, φαίνονται οι τιμές της ολκιμότητας για τη πλαστική σακούλα του LIDL και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα που ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα της σακούλας και για τις 9 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Στον πίνακα αυτό παρατηρείται διαφορά στην ολκιμότητα του πλαστικού. Έντονη διαφορά παρατηρείται στην ολκιμότητα του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην εξωτερική άμμο, σε σχέση με τα υπόλοιπα περιβάλλοντα.



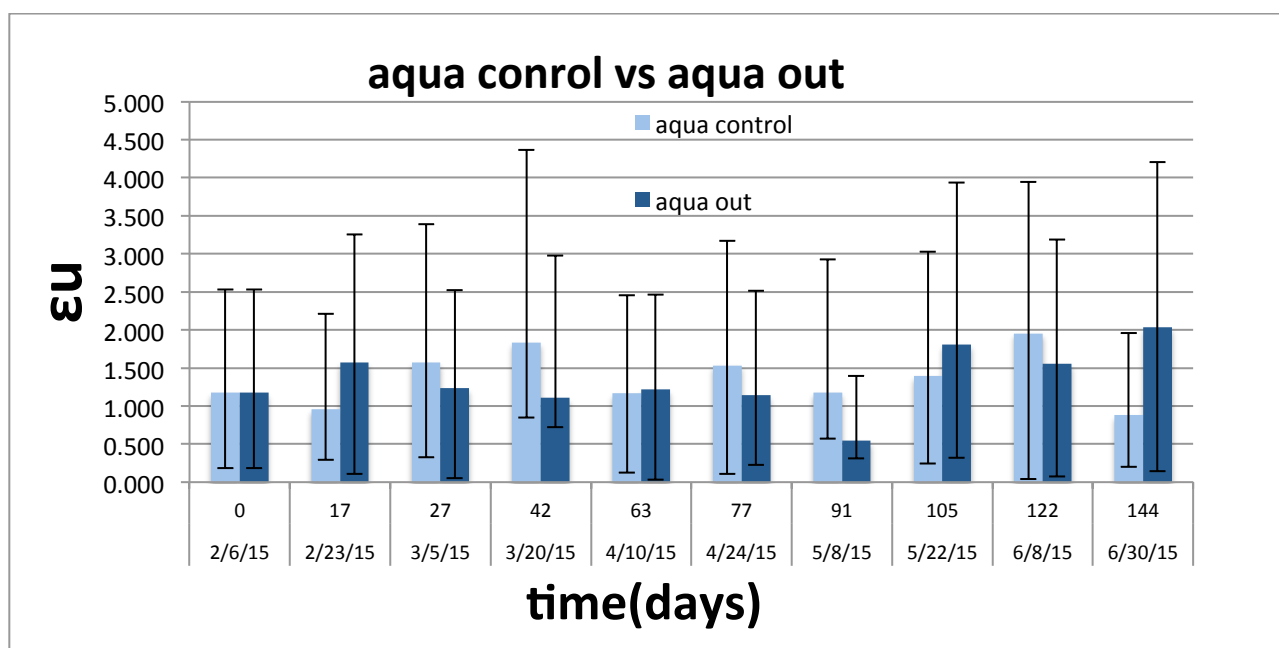
Διάγραμμα 3.16: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται η έντονη διαφορά στον όρο της ολκιμότητας μεταξύ των δειγμάτων που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό ενυδρείο και σε αυτά που ήταν στην εξωτερική άμμο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.16, η αντοχή του πολυκαιρισμένου δείγματος στην εξωτερική άμμο είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με το εκτεθειμένο δείγμα του εξωτερικού ενυδρείου.



Διάγραμμα 3.17: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω

Αντίστοιχα, όπως το διάγραμμα 3.16 έτσι και στο διάγραμμα 3.17, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ολκιμότητα του εκτεθειμένου δείγματος στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με αυτό που ήταν στον εσωτερικό χώρο.



Διάγραμμα 3.18: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο



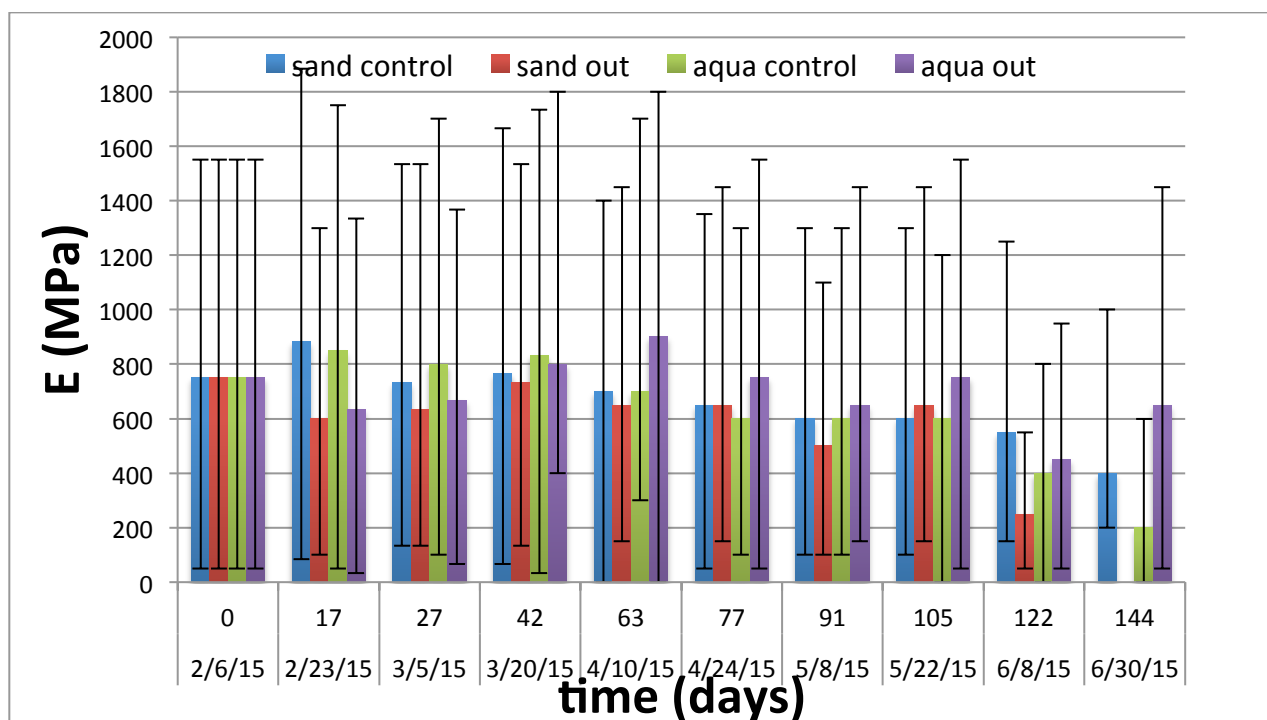
Αντιθέτως, για δείγματα που ήταν μέσα στα ενυδρεία, η διαφορά της ολκιμότητας μεταξύ του εσωτερικού ενυδρείου και του εξωτερικού ενυδρείου, δεν είναι πολύ μεγάλη, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.18.

Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου Αμύλου

Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 3.10: μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control E(MPa)	Άμμος έξω E(MPa)	Ενυδρείο control E(MPa)	Ενυδρείο έξω E(MPa)
Μηδέν	750	750	750	750
1η	883	600	850	633
2η	733	633	800	667
3η	767	733	833	800
4η	700	650	700	900
5η	650	650	600	750
6η	600	500	600	650
7η	600	650	600	750
8η	550	250	400	450
9η	400	-	200	650



Διάγραμμα 3.19: διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Όπως φαίνεται διάγραμμα 3.19, το μέτρο ελαστικότητας δεν σημειώνει αισθητές διαφορές μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών περιβάλλοντων εντός των μηνών που διεξήχθησαν οι δειγματοληψίες. Ακόμα και μετά από πέντε μήνες στο μέτρο ελαστικότητας (E), δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά.

Όριο διαρροής

Πίνακας 3.11: μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σ_y από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control σ_y (Mpa)	Άμμος έξω σ_y (Mpa)	Ενυδρείο control σ_y (Mpa)	Ενυδρείο έξω σ_y (Mpa)
Μηδέν	27.5	27.5	27.5	27.5
1η	36.7	35.0	30.0	30.0
2η	28.3	35.0	36.7	31.7
3η	36.7	34.0	33.3	35.0
4η	36.0	37.5	35.0	30.0
5η	37.5	35.0	27.5	30.0
6η	32.5	30.0	37.5	27.5
7η	27.5	30.0	32.5	27.5
8η	22.5	37.5	32.5	27.5
9η	32.5	-	32.5	17.5

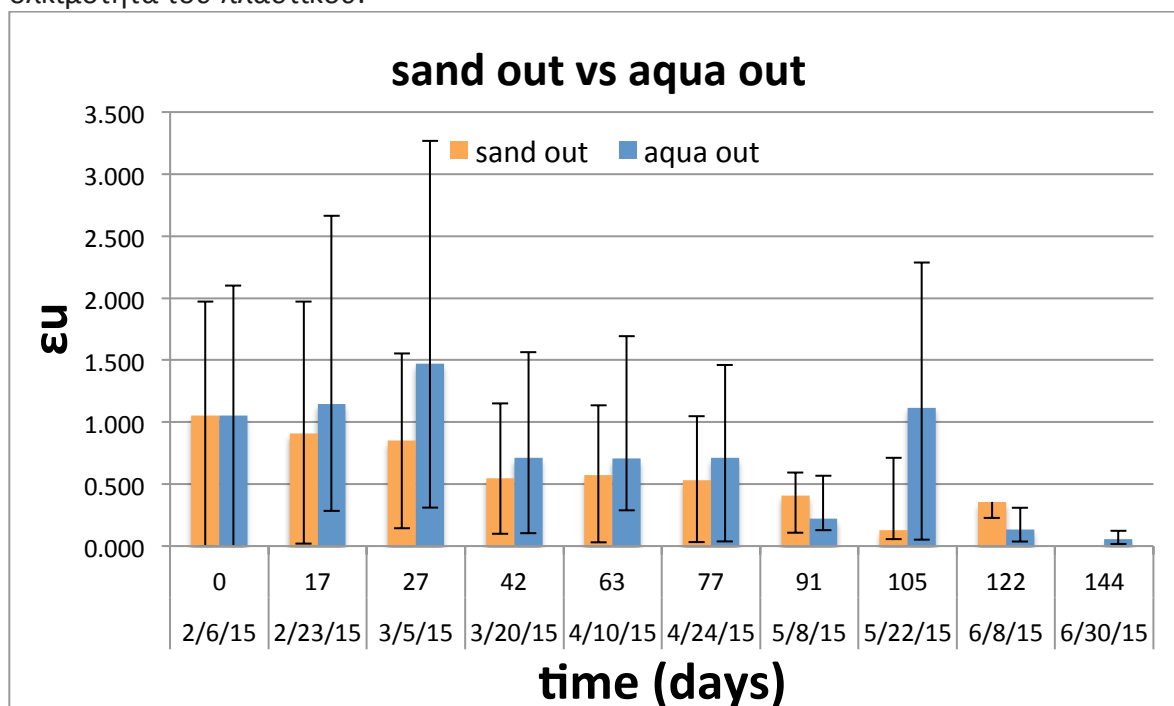


Ολκιμότητα

Πίνακας 3.12: μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	άμμος control ευ	άμμος ευ	Ενυδρείο control ευ	Ενυδρείο ευ
Μηδέν	1.050	1.050	1.050	1.050
1η	0.900	0.907	1.098	1.148
2η	1.300	0.850	1.400	1.470
3η	1.162	0.549	0.918	0.713
4η	0.919	0.570	0.753	0.704
5η	0.828	0.532	0.733	0.712
6η	0.799	0.409	0.856	0.220
7η	1.645	0.129	0.886	1.117
8η	1.333	0.355	0.581	0.136
9η	0.873	-	0.527	0.054

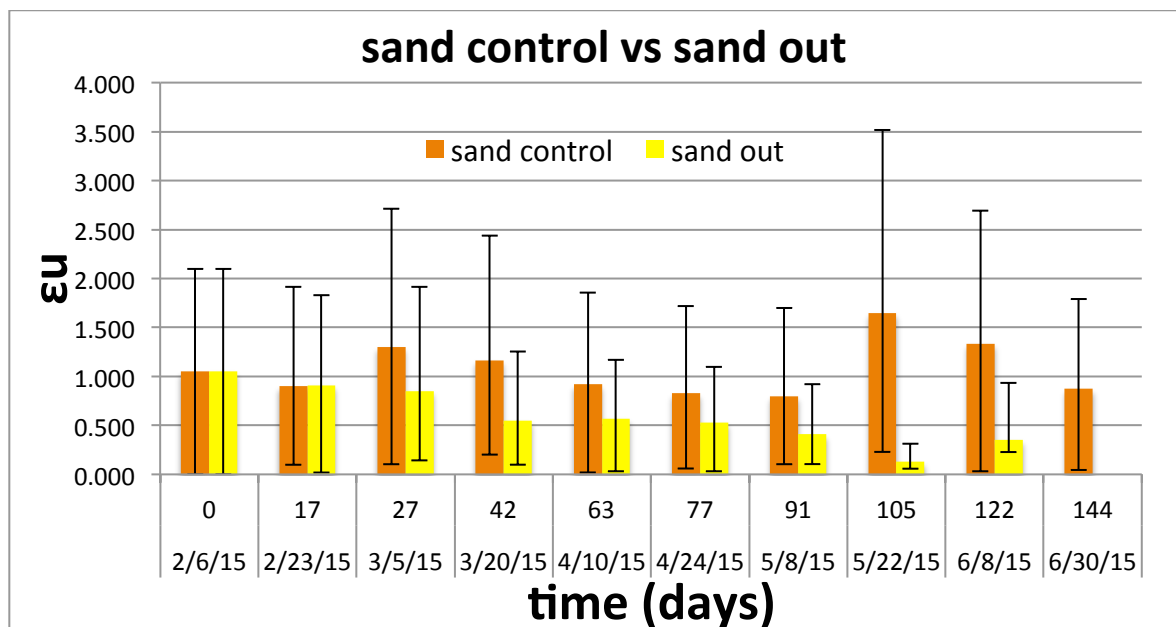
Στον πίνακα 3.12, φαίνονται οι τιμές της ολκιμότητας για τη πλαστική σακούλα του LIDL και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα που ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα της σακούλας και για τις 9 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Στον πίνακα αυτό παρατηρείται διαφορά στην ολκιμότητα του πλαστικού.



Διάγραμμα 3.20: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω

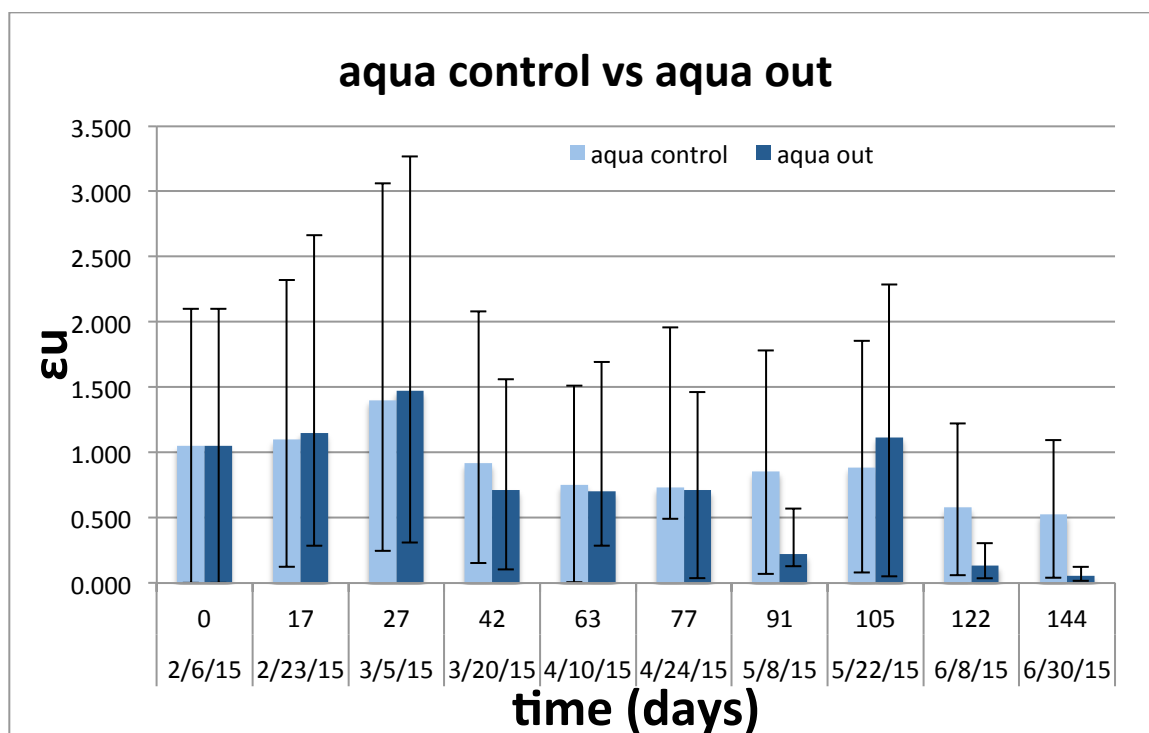


Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται η έντονη διαφορά στον όρο της ολκιμότητας μεταξύ των δειγμάτων που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό ενυδρείο και σε αυτά που ήταν στην εξωτερική άμμο.



Διάγραμμα 3.21: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω

Αντίστοιχα, όπως το διάγραμμα 3.20 έτσι και στο διάγραμμα 3.21, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ολκιμότητα του εκτεθειμένου δείγματος στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με αυτό που ήταν στον εσωτερικό χώρο.



Διάγραμμα 3.22: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο

Αντιθέτως, για δείγματα που ήταν μέσα στα ενυδρεία, η διαφορά της ολκιμότητας μεταξύ του εσωτερικού ενυδρείου και του εξωτερικού ενυδρείου, δεν είναι πολύ μεγάλη, κυρίως για τους πρώτους τέσσερις μήνες. Στις 122 μέρες και ομοίως και στις 144 μέρες, η αντοχή του δείγματος φαίνεται να έχει επηρεαστεί περισσότερο στο εξωτερικό ενυδρείο σε αντίθεση με αυτό του εσωτερικού.

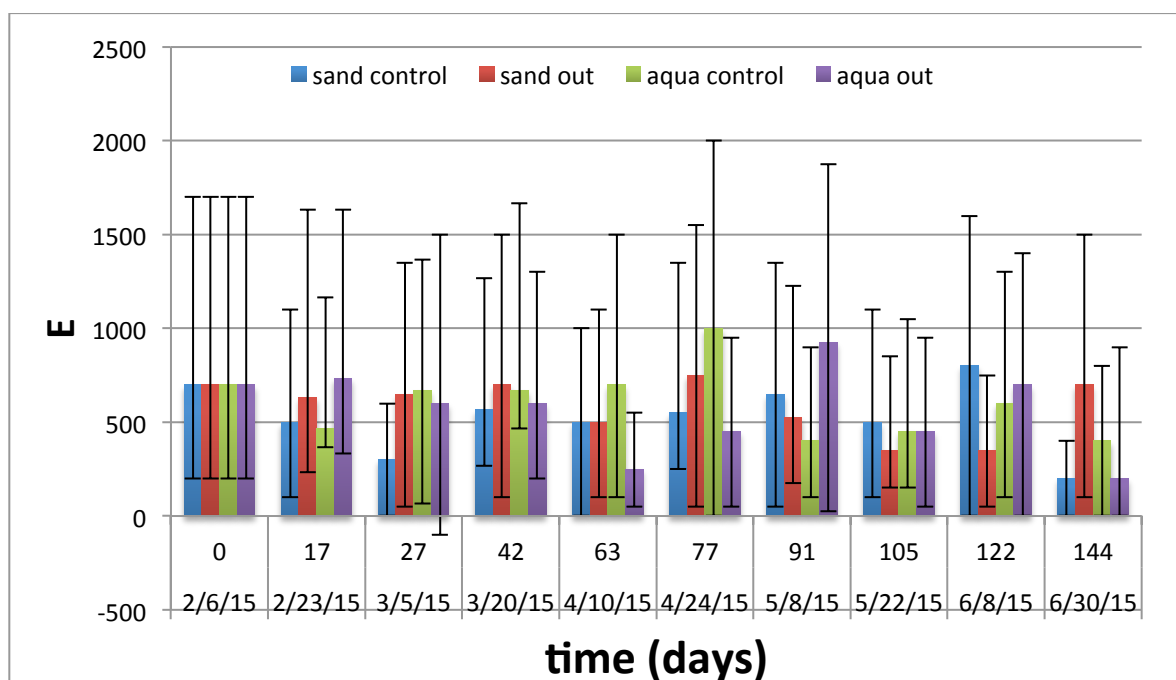


Πλαστική σακούλα JUMBO

Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 3.13: μέσοι όροι τιμών μέτρου ελαστικότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control E(MPa)	Άμμος E(MPa)	Ενυδρείο control E(MPa)	Ενυδρείο E(MPa)
Μηδέν	700	700	700	700
1η	500	633	467	733
2η	300	650	667	600
3η	567	700	667	600
4η	500	500	700	250
5η	550	750	1000	450
6η	650	525	400	925
7η	500	350	450	450
8η	800	350	600	700
9η	200	700	400	200



Διάγραμμα 3.23: διακύμανση μέτρου ελαστικότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου.



Όπως φαίνεται διάγραμμα 3.23, το μέτρο ελαστικότητας δεν σημειώνει αισθητές διαφορές μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών περιβάλλοντων εντός των μηνών που διεξήχθησαν οι δειγματοληψίες. Ακόμα και μετά από πέντε μήνες στο μέτρο ελαστικότητας (E), δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά.

Όριο διαρροής

Πίνακας 3.14: μέσοι όροι τιμών του ορίου διαρροής σ_y από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	Άμμος control σ_y (Mpa)	Άμμος έξω σ_y (Mpa)	Ενυδρείο control σ_y (Mpa)	Ενυδρείο έξω σ_y (Mpa)
Μηδέν	19.3	19.3	19.3	19.3
1η	16.0	18.3	16.0	19.3
2η	11.0	19.3	17.7	22.7
3η	18.0	19.0	20.0	18.0
4η	15.5	17.5	17.4	14.5
5η	17.4	19.5	15.0	17.0
6η	18.5	16.0	18.0	107.5
7η	19.2	14.2	16.4	20.0
8η		18.5	17.9	15.8
9η	14.6	14.5	15.5	15.4

Ολκιμότητα

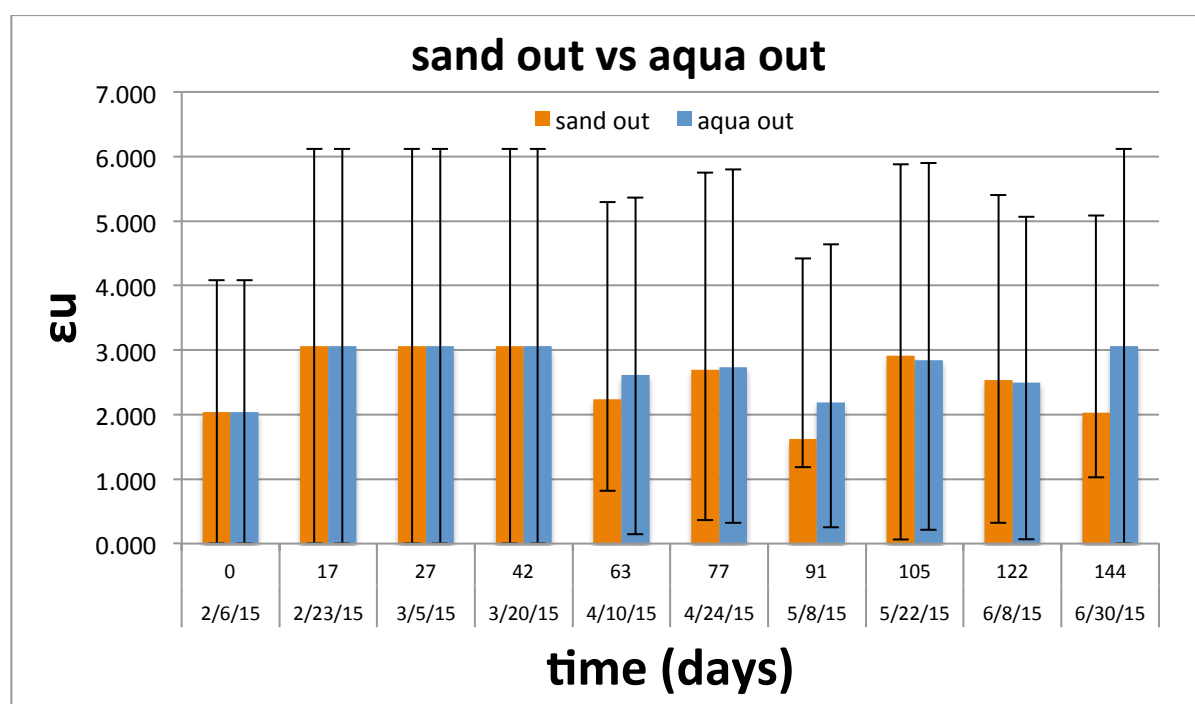
Πίνακας 3.15: μέσοι όροι τιμών της ολκιμότητας από το τεστ εφελκυσμού για της 9 δειγματοληψίες και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα άμμου και νερού.

	άμμος control ευ	άμμος έξω ευ	Ενυδρείο control ευ	Ενυδρείο έξω ευ
Μηδέν	2.040	2.040	2.040	2.040
1η	3.059	3.059	1.974	3.059
2η	3.059	3.059	2.219	3.059
3η	3.059	3.059	2.219	3.059
4η	2.205	2.241	3.045	2.611
5η	2.818	2.695	2.590	2.738
6η	2.807	1.622	2.457	2.191
7η	3.059	2.909	3.059	2.845



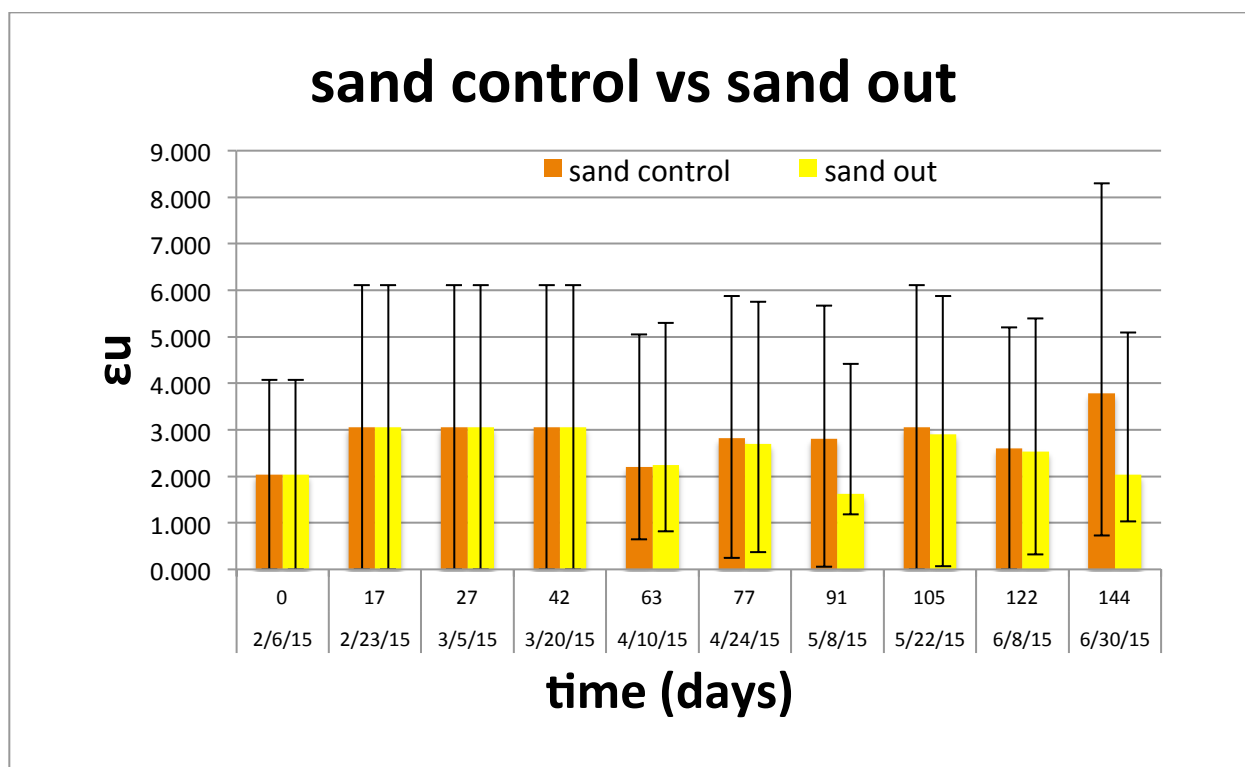
8η	2.600	2.539	2.607	2.500
9η	3.788	2.032	2.558	3.059

Στον πίνακα 3.15, φαίνονται οι τιμές της ολκιμότητας για τη πλαστική σακούλα του LIDL και στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα που ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα της σακούλας και για τις 9 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Στον πίνακα αυτό παρατηρείται διαφορά στην ολκιμότητα του πλαστικού. Διαφορά παρατηρείται στην ολκιμότητα του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην εξωτερική άμμο, σε σχέση με τα υπόλοιπα περιβάλλοντα.



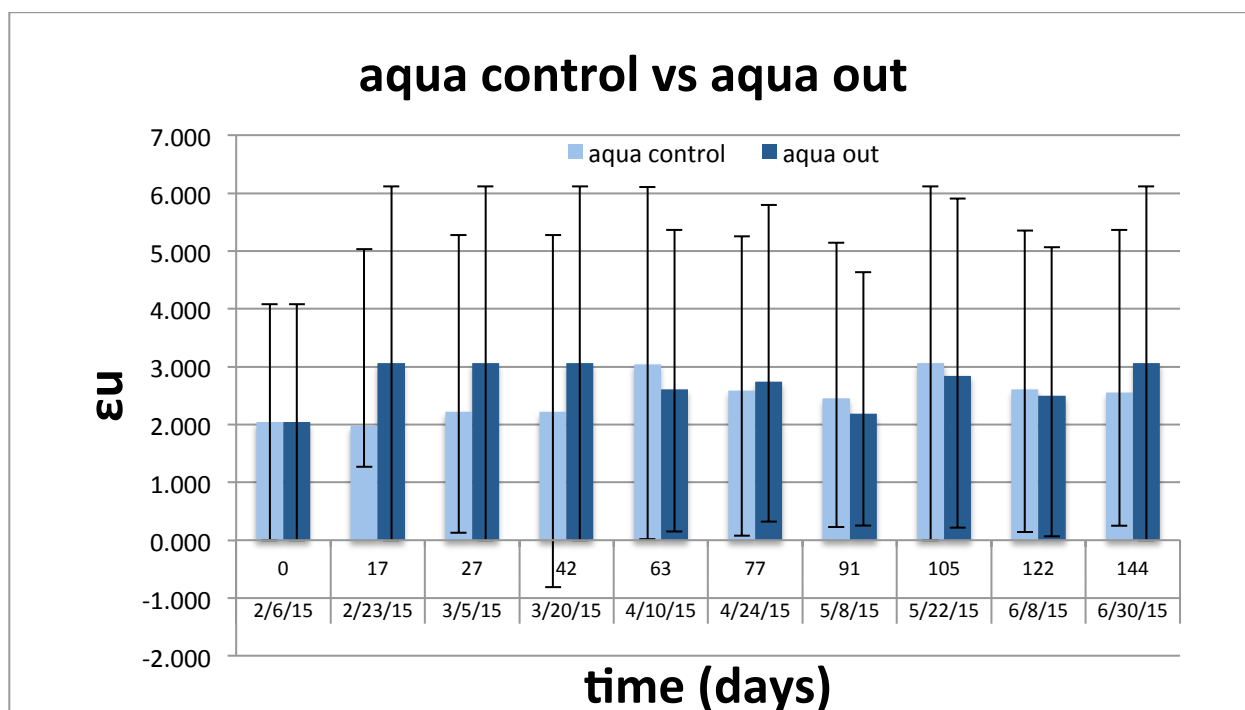
Διάγραμμα 3.24: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο έξω και το ενυδρείο έξω

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται, εμφανής αν και μικρή διαφορά στην ολκιμότητα μεταξύ των δειγμάτων που ήταν εκτεθειμένα στο εξωτερικό ενυδρείο σε σχέση με αυτά που ήταν στην εξωτερική άμμο. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.24, η αντοχή του πολυκαυσιμένου δείγματος στην εξωτερική άμμο είναι μικρότερη σε σχέση με το εκτεθειμένο δείγμα του εξωτερικού ενυδρείου.



Διάγραμμα 3.25: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από την άμμο control και την άμμο έξω

Αντίστοιχα, όπως το διάγραμμα 3.24 έτσι και στο διάγραμμα 3.25, παρατηρείται κάποια διαφορά στην ολκιμότητα του εκτεθειμένου δείγματος στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με αυτό που ήταν στον εσωτερικό χώρο.



Διάγραμμα 3.26: σύγκριση ολκιμότητας των δειγμάτων από το ενυδρείο control και το ενυδρείο



Αντιθέτως, για δείγματα που ήταν μέσα στα ενυδρεία, η διαφορά της ολκιμότητας μεταξύ του εσωτερικού ενυδρείου και του εξωτερικού ενυδρείου, δεν είναι πολύ μεγάλη, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.26.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα του τεστ εφελκυσμού, αρχικά παρατηρούμε ότι το μέτρο ελαστικότητας και για τις πέντε πλαστικές σακούλες που αναλύθηκαν, δεν σημείωσε πολύ μεγάλες διαφορές στους πέντε μήνες που ήταν εκτεθειμένες οι σακούλες. Παρόλο που η διαφορά δεν ήταν έντονη, παρατηρείται μια μικρή μείωση κυρίως στον πέμπτο μήνα στα δείγματα της εξωτερικής άμμου. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 3.7, και στο διάγραμμα 3.15 φαίνεται καλύτερα η μικρή αυτή μείωση του μέτρου ελαστικότητας για την σακούλα του χαλκιαδάκη και τη σακούλα του INKA αντίστοιχα. Για την πλαστική σακούλα του χαλκιαδάκη, το μέτρο ελαστικότητας μειώθηκε περίπου 70% και η πλαστική σακούλα του INKA περίπου 65%. Ενώ ακολουθεί η σακούλα του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου που σημειώνει μείωση γύρω στο 60%, η σακούλα του LIDL με ποσοστό μείωσης 55% και στο τέλος η σακούλα του JUMBO με ποσοστό περίπου 42%. Επίσης, παρατηρούμε ότι το μέτρο ελαστικότητας, παρουσιάζει κάποια μικρή αύξηση στα δείγματα όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.7, 3.11, 3.15, 3.19 και 3.23.

Ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα που μετράται στο τεστ εφελκυσμού, αποτελεί η ολκιμότητα των πλαστικών δειγμάτων. Η ολκιμότητα δηλώνει την τελική ικανότητα επιμήκυνσης των πλαστικών δειγμάτων, συγκριτικά με το πειραματικό περιβάλλον που βρέθηκαν καθώς και το χρόνο έκθεσής τους σε αυτό. Εντυπωσιακή μείωση της επιμήκυνσης αυτής εμφανίζουν τα δείγματα που είναι εκτεθειμένα στην εξωτερική άμμο, κυρίως από τις πλαστικές σακούλες του INKA, του Χαλκιαδάκη και του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου. Στη συνέχεια, ακολούθησε η πλαστική σακούλα του LIDL και τέλος του JUMBO, η οποία αποδείχθηκε και η πιο ανθεκτική. Οι κύριες διαφορές της ολκιμότητας, παρατηρούνται μεταξύ της εξωτερικής και της εσωτερικής άμμου (άμμος control). Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 3.21, 3.17 και 3.9, η διαφορά μεταξύ των δειγμάτων της εξωτερικής άμμου και της εσωτερικής είναι αρκετά μεγάλη, αφού παρατηρείται παράλληλα η φθορά, η ταλαιπωρία καθώς και γήρανση που έχουν υποστεί τα δείγματα από όλες τις εξωτερικές καιρικές συνθήκες στις οποίες έχουν εκτεθεί. Στα παραπάνω διαγράμματα, παρουσιάζονται οι σακούλες του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου, του INKA και του χαλκιαδάκη αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα διαγράμματα, οι σακούλες αυτές έχουν επηρεαστεί και ταλαιπωρηθεί περισσότερο σε αντίθεση με τις σακούλες του LIDL και του JUMBO.

Η έντονη διαφορά της μείωσης της ολκιμότητας, δεν παρουσιάζεται μόνο μεταξύ των δειγμάτων της εξωτερικής και της εσωτερικής άμμου αλλά και μεταξύ της εξωτερικής άμμου και του εξωτερικού ενυδρείου. Πιο συγκεκριμένα όπως παρατηρείται στα διαγράμματα 3.8, 3.16, 3.12 και 3.20, η επιμήκυνση των πλαστικών δειγμάτων που ήταν μέσα στο εξωτερικό ενυδρείο όπως αντίστοιχα και η συνολική αντοχή τους, μειώνονται σε πιο αργό ρυθμό, σε σχέση με αυτά που ήταν εκτεθειμένα στην άμμο. Μέσα σε πέντε μήνες τα πλαστικά δείγματα που ήταν εκτεθειμένα στην άμμο εμφάνισαν ένα ποσοστό μείωσης της επιμήκυνσης περίπου 90%, ενώ τα δείγματα του ενυδρείου εμφάνισαν μείωση περίπου 50%.



Αποτελέσματα μοριακού βάρους

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αποδόμηση και η συνολική υποβάθμιση που υφίσταντο τα πλαστικά χαρακτηρίζονται από μια χημική αλλαγή, που μειώνει το μοριακό τους βάρος. Στα γηρασμένα και ταλαιπωρημένα εκτεθειμένα πλαστικά εμφανής γίνεται η αποδυνάμωση του υλικού, όπως αποδεικνύεται με την αλλαγή στο μοριακό βάρος. Ο υπολογισμός αυτός, έγκειται σε μια προσεγγιστική μέθοδο, κατά την οποία απαιτείται η μέτρηση του ιξώδους του τμήματος του πλαστικού δείγματος που μελετάται. Η ποσότητα τμήματος που περνάει από το ZWICK αυτή πραγματοποιείται στο ZWICK στους 190°C μετριέται (σε γραμμάρια). Η μέτρηση πραγματοποιείται κάθε 10 λεπτά για τρεις με πέντε φορές με σκοπό να υπολογιστεί ο μέσος όρος της ποσότητας. Η αύξηση της μάζας που πέρναει σε 10 λεπτά από το όργανο σημαίνει μείωση του ιξώδους. Καθώς το ιξώδες εξαρτάται από το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, η αύξηση της μάζας δείχνει τη μείωση του μοριακού βάρους του δείγματος. Η μείωση του μοριακού βάρους οφείλεται κυρίως στη διάσπαση της αλυσίδας από την ηλιακή ακτινοβολία (UV). Η μάζα αυτή φαίνεται να αυξάνεται όσο χρονικά περισσότερο εκτίθεται το πλαστικό υλικό στις εξωτερικές συνθήκες, αφού υπάρχει διάσπαση της αλυσίδας του πολυμερούς με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν ελεύθερες ρίζες. Σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση του μοριακού βάρους παίζουν και οι πλαστικοποιητές, οι οποίοι μειώνονται όσο τα πλαστικά δείγματα παραμένουν στο εξωτερικό περιβάλλον, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση του μοριακού βάρους. Επομένως, όσο περνάει ο χρόνος και όσο μεγαλύτερη έκθεση έχουν τα δείγματα στο εξωτερικό περιβάλλον, περιμένουμε μείωση του μοριακού βάρους των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα για την τελική τιμή του μοριακού βάρους υπολογίστηκαν με βάση την τελική απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης:

$$MB = \left(\frac{MB0}{MBi} \right)^{\frac{1}{3.4}}$$

Οι δειγματοληψίες των δειγμάτων για τη μέτρηση του μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκαν τις παρακάτω ημερομηνίες:

Πίνακας 3.16: ημερομηνίες δειγματοληψιών για το μοριακό βάρος.

Ημερομηνίες δειγματοληψιών για το MB
20/2/15
20/3/15
10/4/15
5/6/15
5/7/15



Πλαστική σακούλα Χαλκιαδάκης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πλαστικής σακούλα του Χαλκιαδάκη. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της ποσότητας που μετρήθηκαν για το αρχικό δείγμα, οι τιμές της ποσότητας των τεσσάρων δειγματοληψιών αντίστοιχα καθώς και οι τελικές τιμές για την προσεγγιστική τιμή του μοριακού βάρους.

Πίνακας 3.17: τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του χαλκιαδάκη.

Μέτρηση	Zero (g)
1η	0.103
2η	0.101
3η	0.098
Μέσος όρος (MB0)	0.101

Πίνακας 3.18: τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του χαλκιαδάκη.

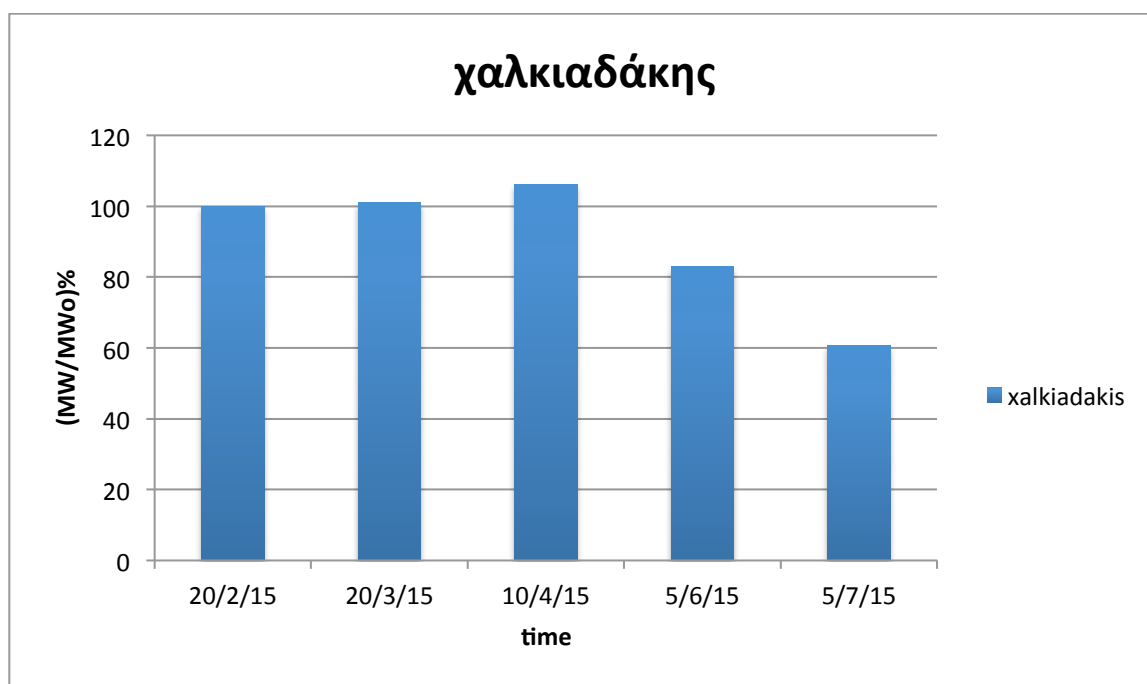
Μέτρηση	20/3/15 i=1	10/4/15 i=2	5/6/15 i=3	5/7/15 i=4
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
1η	0.121	0.071	0.254	0.449
2η	0.101	0.078	0.160	0.515
3η	0.091	0.083	0.175	0.580
4η	0.087	0.092	0.179	0.651
5η	0.088	0.088	0.185	-
Μέσος όρος (MBi)	0.098	0.082	0.191	0.549



Πίνακας 3.19: τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες

Ημερομηνίες	Δειγματοληψία(i)	$(MBO/MBi)^{(1/3.4)}$	$[(MBO/MBi)^{(1/3.4)}] * 100$
20/2/15	zero	1.000	100.000
20/3/15	one	1.009	100.914
10/4/15	two	1.061	106.066
5/6/15	three	0.829	82.882
5/7/15	four	0.607	60.728

Από τον πίνακα 3.19 παρατηρούμε, ότι το μοριακό βάρος του της πλαστικής σακούλας του χαλκιαδάκη μειώνεται ιδιαίτερα μετά τον τρίτο μήνα.



Διάγραμμα 3.27: οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 3.27, παρουσιάζεται πιο αναλυτικά και γραφικά η μείωση του μοριακού βάρους με το χρόνο. Ιδιαίτερη διαφορά έχει το μοριακό βάρος μεταξύ του αρχικού και του δείγματος που ήταν εκτεθειμένο έξω τέσσερις μήνες. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι στην πλαστική σακούλα του χαλκιαδάκη, το μοριακό βάρος έχει μειωθεί ιδιαίτερα, γεγονός που επαληθεύει την διάσπαση της αλυσίδας του πολυμερούς. Η αύξηση που παρουσιάζεται στην δεύτερο μήνα οφείλεται κυρίως σε πειραματικά σφάλματα.



Πλαστική σακούλα LIDL

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πλαστικής σακούλα του LIDL. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της ποσότητας που μετρήθηκαν για το αρχικό δείγμα, οι τιμές της ποσότητας των τεσσάρων δειγματοληψιών αντίστοιχα καθώς και οι τελικές τιμές για την προσεγγιστική τιμή του μοριακού βάρους.

Πίνακας 3.20: τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του LIDL.

Μέτρηση	Zero(g)
1η	0.825
2η	0.864
3η	0.819
4η	0.767
Μέσος όρος (MB0)	0.819

Πίνακας 3.21: τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του LIDL.

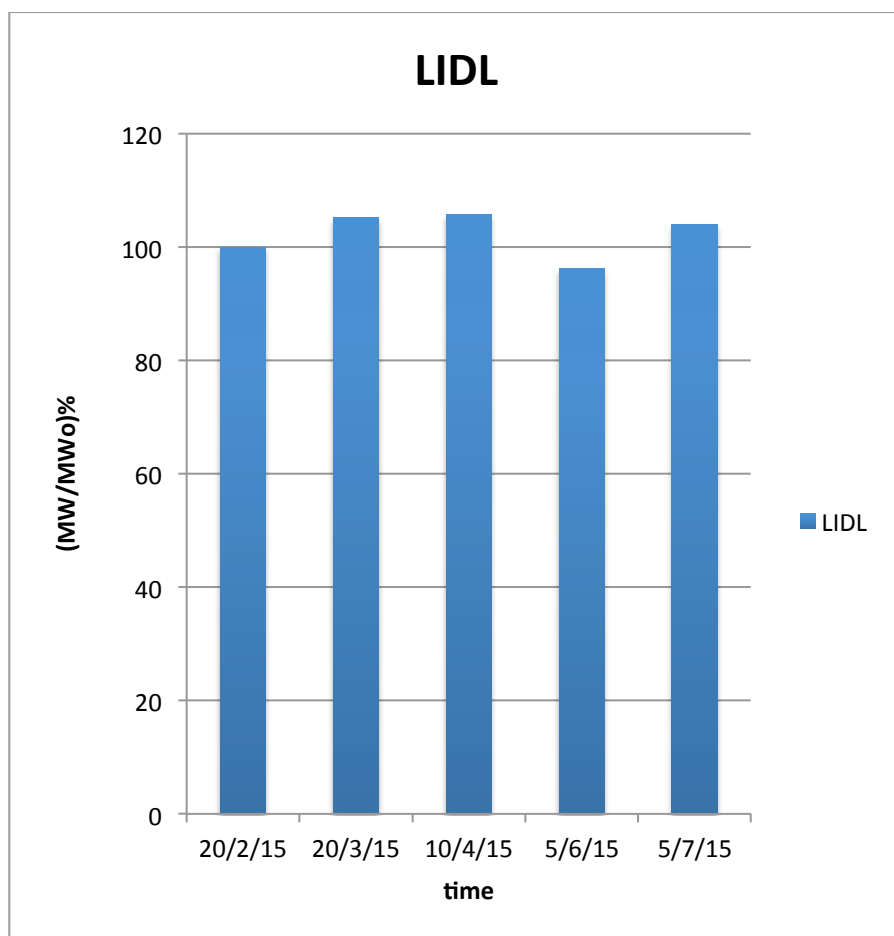
Μέτρηση	20/3/15 i=1	10/4/15 i=2	5/6/15 i=3	5/7/15 i=4
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
1η	0.844	0.945	1.075	0.684
2η	0.844	0.689	0.961	0.763
3η	0.596	0.609	0.809	0.688
4η	0.591	0.564	0.887	0.731
5η	0.568	0.612	0.940	-
Μέσος όρος (MBi)	0.689	0.646	0.934	0.717

Πίνακας 3.22: τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες

Ημερομηνίες	Δειγματοληψία(i)	$(MB0/MBi)^{(1/3.4)}$	$[(MB0/MBi)^{(1/3.4)}]*100$
20/2/15	zero	1.000	100.000
20/3/15	one	1.052	105.224
10/4/15	two	1.057	105.728
5/6/15	three	0.962	96.188
5/7/15	four	1.040	104.002



Από τον πίνακα 3.22 παρατηρούμε, ότι το μοριακό βάρος του της πλαστικής σακούλας του LIDL έχει μια μικρή μείωση στον τρίτο μήνα αλλά παρατηρείται και μια μικρή αύξηση, στην τελευταία δειγματοληψία. Το φαινόμενο αυτό επαληθεύει το γεγονός ότι στη πλαστική σακούλα του LIDL δεν είχε ιδιαίτερη επιρροή η ηλιακή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 3.28: οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 3.28, παρουσιάζεται πιο αναλυτικά η αλλαγή του μοριακού βάρους της πλαστικής σακούλας LIDL με το χρόνο. Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη αλλαγή του μοριακού βάρους. Η μικρή αυξομείωση που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.28, πιο πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα, παρά να δηλώνει χημική αλλαγή στο δείγμα. Επομένως, η πλαστική σακούλα του LIDL, δεν έχει υποστεί κάποια ιδιαίτερη φθορά και γήρανση από τις εξωτερικές συνθήκες.



Πλαστική σακούλα INKA

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πλαστικής σακούλα του INKA. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της ποσότητας που μετρήθηκαν για το αρχικό δείγμα, οι τιμές της ποσότητας των τεσσάρων δειγματοληψιών αντίστοιχα καθώς και οι τελικές τιμές για την προσεγγιστική τιμή του μοριακού βάρους.

Πίνακας 3.23: τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του INKA.

Μέτρηση	Zero(g)
1η	0.470
2η	0.467
3η	0.472
Μέσος όρος (MB0)	0.470

Πίνακας 3.24: τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του INKA.

Μέτρηση	20/3/15 i=1	10/4/15 i=2	5/6/15 i=3	5/7/15 i=4
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
1η	0.377	0.324	0.47	0.123
2η	0.366	0.336	0.549	0.136
3η	0.359	0.329	0.554	0.131
4η	0.365	0.280	0.568	-
5η	0.366	0.290	0.619	-
Μέσος όρος (MBi)	0.367	0.314	0.552	0.130

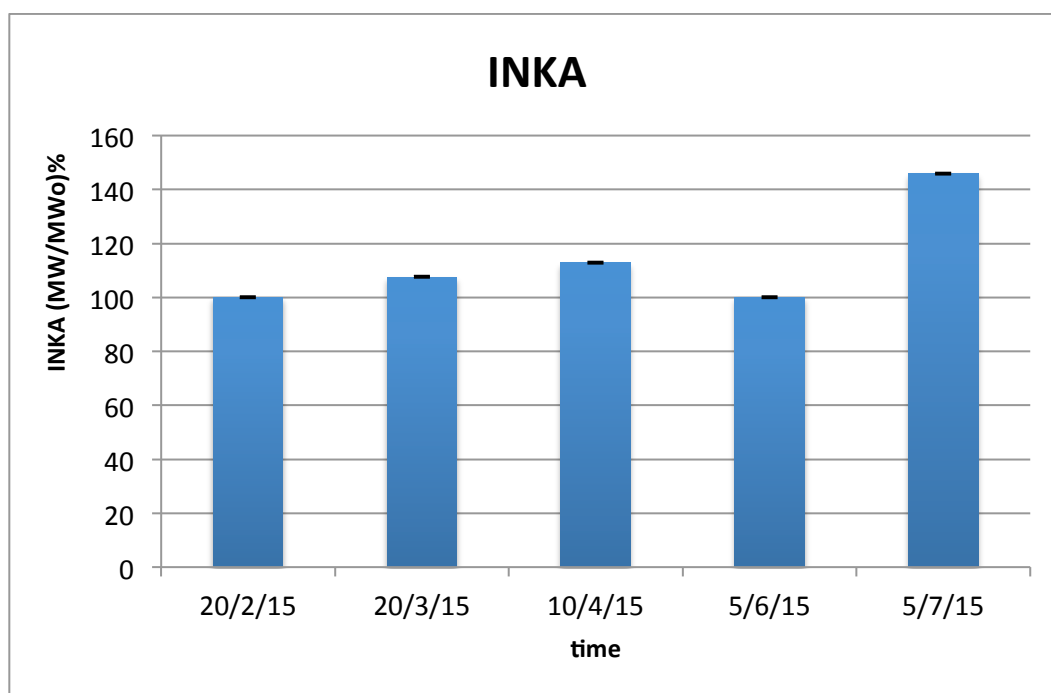
Πίνακας 3.25: τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες

Ημερομηνίες	Δειγματοληψία(i)	$(MB0/MBi)^{(1/3.4)}$	$[(MB0/MBi)^{(1/3.4)}]*100$
20/2/15	zero	1.000	100.000
20/3/15	one	1.076	107.600
10/4/15	two	1.128	112.800
5/6/15	three	0.954	95.400



Στον πίνακα 3.25, παρατηρούμε ότι υπάρχει μια αύξηση της μάζας που πλαστικού που μελετάμε, ιδιαίτερα μέχρι την τρίτη δειγματοληψία. Αυτό που βλέπουμε όμως στην τέταρτη δειγματοληψία είναι μια μικρή μείωση της μάζας. Με τα αποτελέσματα αυτά, μπορούμε να πούμε ότι η πλαστική σακούλα, έχει υποστεί σίγουρα κάποια χημική αλλαγή.

Επιπλέον, διαπιστώνουμε, ότι το μοριακό βάρος του της πλαστικής σακούλας του INKA αυξάνεται τόσο, όσο περισσότερο καιρό είναι εκτεθειμένο στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες.



Διάγραμμα 3.29: οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 3.29, παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι τιμές του μοριακού βάρους με το χρόνο. Αυτό που φαίνεται στο διάγραμμα είναι ότι το μοριακό βάρος παρουσιάζει μια σημαντική μείωση στον τρίτο μήνα ενώ στον τέταρτο μήνα αυξάνεται απότομα. Η μείωση του τρίτου μήνα δηλώνει τη διάσπαση του πολυμερούς από την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ η αύξηση του τέταρτου μήνα μπορεί να οφείλεται είτε σε πειραματικό σφάλμα, είτε σε πιθανό πολυμερισμό, από τις ελεύθερες ρίζες που είχαν δημιουργηθεί.

Πιο πιθανό να μην αλλάζει γιατί έχει σταθεροποιητές(αντί-UV).



Πλαστική σακούλα JUMBO

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πλαστικής σακούλα του JUMBO. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της ποσότητας που μετρήθηκαν για το αρχικό δείγμα, οι τιμές της ποσότητας των τεσσάρων δειγματοληψιών αντίστοιχα καθώς και οι τελικές τιμές για την προσεγγιστική τιμή του μοριακού βάρους.

Πίνακας 3.26: τιμές μετρήσεων για το δείγμα μηδέν της πλαστικής σακούλας του jumbo.

Μέτρηση	Zero(g)
1η	0.090
2η	0.094
3η	0.095
Μέσος όρος (MB0)	0.093

Πίνακας 3.27: τιμές μετρήσεων των υπόλοιπων τεσσάρων δειγματοληψιών για το δείγμα της πλαστικής σακούλας του jumbo.

Μέτρηση	20/3/15 i=1	10/4/15 i=2	5/6/15 i=3	5/7/15 i=4
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
1η	0.105	0.112	0.151	0.083
2η	0.100	0.105	0.108	0.074
3η	0.098	0.108	0.105	0.074
4η	0.098		0.113	0.072
5η	0.113		0.111	0.076
Μέσος όρος (MBi)	0.103	0.108	0.118	0.083

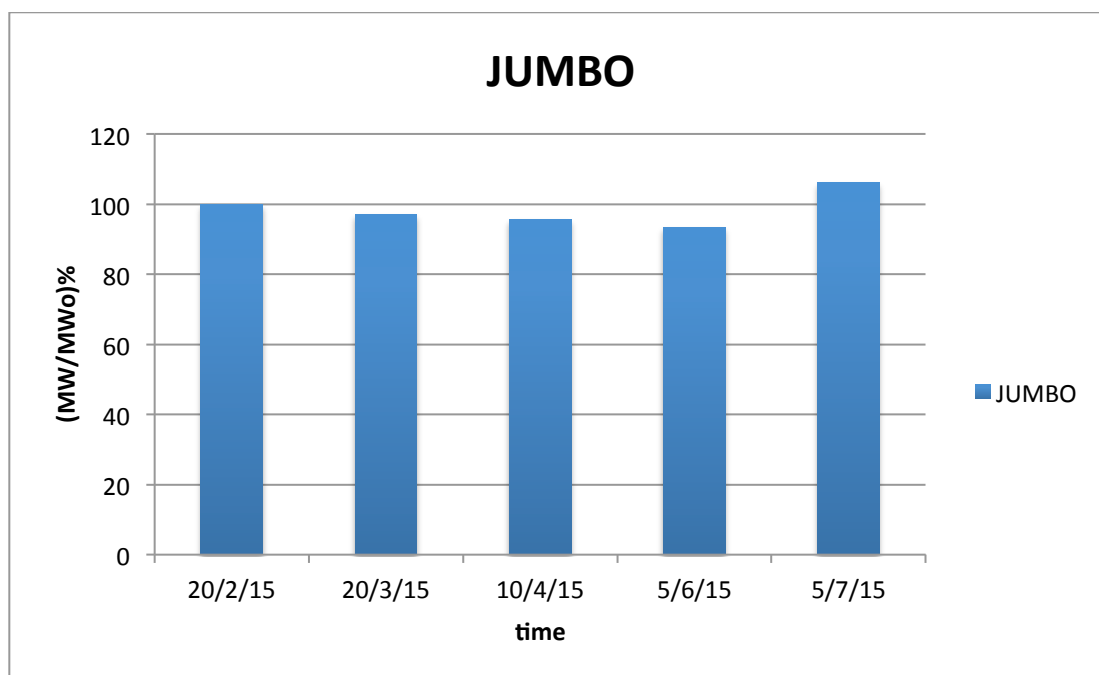
Στον παραπάνω πίνακα 3.27, παρατηρούμε ότι υπάρχει μια πολύ μικρή αύξηση της μάζας που πλαστικού που μελετάμε. Με αυτό το γεγονός, μπορούμε να πούμε ότι η πλαστική σακούλα του jumbo, δεν έχει υποστεί σημαντική χημική αλλαγή ακόμα και μετά από πέντε μήνες. Θα μπορούσαμε να την χαρακτηρίσουμε αρκετά ανθεκτική.



Πίνακας 3.28: τελικές τιμές και ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους για τις τέσσερις δειγματοληψίες

Ημερομηνίες	Δειγματοληψία(i)	$(MBO/MBi)^{(1/3.4)}$	$[(MBO/MBi)^{(1/3.4)}] * 100$
20/2/15	zero	1.000	100.000
20/3/15	one	0.971	97.096
10/4/15	two	0.956	95.611
5/6/15	three	0.933	93.330
5/7/15	four	1.062	106.220

Από τον πίνακα 3.28, παρατηρούμε, ότι το μοριακό βάρος του της πλαστικής σακούλας του jumbo δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλες διαφορές. Αυτό που παρατηρούμε βέβαια είναι η μικρή αύξηση του μοριακού βάρους στην τελευταία δειγματοληψία, που δηλώνει κάποια μικρή χημική αλλαγή της πλαστικής σακούλας.



Διάγραμμα 3.30: οι ποσοστιαίες τιμές του μοριακού βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 3.30, παρουσιάζεται πιο αναλυτικά η αλλαγή του μοριακού βάρους της πλαστικής σακούλας του JUMBO με το χρόνο. Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη αλλαγή του μοριακού βάρους. Η μικρή αυξομείωση που παρουσιάζεται στο παραπάνω διάγραμμα πιο πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα, παρά να δηλώνει χημική αλλαγή στο δείγμα. Επομένως, η πλαστική σακούλα του JUMBO, δεν



έχει υποστεί κάποια ιδιαίτερη φθορά και γήρανση από τις εξωτερικές συνθήκες, και ιδιαίτερα από την ηλιακή ακτινοβολία.

Σημείωση:

Για την πλαστική σακούλα του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου, δεν ήταν εφικτή η χρήση του τεστ για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους. Για αυτό δεν πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη ανάλυση.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι όσο περισσότερο εκτεθούν τα πλαστικά δείγματα στην ηλιακή ακτινοβολία, τόσο περισσότερο μειώνεται το μοριακό βάρος λόγω της διάσπασης της αλυσίδας του πολυμερούς. Επιπλέον, γνωρίζουμε ότι η θερμότητα επηρεάζει τα πλαστικά δείγματα στον αέρα, αφού δημιουργείται θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση, φαινόμενο που επηρεάζει παραπάνω το δείγμα στην ανάλυση του. Βέβαια, όπως παρατηρείται στα διαγράμματα 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, υπάρχει έντονο το στοιχείο του πειραματικού σφάλματος. Το πειραματικό αυτό σφάλμα μπορεί να οφείλεται είτε σε κάποια μικρή απόκλιση της θερμοκρασίας από τους 190⁰C, κατά την διαδικασία του πειράματος, είτε στον όχι καλό καθαρισμό της συσκευής (zwick) κατά την αλλαγή του δείγματος, με συνέπεια να παραμένουν υπολείμματα άλλων δειγμάτων μέσα στη συσκευή, είτε στην ύπαρξη κολλημένης άμμου πάνω στα δείγματα που αναλύθηκαν ώστε να επηρεάζει τις τιμές των αποτελεσμάτων καθώς και την πιθανή περίπτωση εγκλωβισμένου αέρα πάνω στο πλαστικό δείγμα, αφού δεν ήταν σε μορφή pellet αλλά σε πλαστικές λωρίδες. Πιθανόν λοιπόν είναι, να επηρεάζουν όλα τα παραπάνω πειραματικά σφάλματα τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

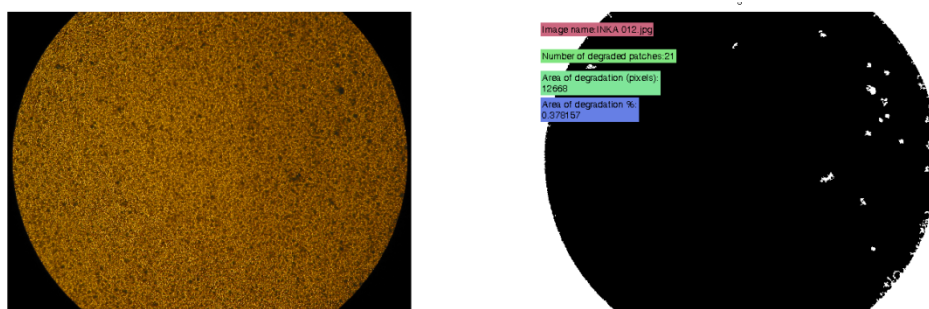
Επιπλέον, από τα παραπάνω αποτελέσματα, κυρίως από τα διαγράμματα 3.27 και 3.29 παρατηρούμε ότι η πλαστική σακούλα του Χαλκιαδάκη και του INKA αντίστοιχα είναι πιο ευαίσθητες, αλλοιώνονται και φθείρονται γρηγορότερα στις εξωτερικές συνθήκες και συνεπώς πραγματοποιείται πιο γρήγορα διάσπαση της αλυσίδας του πολυμερούς, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μοριακό βάρος. Σε αντίθεση με τις πλαστικές σακούλες του LIDL και του JUMBO, οποίες δεν έχουν επηρεαστεί τόσο από τις εξωτερικές συνθήκες και κυρίως από την ηλιακή ακτινοβολία, όπως παρουσιάζεται στα διαγράμματα 3.28 και 3.30 με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζεται έντονη διαφορά στα αποτελέσματα του μοριακού βάρους.

Είναι πιθανό οι σακούλες LIDL και JUMBO να περιέχουν προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία (UV) για να αντέχουν σε μακροχρόνια χρήση. Οι σακούλες του supermarket δεν έχουν γιατί υποτίθεται ότι έχουν μικρό χρόνο ζωής και μετά αποσυντίθενται.

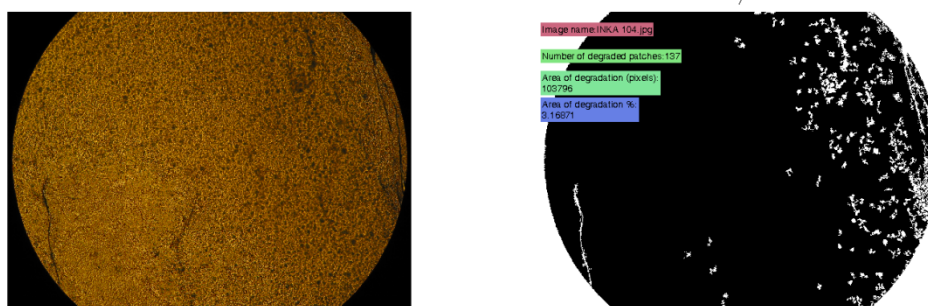
Από τα παραπάνω πειράματα φαίνεται ότι η «βιοαποικοδομησιμότητα» των τελευταίων επιβεβαιώνεται τουλάχιστον όταν οι σακούλες εκτίθενται στον ήλιο.

Αποτελέσματα Μικροσκοπικής Παρατήρησης Microscope images με επεξεργασία εικόνας (processed image) :

1^η ανάλυση δείγματος: μικροσκοπικής παρατήρησης-επεξεργασία εικόνας



Φωτογραφία 3.1: Αρχικό δείγμα, όπου παρουσιάζεται απλή εικόνα από μικροσκόπιο vs επεξεργασμένη εικόνα



Φωτογραφία 3.2: γηρασμένο δείγμα των πέντε μηνών, όπου παρουσιάζεται απλή εικόνα από μικροσκόπιο vs επεξεργασμένη εικόνα

Πίνακας 3.29: Γηρασμένο δείγμα vs αρχικό δείγμα:

Σύγκριση δειγμάτων	Αρχικό	Γηρασμένο
Επιφάνεια υποβάθμισης	12668	103796
% της υποβάθμισης	0.38	3.17
Αριθμός υποβιβασμένων κομματιών	21	137

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι το δείγμα στη φωτογραφία 3.1 σε αντίθεση με το δείγμα της φωτογραφίας 3.2, βρίσκεται σε καλύτερη κατάσταση. Στο γηρασμένο δείγμα των πέντε μηνών της φωτογραφίας 3.2, παρατηρείται έντονη καταπόνηση και φθορά στην επιφάνεια του πλαστικού δείγματος. Παρατηρούμε ότι η υποβάθμιση της επιφάνειας, ο αριθμός υποβαθμισμένων κομματιών καθώς και το ποσοστό υποβάθμισης που εμφανίζεται στο γηρασμένο δείγμα είναι αρκετά πιο μεγαλύτερα σε σύγκριση με το αρχικό, το οποίο δεν έχει εκτεθεί στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αλλοίωση της επιφάνειας του πλαστικού γίνεται



έντονα εμφανής από τις παραπάνω φωτογραφίες, αφού η φθορά της επιφάνειας στην επεξεργασμένη εικόνα παρουσιάζεται με την ύπαρξη περισσότερων άσπρων στιγμάτων. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι τα δείγματα όσο περισσότερο εκτίθενται στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες και κυρίως στην ηλιακή ακτινοβολία, εμφανίζουν μεγαλύτερη φθορά και γήρανση στην επιφάνειά τους, έχοντας ως αποτέλεσμα να χάνουν την αντοχή και την ελαστικότητα τους και εν τέλει να θρυμματίζονται.

Αποτελέσματα Συσκευής Θρυμματισμού

2^η ανάλυση δείγματος: Striped samples



Φωτογραφία 3.3: Τοποθετημένα παράλληλα, τα τρία πρώτα δείγματα από την 9^η δειγματοληψία μαζί με το αρχικό της πλαστικής σακούλας INKA.



Φωτογραφία 3.4: Τοποθετημένα παράλληλα τα δείγματα της 9^{ης} δειγματοληψίας μαζί με την συνολική περιοχή σε pixels , η % μείωση στα ελλειπή κομμάτια των δειγμάτων σε σχέση με το αρχικό ολόκληρο, ύστερα από επεξεργασία εικόνας(processed image).

Πίνακας 3.30: Συνολική επιφάνεια και ποσοστιαία μείωση των πλαστικών δειγμάτων της 9^{ης} δειγματοληψίας.

Εικόνα	συνολική επιφάνεια	μείωση %
1	350117	0
2	319724	8.6808
3	271928	22.3322
4	327649	6.4173

Στην παραπάνω φωτογραφία 3.4 παρατηρούμε την συνολική περιοχή σε pixel και το ποσοστό μείωσης της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε κάθε δείγμα ξεχωριστά σε σχέση με το αρχικό (εικόνα 1). Όπως παρουσιάζεται και στην φωτογραφία 3.4, και πιο συγκεκριμένα στις εικόνες 2,3 και 4, το ποσοστό μείωσης της επιφάνειας είναι εμφανές, αφού τονίζει την φθορά και την γήρανση των πλαστικών δειγμάτων του 5^{ου} μήνα. Πιο αναλυτικά, η μείωση της επιφάνειας των εκτεθειμένων δειγμάτων κυμαίνεται στα 78189 pixels με ποσοστό μείωσης 22,3 % για το δείγμα της εικόνας 3, στα 30393 pixels με ποσοστό μείωσης 8,68% για το δείγμα της εικόνας 2 και στα 22468 pixels με ποσοστό μείωσης 6,41% για το δείγμα της εικόνας 4. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την γήρανση των πλαστικών δειγμάτων, την καταπόνηση και την ταλαιπωρία που έχουν υποστεί από τις εξωτερικές συνθήκες και κυρίως από την ηλιακή ακτινοβολία.



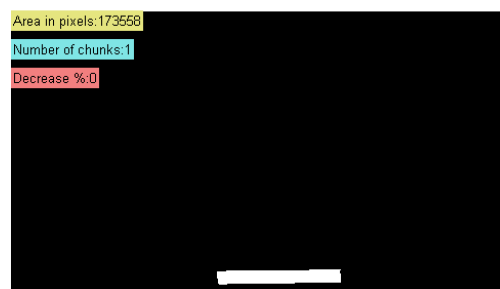
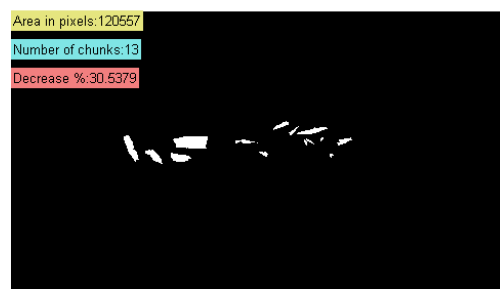
Τα παραπάνω δείγματα μπήκαν ξεχωριστά το κάθε ένα σε δοχείο με άμμο και ύστερα στην συσκευή θρυμματισμού. Μετά από 24 ώρες σταθερής ταχύτητας και θερμοκρασίας, παρατηρήθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

3^η ανάλυση δείγματος: Chunked samples



Φωτογραφία 3.5: Τοποθετημένα παράλληλα τα δείγματα της 9^{ης} δειγματοληψίας μαζί, μετά από 24 ώρες στην συσκευή θρυμματισμού

Initial image



Φωτογραφία 3.6: Επεξεργασμένη εικόνα δειγμάτων πλαστικής σακούλας INKA μαζί με την συνολική περιοχή σε pixel, την % μείωση και τον αριθμό των θρυμματισμένων κομματιών μεγαλύτερα από 5mm, σε σχέση με το αρχικό, μετά από 24 ώρες στη συσκευή θρυμματισμού.

Πίνακας 3.31: Συνολική επιφάνεια και ποσοστιαία μείωση των πλαστικών δειγμάτων της 9^{ης} δειγματοληψίας μετά τη συσκευή θρυμματισμού

Εικόνα	συνολική επιφάνεια	μείωση %	αριθμός κομματιών
1	138271	20.3315	10
2	120557	30.5379	13
3	140375	19.1193	9
4	173558	0	1



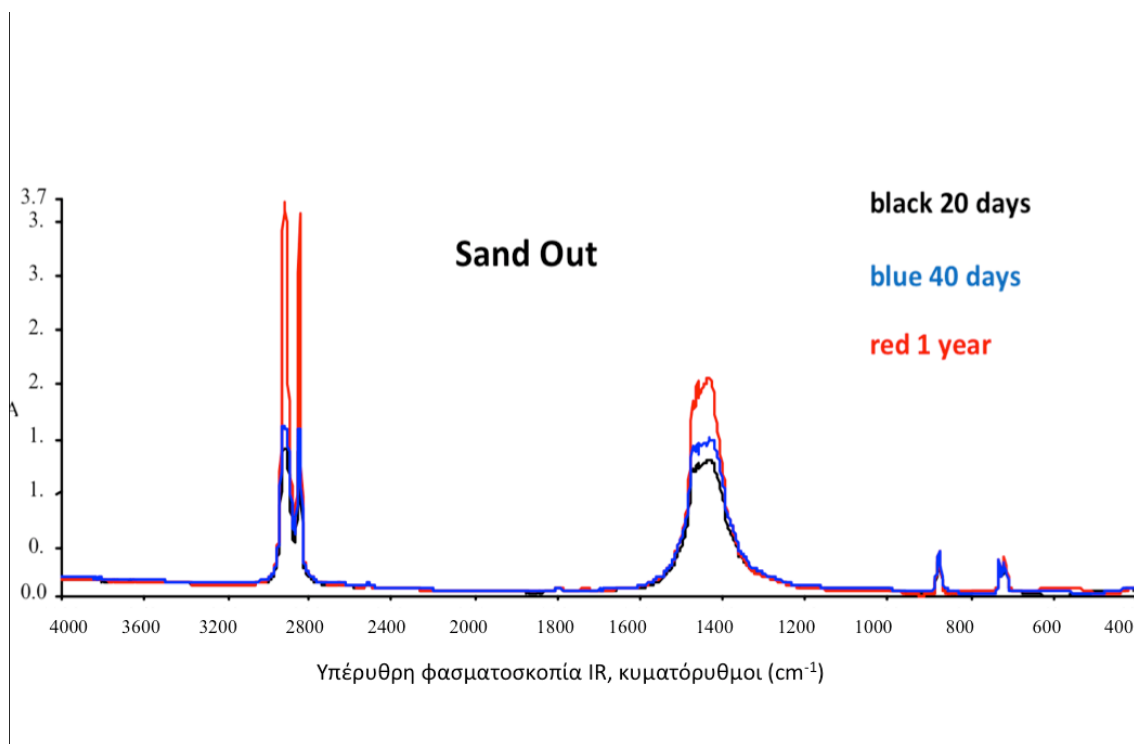
Στις παραπάνω τρεις πρώτες εικόνες της φωτογραφίας 3.6, παρατηρούμε τον θρυμματισμό των γηρασμένων πλαστικών δειγμάτων, ύστερα από 24 ώρες στην συσκευή θρυμματισμού, σε αντίθεση με την τέταρτη εικόνα, στην οποία εμφανίζεται το αρχικό δείγμα, το οποίο δεν παρουσίασε θρυμματισμό παρά μόνο μία μικρή καταπόνηση. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε στην 2^η εικόνα του πλαστικού δείγματος, ότι το ποσοστό αλλοίωσης φτάνει μέχρι και το 30.5 % σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Το συγκεκριμένο αυτό δείγμα θρυμματίστηκε σε 13 συνολικά κομμάτια, μεγαλύτερα των 5 χιλιοστών, γεγονός που δηλώνει την μεγάλη ευαισθησία του γηρασμένου πλαστικού. Τα αμέσως επόμενα ποσοστά υποβάθμισης βρίσκονται στο 20.3% και στο 19.1% του αρχικού δείγματος, με 10 και 9 θρυμματισμένα κομμάτια αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την ευαισθησία που παρουσιάζουν τα γηρασμένα πλαστικά δείγματα στην τριβή της άμμου και στην πίεση που δέχονται από αυτή. Η ευαισθησία αυτή επαληθεύεται λόγω του ότι τα δείγματα χάνουν την αντοχή τους και γίνονται ψαθυρά με αποτέλεσμα να θρυμματίζονται ευκολότερα. Αντιθέτως, φανερό είναι ότι το αρχικό δείγμα δεν έχει χάσει τις ιδιότητές και την αντοχή του, αφού δεν υπόκειται σε θρυμματισμό.

Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί η μείωση που σημειώνεται στην συνολική επιφάνεια των δειγμάτων ύστερα από 24 ώρες στην συσκευή θρυμματισμού. Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε ότι η μέγιστη μείωση της επιφάνειας ενός γηρασμένου δείγματος φτάνει στα 120557 pixel σε σχέση με το αρχικό δείγμα που παρουσιάζει συνολική επιφάνεια 173558 pixel. Στη συνέχεια ακολουθούν τα δείγματα με συνολική επιφάνεια 138271 pixel και 140375 pixel, σε σχέση με το αρχικό. Το υπόλοιπο μέρος που λείπει από την επιφάνεια του πλαστικού δείγματος, συμπληρώνεται από μικροπλαστικά, δηλαδή θρυμματισμένα κομμάτια, μεγέθους μικρότερου των 5 χιλιοστών. Τα κομμάτια αυτά είναι εξαιρετικού μικρού μεγέθους, δύσκολα ορατά με γυμνό μάτι, τα οποία παρέμειναν στο καπάκι του δοχείου (φωτογραφία 2.31) καθώς και σκορπισμένα στην άμμο. Πιο αναλυτικά, τα υπόλοιπα 53001 pixel για το δείγμα της εικόνας 2, τα 35287 pixel για το δείγμα της εικόνας 1 και τα 33187 pixel για το δείγμα της εικόνας 3, αποτελούν το υπόλοιπο μέρος της επιφάνειας που έχει χαθεί αντίστοιχα. Το υπόλοιπο αυτό χαμένο μέρος αποτελείται από: 1) Τα θρυμματισμένα υπολειπόμενα κομμάτια εξαιρετικού μικρού μεγέθους που παρέμειναν μέσα στην άμμο, μετά την συσκευή θρυμματισμού και 2) Την φθορά και την αλλοίωση των δειγμάτων που ήδη προϋπήρχαν στα δείγματα, πριν τοποθετηθούν στην συσκευή θρυμματισμού (π.χ. χαμένες άκρες). Η φθορά αυτή, γίνεται έντονα εμφανής στην φωτογραφία 3.4, στην οποία αντιστοιχούν τα γηρασμένα δείγματα της πλαστικής σακούλας του INKA στον 5^ο μήνα.

Αποτελέσματα FT-IR

Οι χαρακτηριστικές κορυφές για το πολυαιθυλένιο βρίσκονται στα 2923, 2849, 1471, 719 cm^{-1} .

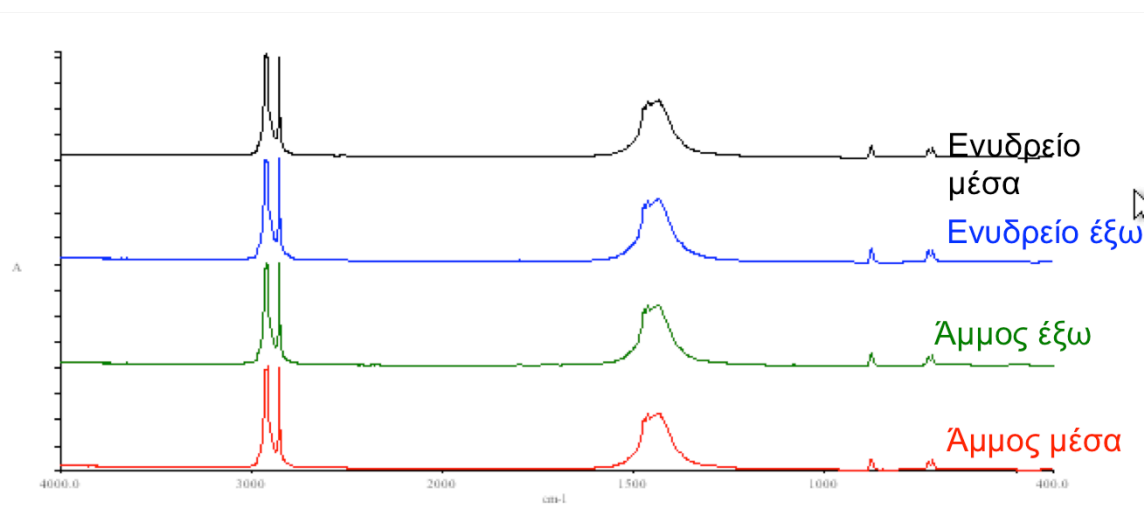
Η οξείδωση της επιφάνειας των υλικών παρουσιάζεται κυρίως στην κορυφή των 1471 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στα υδροξείλια.



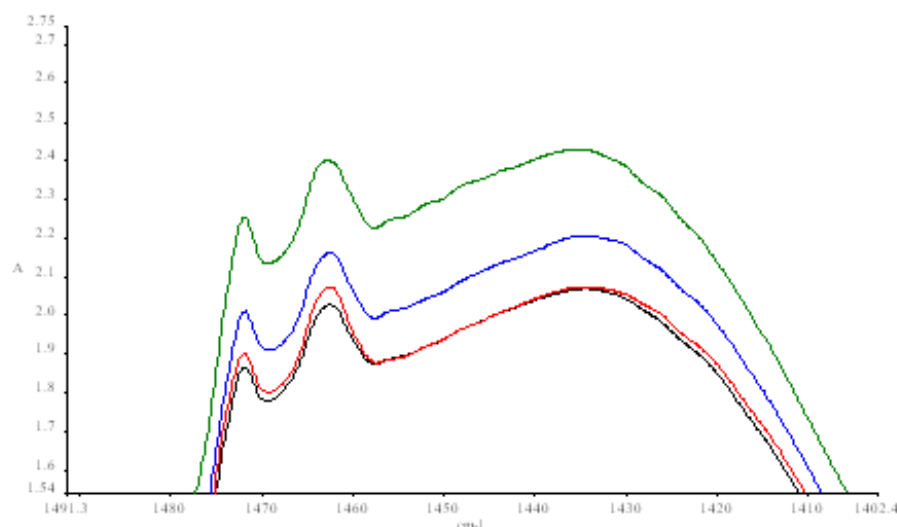
Διάγραμμα 3.31: Γραφική απεικόνιση της χημικής μεταβολής με το χρόνο, παρουσιάζοντας την οξείδωση της επιφάνειας της πλαστικής σακούλας του INKA.

Από το παραπάνω διάγραμμα 3.31 παρατηρούμε την οξείδωση της επιφάνειας που για την πλαστική σακούλα του INKA. Η οξείδωση της επιφάνειας του δείγματος παρατηρείται κυρίως με την αιχμή της κορυφής στα 1471 cm^{-1} . Πιο αναλυτικά, στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται γραφικά η χημική ανάλυση της σακούλας του INKA στις 20 μέρες, στις 40 μέρες και στις 365 μέρες. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η οξείδωση της επιφάνειας αυξάνεται όσο περισσότερο εκτίθεται το δείγμα στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες αφού δέχεται και περισσότερη ηλιακή ακτινοβολία.

Η χημική αυτή αλλαγή των δειγμάτων και ιδιαίτερα η οξείδωση της επιφάνειας παρατηρήθηκε εντονότερα στην πλαστική σακούλα του INKA, η οποία αποδείχθηκε πιο επιρρεπής στην ηλιακή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 3.32: Γραφική απεικόνιση της χημικής μεταβολής των δειγμάτων της πλαστικής σακούλας του INKA, στους τέσσερις πειραματικούς χώρους στον ένα χρόνο.



Διάγραμμα 3.33: Γραφική απεικόνιση της οξείδωσης της επιφάνειας των δειγμάτων της πλαστικής σακούλας του INKA, στους τέσσερις πειραματικούς χώρους στον ένα χρόνο, όπως παρατηρείται στην κορυφή στα 1471 cm^{-1} .

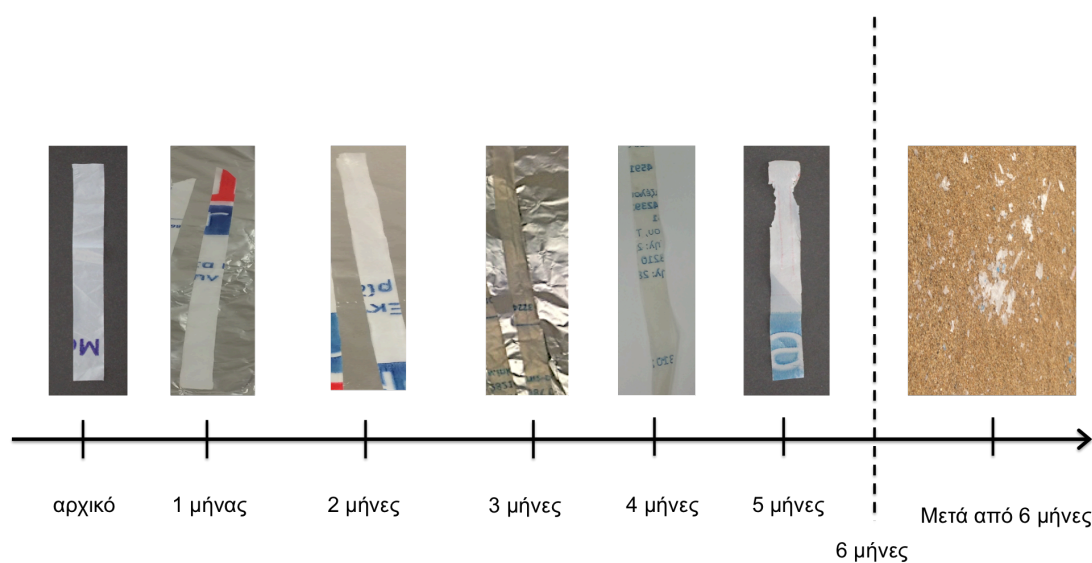
Από τα διαγράμματα 3.32 και 3.33 παρατηρούμε την χημική ανάλυση των πλαστικών δειγμάτων της πλαστικής σακούλας του INKA στον ένα χρόνο στους τέσσερις πειραματικούς χώρους (εσωτερικό ενυδρείο, εξωτερικό ενυδρείο, εσωτερική άμμο και εξωτερική άμμο).

Στο διάγραμμα 3.33 παρουσιάζεται πιο συγκεκριμένα η κορυφή των 1471 cm^{-1} στην οποία φαίνεται πιο έντονα η οξείδωση της επιφάνειας του δείγματος. Όπως παρατηρούμε, μεγαλύτερη οξείδωση της επιφάνειας εμφανίζει το δείγμα της εξωτερικής άμμου, ακολουθεί το δείγμα του εξωτερικού ενυδρείου, έπειτα της εσωτερικής άμμου και τελευταίο το δείγμα του εσωτερικού ενυδρείου. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι η άμεση ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζει και φθείρει περισσότερο τα πλαστικά δείγματα.



Παρατήρηση:

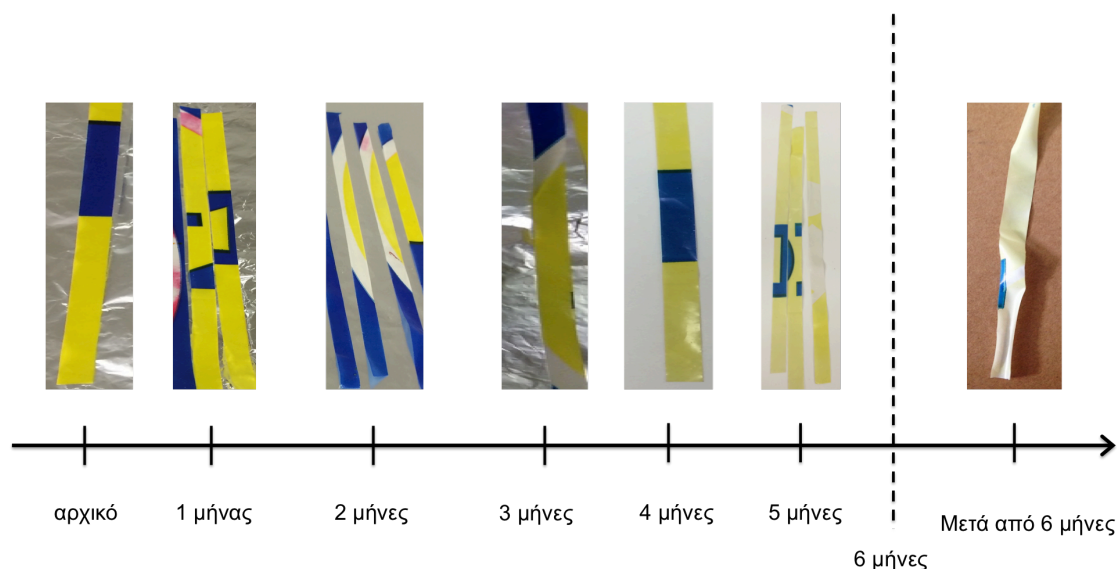
Μετά από τους έξι μήνες, παρατηρήσαμε ότι τα δείγματα από τις πλαστικές σακούλες του INKA και του Χαλκιαδάκη είχαν θρυμματιστεί εντελώς στην εξωτερική άμμο, λόγω καταπόνησης που δεχόντουσαν μόνο από τις εξωτερικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία, βροχή, αέρας, θερμοκρασιακή διακύμανση κ.α.) γιατί είναι «βιοαποικοδομήσιμες» και πιο σωστά UV-αποικοδομήσιμες. Σε αντίθεσή με τις πλαστικές σακούλες του LIDL, του JUMBO και του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου, στις οποίες δεν παρουσιάστηκε τέτοια αλλαγή, απλώς μεγαλύτερη γήρανση των δειγμάτων.



Σχήμα 3.1 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του INKA.

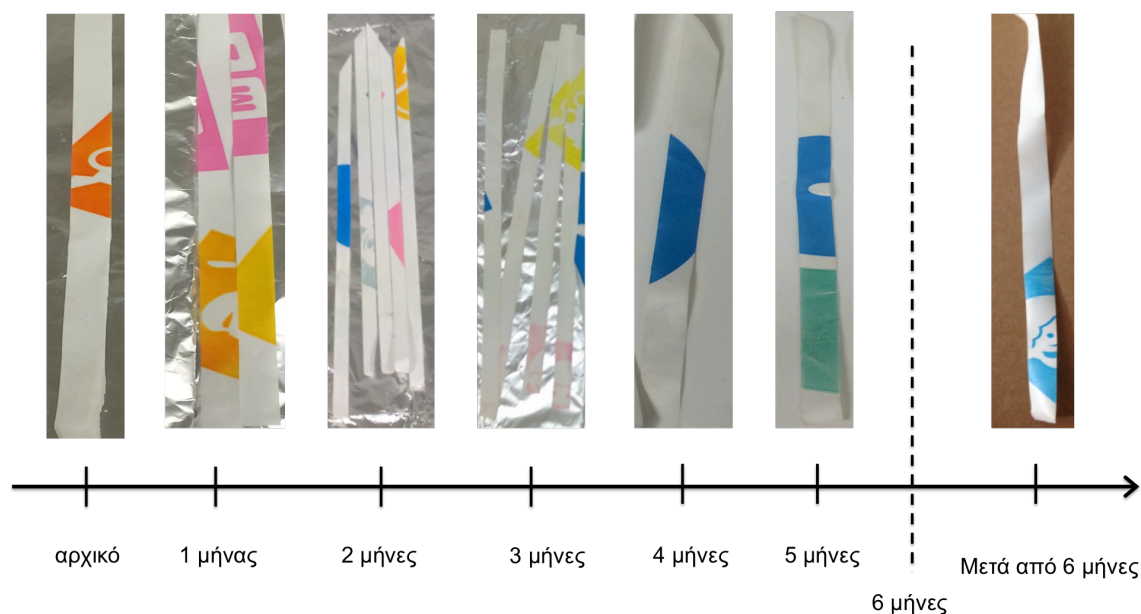


Φωτογραφία 3.7: Θρυμματισμένη σακούλα INKA, μετά από 6 μήνες.

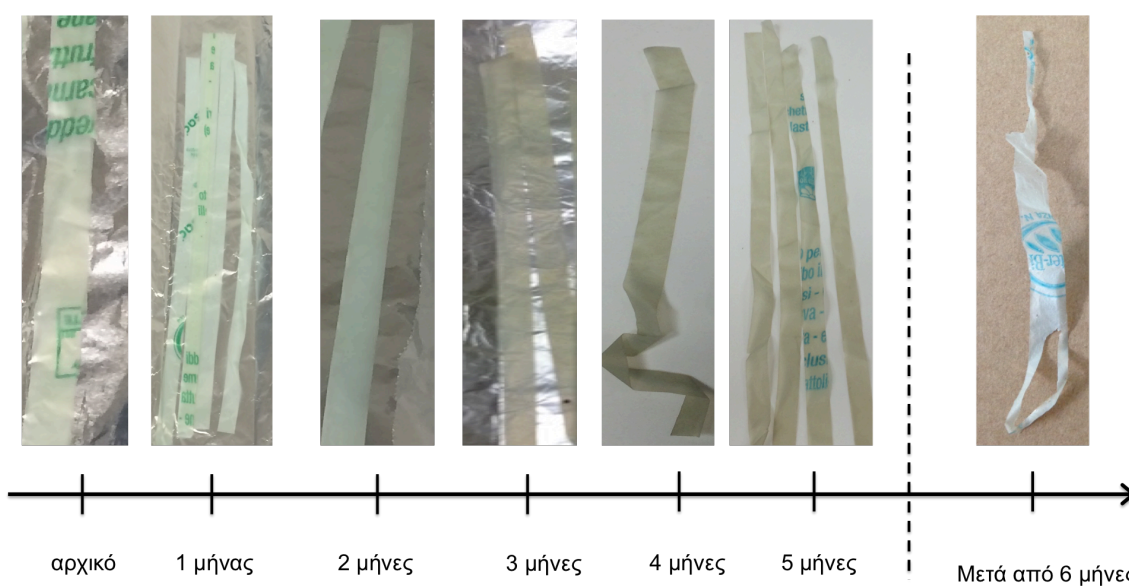


Σχήμα 3.2 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του LIDL.

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω σχήματα 3.1 και 3.2, η πλαστική σακούλα του INKA στην εξωτερική άμμο, μετά του 6 μήνες θρυμματίστηκε εντελώς σε αντίθεση με την πλαστική σακούλα του LIDL, η οποία εμφανίζει απλώς μεγαλύτερη γήρανση σε σχέση με τους προηγούμενους μήνες. Σε ολικό θρυμματισμό επίσης έφτασε και η πλαστική σακούλα του Χαλκιαδάκη στην εξωτερική άμμο ομοίως μετά από τους 6 μήνες. Ενώ η πλαστική σακούλα του JUMBO και του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου δεν παρουσίασαν θρυμματισμό παρά μόνο μεγαλύτερη φθορά και αλλοίωση.



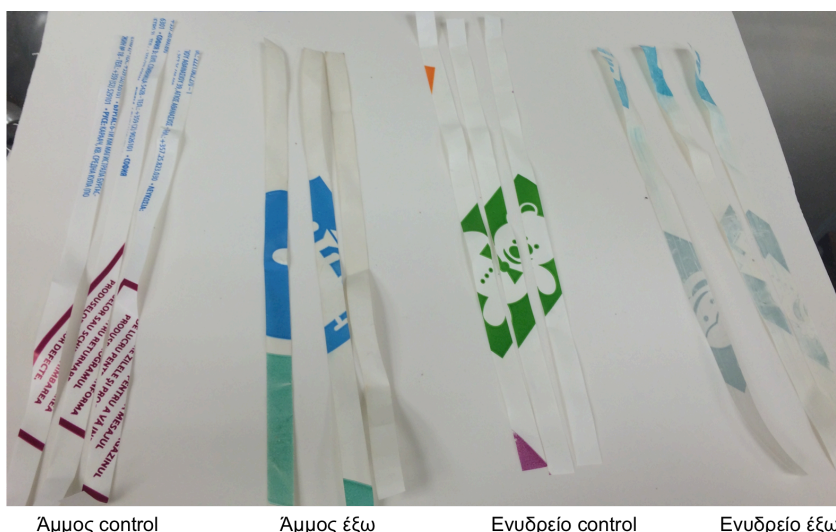
Σχήμα 3.3 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του JUMBO.



Σχήμα 3.4 : Μακροσκοπική μεταβολή με βάση το χρόνο για την πλαστική σακούλα του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου.

Αντίστοιχα, στα σχήματα 3.3 και 3.4 παρατηρούμε την μακροσκοπική μεταβολή για τις πλαστικές σακούλες του JUMBO και του αμύλου. Ομοίως με την πλαστική σακούλα του LIDL, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2, μετά από 6 μήνες στην εξωτερική άμμο, τα παραπάνω πλαστικά δείγματα παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη φθορά και εντονότερη γήρανση και όχι θρυμματισμό. Συγκριτικά μεγαλύτερη γήρανση παρουσιάζει η πλαστική σακούλα του βιοαποικοδομήσιμου άμυλο, στο οποίο όπως παρατηρούμε από το σχήμα 3.4, η αλλοίωση της επιφάνειας του είναι εμφανής.

Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο αποχρωματισμός στις πλαστικές σακούλες του JUMBO, του LIDL και του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών χώρων.



Άμμος control

Άμμος έξω

Ενυδρείο control

Ενυδρείο έξω

Φωτογραφία 3.8: Πλαστική σακούλα JUMBO 5⁰⁰ μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα



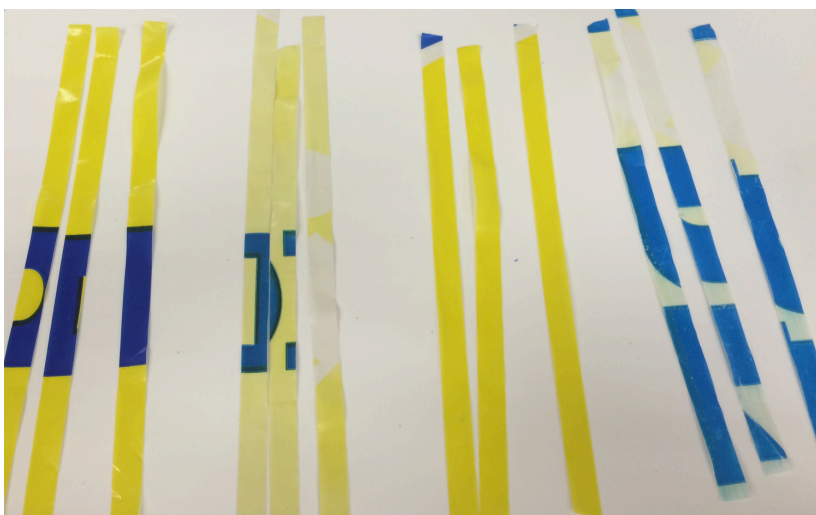
Άμμος control

Άμμος έξω

Ενυδρείο control

Ενυδρείο έξω

Φωτογραφία 3.9: Πλαστική σακούλα βιοαποικοδομήσιμου αμύλου 5^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα



Άμμος control

Άμμος έξω

Ενυδρείο control

Ενυδρείο έξω

Φωτογραφία 3.10: Πλαστική σακούλα LIDL 5^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα

Στις παραπάνω τρεις φωτογραφίες 3.8, 3.9 και 3.10 παρατηρούμε ενδιαφέρουσα διαφορά στο χρώμα των πλαστικών δειγμάτων ιδιαίτερα σε αυτά του εξωτερικού ενυδρείου. Ο αποχρωματισμός αυτός παρατηρήθηκε από τους πρώτους κιόλας μήνες, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους πειραματικούς χώρους. Στον πέμπτο μήνα, όπως παρουσιάζεται στις παραπάνω φωτογραφίες διαφορά στο χρώμα εμφανίζουν επίσης και τα δείγματα της εξωτερικής άμμου, τα οποία είχαν άμεσα εκτεθεί και ταλαιπωρηθεί στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες.



Άμμος control

Άμμος έξω

Ενυδρείο control

Ενυδρείο έξω

Φωτογραφία 3.11: Πλαστική σακούλα JUMBO 2^{ου} μήνα στα τέσσερα πειραματικά περιβάλλοντα.

Στην φωτογραφία 3.11, παρουσιάζεται η πλαστική σακούλα του JUMBO στον 2^ο μήνα. Από την παραπάνω φωτογραφία, παρατηρούμε τον αποχρωματισμό που παρουσιάζουν τα δείγματα κυρίως του εξωτερικού ενυδρείου, από τον δεύτερο κιάλας μήνα. Παρόλο που η ανθεκτικότητα και η αντοχή του πλαστικού δείγματος της σακούλα του JUMBO παραμένει, το χρώμα της δεν άργησε να αλλοιωθεί.



4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα, για το οποίο γίνονται συνεχείς έρευνες με σκοπό την αντιμετώπιση τους.

Από τις πειραματικές αναλύσεις που έγιναν στην εργασία αυτή, διαπιστώθηκε ότι:

1. Όσο τα πλαστικά δείγματα εκτίθενται σε εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες, αυξάνεται ο ρυθμός γήρανσης τους και συνεπώς μειώνεται περισσότερο η συνολική αντοχή τους. Πιο συγκεκριμένα, τα πλαστικά δείγματα που βρίσκονται σε παραλία με άμμο δέχονται άμεση και εντονότερη ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η υποβάθμιση και ο θρυμματισμός τους, σε αντίθεση με αυτά που βρίσκονται μέσα στην θάλασσα.
2. Από τις πλαστικές σακούλες που μελετήθηκαν, οι πλαστικές σακούλες του INKA και του Χαλκιαδάκη αποδείχθηκαν πιο ευαίσθητες στην ηλιακή ακτινοβολία και την έντονη θερμοκρασία, αφού έφτασαν στον ολικό θρυμματισμό (μετά τους έξι μήνες). Σε αντίθεση με τις σακούλες του LIDL, του JUMBO και του βιοαποικοδομήσιμου αμύλου που φάνηκαν πιο ανθεκτικές στις ίδιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα τα γηρασμένα δείγματα από τις πλαστικές σακούλες του INKA και του Χαλκιαδάκη, ύστερα από πέντε μήνες όταν καταπονηθούν σε συνεχή πίεση (π.χ. από την τριβή της άμμου) παρουσιάζουν θρυμματισμό σε μικρότερα κομμάτια (μεγέθους μεγαλύτερου των 5 χιλιοστών), θρυμματισμό σε μικροπλαστικά δύσκολα ορατά με γυμνό μάτι (μεγέθους μικρότερου των 5 χιλιοστών) και έντονη μείωση και αλλοίωση στην συνολική επιφάνειάς τους.
3. Οι πλαστικές σακούλες στο θαλασσινό νερό, παρόλο που αποχρωματίζονται περισσότερο και γρηγορότερα σε σχέση με αυτές στην εξωτερική άμμο, δεν χάνουν τόσο γρήγορα τις μηχανικές, χημικές ιδιότητες τους και την αντοχή τους.
4. Τα πλαστικά δείγματα μέσα στο θαλασσινό νερό, δεν αλλοιώνονται τόσο γρήγορα όσο στην ξηρά αφού απορροφούν λιγότερη ηλιακή ακτινοβολία, πιθανόν και λόγω δημιουργίας βιοφίλμ γύρω από τα πλαστικά δείγματα.
5. Η επιφάνεια των πλαστικών δειγμάτων, όσο εκτίθεται στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες και κυρίως στην ηλιακή ακτινοβολία αλλοιώνεται, φθείρεται και οξειδώνεται περισσότερο.
6. Οι μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή τους και πιο συγκεκριμένα η ολκιμότητα και το μέτρο ελαστικότητας των πλαστικών καθώς ομοίως και οι χημικές ιδιότητες τους μειώνονται όσο περνάει ο χρόνος. Ιδιαίτερα, στα δείγματα που εκτέθηκαν στις εξωτερικές συνθήκες της εξωτερικής άμμου.
7. Ο θρυμματισμός των πλαστικών επέρχεται με εξαιρετικά απότομο ρυθμό μετά από έκθεση τους (γήρανση) σε αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες (UV & T)

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

Το θέμα του θρυμματισμού των πλαστικών αποτελεί αναπόφευκτο φαινόμενο για το περιβάλλον για αυτό θα μπορούσε να γίνει περαιτέρω έρευνα και μελλοντική μελέτη σχετικά με τον τρόπο θρυμματισμού τους. Πιο εξονυχιστική μελέτη πάνω στη συσκευή θρυμματισμού, δηλαδή μεγαλύτερη έρευνα στις ακριβείς διαστάσεις του δοχείου, στην ποσότητα της άμμου, στις διαστάσεις των πλαστικών δειγμάτων.



Επίσης, ενδιαφέρον θα είχε να γίνει μελέτη του πειράματος σε διαφορετικούς μήνες. Πιθανόν αν τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα και τους τρεις καλοκαιρινούς να είχαν παρουσιάσει θρυμματισμό νωρίτερα.



5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- J.G.B. Derraik , Marine Pollution Bulletin 44 (2002) 842–852
- D.A Cooper, P.L Corcoran, Marine Pollution Bulletin 60 (2010) 650–654
- T. O’Brine, R.C. Thompson, Marine Pollution Bulletin 60 (2010) 2279–2283
- A.L. Andrady, Marine Pollution Bulletin 62 (2011) 1596–1605
- Y. Lei et al., Composites: Part A 38 (2007) 1664–1674
- C.J. Moore, Environmental Research 108 (2008) 131–139
- A. Ammala et al., Progress in Polymer Science 36 (2011) 1015–1049
- S. Bonhomme et al., Polymer Degradation and Stability 81 (2003) 441–452
- D.M. Wiles, G. Scot, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 1581e1592
- T. Ojeda et al., Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 703e707
- I. Kyrikou et al., Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 2237e2252
- J.A. Rodríguez-Martínez et al., Mechanics of Materials 80 (2015) 298–310
- D.S. Achilias et al., Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 536–542
- A.A. Shah et al., Biotechnology Advances 26 (2008) 246–265
- Maciej Zbyszewski & Patricia L. Corcoran Water Air Soil Pollut (2011) 220:365–372
- Anthony L. Andrady Research Triangle Institute Chemistry and Life Sciences ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF PLASTICS UNDER LAND AND MARINE EXPOSURE CONDITIONS Research Triangle Park, North Carolina 27709, U.S.A.
- John A. Brydson, Plastics Materials, seventh edition



Websites:

<http://envco.co.nz/catalog/microclimate-monitoring/weather/microclimate-mini-loggers/datalogging-sensors/light-logger-2>

<http://www.resinex.gr/typon-polymeroy/pe.html>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Πολυπροπυλένιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Πολυμερές>

<http://www.uniquemedlabtrading.com/GFL%207601%20Hybridization%20Incubator.htm>

<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>

<http://www.telegraph.co.uk/news/earth/earthnews/7422006/Biodegradable-plastic-bags-may-not-be-as-eco-friendly-as-thought.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Biodegradable_bag

https://el.wikipedia.org/wiki/Πλαστικό#.CE.A4.CE.BF.CE.BE.CE.B9.CE.BA.CF.8C.CF.84.CE.B7.CF.84.CE.B1_.CE.BA.CE.B1.CE.B9_.CF.80.CE.B5.CF.81.CE.B9.CE.B2.CE.B1.CE.BB.CE.BB.CE.BF.CE.BD.CF.84.CE.B9.CE.BA.CE.AC_.CE.B8.CE.AD.CE.BC.CE.B1.CF.84.CE.B1

https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy

<http://www.anamet.cz/sites/all/storage/04%20melt%20indexer%20primer.pdf>