



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

«Εκτίμηση ρυθμού δημιουργίας μικροπλαστικών στο θαλάσσιο  
περιβάλλον»

**ΝΤΙΝΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**  
**ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**  
**ΠΑΡΤΣΙΝΕΒΕΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**  
**ΓΚΟΤΣΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ**  
**ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2016**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο 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 κύριο 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. Παναγιώτη Παρτσινέβελο για την συνεργασία που είχαμε και ειδικότερα για την υπομονή, συνεχή βοήθεια που έδειξε στο προσωπό μου, καθώς και για την εξυπηρέτηση και για τη διαθεσιμότητα που μου πρόσφερε για την επίτευξη της διπλωματικής αυτής.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αριάδνη Παντίδου η οποία ήταν πάντα διαθέσιμη για κάθε στιγμή για να με καθοδηγήσει και να με βοηθήσει σε ότι και αν χρειαζόμουν σχετικά με το εργαστήριο της Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας (ΒΕΕΒ).

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 οικογένειά μου, την παρέα μου και ιδιαίτερα την κοπέλα μου για την κατανόηση, υπομονή και για την κάθε είδους βοήθεια μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τη Γεωργία Καλυψώ Καλογεράκη, για την άψογη συνεργασία, βοήθεια, υπομονή και καθοδήγηση της για την επιτυχή εκτέλεση της εργασίας αυτής παρόλες τις δικές της εκπαιδευτικές υποχρεώσεις. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κατερίνα Καρκανοραχάκη για τη συνεχή βοήθεια της για την εκπόνηση της εργασίας μου.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα συνθετικά πολυμερή, κοινώς γνωστά ως 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, αφενός την εκτίμηση του ρυθμού δημιουργίας μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον και αφετέρου τη δημιουργία μίας μεθόδου για να γίνει η εκτίμηση αυτού του ρυθμού, καθώς και τη βελτιστοποίηση αυτής της μεθόδου. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πλαστικές σακούλες από το super market YNKA καθώς και σακούλες από καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), οι οποίες τοποθετήθηκαν και μελετήθηκαν κάτω δύο διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (#1, #2)

- Μία πιλοτική μονάδα σε εξωτερικό χώρο με τα δείγματα από τις πλαστικές σακούλες YNKA τοποθετημένα στην επιφάνειά της (#1).
- Μία πιλοτική μονάδα με άμμο σε εσωτερικό χώρο με τα πλαστικά δείγματα από HDPE τοποθετημένα στην επιφάνειά της και λάμπες UV-A από πάνω τους (#2).

Η πιλοτική μονάδα της εξωτερικής άμμου προσομοιάζει την παραλία και η πιλοτική μονάδα της εσωτερικής άμμου δημιουργήθηκε για να διαπιστώσουμε κατά πόσο μόνο ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, και ειδικότερα η UV-A, επηρεάζει την υποβάθμιση των πολυμερών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τον Απρίλιο του 2016 μέχρι και τον Σεπτέμβριο του 2015 και όλες οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν έγιναν στο τέλος του Σεπτεμβρίου του 2015 αφού είχε περάσει ένα διάστημα περίπου έξι μηνών.

Μετά το πέρασμα των έξι μηνών παρατηρήσαμε ότι όλες οι πλαστικές σακούλες έγιναν ψαθυρές και σε κάποιες τους έλλειπαν πολύ μικρά κομματάκια. Από το σημείο αυτό και έπειτα ξεκίνησαν τα πειράματα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου για την εκτίμηση της δημιουργίας μικροπλαστικών.

Η ανάπτυξη μίας μεθόδου για την ορθή εκτίμηση του ρυθμού θρυμματισμού των πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον προϋποθέτει τόσο τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της όσο και το καθορισμό μίας σταθερής μεθοδολογίας η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως και δεν εμπεριέχει μεγάλα σφάλματα κατά την εφαρμογή της. Στα πλαίσια αυτά, οι δύο βασικές παράμετροι που αναδείξαμε σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι η διάταξη θρυμματισμού με τριβή σε άμμο, η οποία προσομοιάζει τις μηχανικές καταπονήσεις που δέχονται τα πλαστικά στο θαλάσσιο περιβάλλον και η διαδικασία της ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, δηλαδή της επεξεργασίας της ψηφιακής εικόνας των πλαστικών δειγμάτων που κάναμε μέσω του αλγόριθμου της Matlab που έχει αναπτύξει ο Δρ. Π. Παρτσινέβελος, η οποία διαδικασία αποτελεί τον τρόπο μέσω του οποίου μπορούμε να μετρήσουμε την επιφανειακή αλλοίωση των πλαστικών δειγμάτων, λόγω της μηχανικής καταπόνησης και κατ' επέκταση λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας που έχουν απορροφήσει. Για την πρώτη παράμετρο κάναμε μία προσπάθεια να τη βελτιστοποιήσουμε ως προς το ποσοστό επιφανειακής αλλοίωσης των δειγμάτων σε σχέση με το



χρόνο, ενώ για τη δεύτερη παράμετρο προσπαθήσαμε να σταθεροποιήσουμε τη διαδικασία έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί από οποιονδήποτε.

Τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης που διενεργήσαμε στη διάταξη θρυμματισμού με τριβή σε άμμο χρησιμοποιώντας εξ ολοκλήρου δείγματα από σακούλες ΥΝΚΑ, έδειξαν ότι ο χρόνος στον οποίο προκλήθηκε η μεγαλύτερη υποβάθμιση των πλαστικών φιλμ που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι 24 ώρες, όμως επειδή δεν είχε μεγάλη διαφορά η υποβάθμιση τους με την υποβάθμιση των 12 ωρών, θεωρούμε ότι ο βέλτιστος χρόνος είναι οι 12 ώρες, όπου βέλτιστο χρόνο ορίσαμε εξ αρχής τον συντομότερο χρόνο στον οποίο θα παρατηρηθεί ο τελικός θρυμματισμός των δειγμάτων που είχαμε στη διάθεσή μας, δηλαδή στην επιφανειακή υποβάθμιση η οποία δεν αυξάνεται από το χρονικό σημείο εκείνο και μετά. Επίσης, όσον αφορά στη διάταξη της διαδικασίας της ψηφιακής ανάλυσης της εικόνας, πρέπει να σημειωθεί ότι η βέλτιστη διάταξη για τις συνηθισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες εργαστηρίου που επικρατούσαν στο χώρο στον οποίο έγιναν οι φωτογραφίες των πειραμάτων είναι με απόσταση της φωτογραφικής μηχανής 30 cm από τα δείγματα, τοποθέτηση μαύρου χαρτονιού ως φόντο, κάλυψη 180 μοιρών με χαρτόνι των δειγμάτων για αποφυγή των αντανακλάσεων, καθώς και επικράτηση ημιφωτισμού στο εργαστήριο. Επίσης, οι ρυθμίσεις της φωτογραφικής μηχανής παρέμειναν σταθερές για όλα τα πειράματα, αυτές είναι ήταν οι αρχικές (standard) της μηχανής, χωρίς φλας, χωρίς zoom και με αυτόματη εστίαση.

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αποτελέσματα της διάταξης θρυμματισμού με τριβή σε άμμο με τα δείγματα HDPE για τη μέγιστη αλλοίωση που παρατηρήσαμε κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης η οποία παρατηρήθηκε στις 24 ώρες, όπου παρατηρείται έντονη αλλοίωση και μείωση της συνολικής επιφάνειας τους και ειδικότερα με 40% του όγκου του δοχείου γεμάτο με άμμο. Το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης των δειγμάτων αυτών που παρουσιάστηκε (decrease %) ανήλθε σε 12 % το οποίο είναι μεγαλύτερο και από το ποσοστό των δειγμάτων από τις σακούλες ΥΝΚΑ οι οποίες ήταν εκτεθειμένες σε εξωτερικό χώρο κάτω από ηλιακή ακτινοβολία, ενώ τα δείγματα HDPE ήταν υπό την έκθεση UV-A ακτινοβολίας.



## 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.

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 these rates of plastic deterioration in the marine environment, we tried to develop a method of estimating the rate of fragmentation of plastics. For the current diploma we have used two types of samples. One is coming from regular super market bags while the other is coming from high density polyethylene bags. These samples had the same dimensions (films) but they went under two different environmental conditions, which are the followings:

- A. Beach sand pilot unit with the plastic pieces of super market bags at the surface – unit placed outdoors under natural direct sunlight
- B. Beach sand pilot unit with the plastic pieces of HDPE bags at the surface – unit placed indoors under UV-A radiation lamps

Experiments conducted with a six-month period and the samples were derived from both plastics of regular supermarket bags and HDPE bags at the end of that period. With these samples, firstly, we carried out an optimization of one significant parameter of the method that we have tried to develop, which is the fragmentation machine. In order to achieve this we carried out several experiments with different setups. By the time we found out the optimal setup for this machine, we used it for HDPE samples so that we can compare the level of their deterioration with the one of the samples from the bags of a super market.

Secondly, we tried to stabilize the process of digital processing of the image of our samples, with which we determined the deterioration level of our samples. Moreover, through tests, we found out the optimal setup of the algorithm in Matlab, which help us determine the decrease in pixel of the surface of our samples (Image Processing). Also, through statistical processes we determined the error percentage of this process while we drew conclusions regarding the possible fragmentation rates of the polyethylene samples that we used.

Experimental results suggest that the optimal time of the fragmentation machine is 12 hours and the fact that HDPE samples, which were under UV-A radiation were more damaged than the supermarket bags sample, which were natural sunlight, even though the second type of samples received higher intensity of light than the first ones.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

σελίδα

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>	<b>I</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IV</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ.....</b>	<b>VI</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>XII</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>XIV</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>XV</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
Πλαστικά απορρίμματα .....	1
Τα πλαστικά που ανακτώνται από το θαλάσσιο περιβάλλον .....	5
Η υποβάθμιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος λόγω των πλαστικών απορριμμάτων .....	6
Μικροπλαστικά.....	7
Η αποδόμηση των πλαστικών σε θαλάσσιες συνθήκες .....	10
Βιοαποδόμηση .....	12
Θερμική οξείδωση.....	13
Θερμική αποδόμηση .....	14
Υδρόλυση .....	15
Φωτο-αποδόμηση .....	15
Χρωμοφόρα (Chromophores).....	16
Παράγοντες που προκαλούν φωτο-αποδόμηση .....	17
Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διαδικασία της φωτο-οξείδωσης.....	25
Η διπλωματική της Λίζας Τριανταφυλλίδη .....	26
Σκοπός διπλωματικής.....	26
<b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>27</b>
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	27
Υλικά.....	27
Προετοιμασία δείγματος.....	27
Χώρος γήρανσης πλαστικών.....	28
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	30
Βελτιστοποίηση συσκευής θρυμματισμού με τριβή σε άμμο .....	30
Διαδικασία επεξεργασίας ψηφιακής εικόνας .....	35
Τα δείγματα πριν & μετά την τοποθέτηση στη συσκευή θρυμματισμού.....	36
Τα δείγματα HDPE πριν & μετά την τοποθέτηση τους στη συσκευή θρυμματισμού .....	43
Τα δείγματα control πριν & μετά την τοποθέτηση τους στη συσκευή θρυμματισμού .....	44
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>46</b>
Περιβαλλοντικές συνθήκες.....	46
Αποτελέσματα της ψηφιακής ανάλυσης της εικόνας .....	51
<b>4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>93</b>
<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>95</b>
<b>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>96</b>



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

Σελίδα

<b>Φωτογραφία 1.1 :</b> Θαλάσσια χελώνα με πλαστικό υλικό στο στόμα αντί για τροφή.....	1
<b>Φωτογραφία 1.2 :</b> Πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής.....	1
<b>Φωτογραφία 1.3:</b> Πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής κατά τη συγκομιδή τους.....	2
<b>Φωτογραφία 1.4:</b> Πλαστικό απόρριμα σε θάλασσα και η κατάποσή του από ψάρι.....	7
<b>Φωτογραφία 1.5:</b> πλαστικά απορρίμματα αναμιγμένα μέσα στην άμμο παραλίας κοντά σε κατοικημένη περιοχή.....	8
<b>Φωτογραφία 1.6:</b> διεργασίες βιοαποδόμησης πλαστικού.....	12
<b>Φωτογραφία 1.7:</b> διεργασίες θερμικής οξείδωσης.....	13
<b>Φωτογραφία 1.8 :</b> μηχανή δημιουργίας συνθηκών για τη διαδικασία της θερμικής αποδόμησης.....	14
<b>Φωτογραφία 1.9 :</b> χημική αναπαράσταση της διαδικασίας της υδρόλυσης.....	15
<b>Φωτογραφία 1.10 :</b> παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού chain scission.....	18
<b>Φωτογραφία 1.11 :</b> παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού cross-linking. ....	19
<b>Φωτογραφία 1.12 :</b> παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού των φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στα πολυμερή.....	20
<b>Φωτογραφία 2.1:</b> πλαστική σακούλα HDPE κομμένη με λωρίδες.....	27
<b>Φωτογραφία 2.2:</b> πλαστική σακούλα INKA κομμένη σε λωρίδες.....	28
<b>Φωτογραφία 2.3:</b> Σιδερένια δοχεία με άμμο και HDPE δείγματα.....	28
<b>Φωτογραφία 2.4:</b> Πισίνες με άμμο σε εξωτερικό χώρο με δείγματα από σακούλες INKA.....	29
<b>Φωτογραφία 2.5:</b> Καταγραφικό hobo logger.....	30
<b>Φωτογραφία 2.6:</b> Δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για την τοποθέτηση των δειγμάτων μέσα στη μηχανή θρυμματισμού.....	32
<b>Φωτογραφία 2.7:</b> Μηχανή θρυμματισμού με δοχεία δειγμάτων έτοιμα για εκκίνηση του πειράματος..	32
<b>Φωτογραφία 2.8 :</b> Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.....	33
<b>Φωτογραφία 2.9:</b> α) Το δοχείο γεμάτο με άμμο μέχρι τα 150 ml, χωρίς το δείγμα. b,c) Το δοχείο με το	





δείγμα.....	33
<b>Φωτογραφία 2.10:</b> Πολυκαυρισμένο δείγμα HDPE, ύστερα από λίγες ώρες στο GFL, παρατηρήθηκε θρυμματισμός.....	34
<b>Φωτογραφία 2.11:</b> Θρυμματισμένα κομμάτια από την πλαστική σακούλα INKA μετά την διαδικασία της συσκευής θρυμματισμού.....	34
<b>Φωτογραφία 2.12:</b> Προσκολλημένα θρύμματα από τα πλαστικά δείγματα πάνω στο καπάκι του δοχείου μετά από τη συσκευή θρυμματισμού.....	34
<b>Φωτογραφία 2.13:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	34
<b>Φωτογραφία 2.14:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	36
<b>Φωτογραφία 2.15:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	36
<b>Φωτογραφία 2.16:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	37
<b>Φωτογραφία 2.17:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	37
<b>Φωτογραφία 2.18:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	37
<b>Φωτογραφία 2.19:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	38
<b>Φωτογραφία 2.20:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	38
<b>Φωτογραφία 2.21:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	38
<b>Φωτογραφία 2.22:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	39
<b>Φωτογραφία 2.23:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	39
<b>Φωτογραφία 2.24:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	40
<b>Φωτογραφία 2.25:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	40
<b>Φωτογραφία 2.26:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	41
<b>Φωτογραφία 2.27:</b> Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	41
<b>Φωτογραφία 2.28:</b> Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	42
<b>Φωτογραφία 2.29:</b> Δείγματα HDPE πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες...	42
<b>Φωτογραφία 2.30:</b> Δείγματα HDPE μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες...	43
<b>Φωτογραφία 2.31:</b> Το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 4 ωρών.....	43





<b>Φωτογραφία 2.32:</b> Το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 8 ωρών.....	44
<b>Φωτογραφία 2.33:</b> Το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 12 ωρών.....	44
<b>Φωτογραφία 2.34:</b> Το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 24 ωρών.....	45
<b>Φωτογραφία 2.35:</b> το αριστερο δείγμα HDPE έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα HDPE δεν έχει περάσει για διάστημα 24 ωρών.....	45
<b>Φωτογραφία 3.1.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	45
<b>Φωτογραφία 3.1.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	51
<b>Φωτογραφία 3.1.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	51
<b>Φωτογραφία 3.1.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	51
<b>Φωτογραφία 3.1.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	52
<b>Φωτογραφία 3.1.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	52
<b>Φωτογραφία 3.2.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	52
<b>Φωτογραφία 3.2.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	53
<b>Φωτογραφία 3.2.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	53
<b>Φωτογραφία 3.2.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	54
<b>Φωτογραφία 3.2.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	54



<b>Φωτογραφία 3.2.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	54
<b>Φωτογραφία 3.3.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	55
<b>Φωτογραφία 3.3.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	55
<b>Φωτογραφία 3.3.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	56
<b>Φωτογραφία 3.3.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	56
<b>Φωτογραφία 3.3.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	56
<b>Φωτογραφία 3.3.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	57
<b>Φωτογραφία 3.4.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	57
<b>Φωτογραφία 3.4.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	58
<b>Φωτογραφία 3.4.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	58
<b>Φωτογραφία 3.4.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	58
<b>Φωτογραφία 3.4.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	59
<b>Φωτογραφία 3.4.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	59
<b>Φωτογραφία 3.5.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	59
<b>Φωτογραφία 3.5.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	61
<b>Φωτογραφία 3.5.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	61



<b>Φωτογραφία 3.5.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	62
<b>Φωτογραφία 3.5.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	62
<b>Φωτογραφία 3.5.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	63
<b>Φωτογραφία 3.6.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	63
<b>Φωτογραφία 3.6.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	64
<b>Φωτογραφία 3.6.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	64
<b>Φωτογραφία 3.6.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	64
<b>Φωτογραφία 3.6.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	65
<b>Φωτογραφία 3.6.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	65
<b>Φωτογραφία 3.7.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	66
<b>Φωτογραφία 3.7.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	66
<b>Φωτογραφία 3.7.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	66
<b>Φωτογραφία 3.7.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	67
<b>Φωτογραφία 3.7.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	67
<b>Φωτογραφία 3.7.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	67



<b>Φωτογραφία 3.8.1:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	68
<b>Φωτογραφία 3.8.2:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	68
<b>Φωτογραφία 3.8.3:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	69
<b>Φωτογραφία 3.8.4:</b> Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	69
<b>Φωτογραφία 3.8.5:</b> Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	69
<b>Φωτογραφία 3.8.6:</b> Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	70
<b>Φωτογραφία 3.9:</b> Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες.....	80
<b>Φωτογραφία 3.10:</b> Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες.....	80
<b>Φωτογραφία 3.11:</b> Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες.....	80
<b>Φωτογραφία 3.12:</b> Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	81
<b>Φωτογραφία 3.13:</b> Δείγματα control HDPE πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	81
<b>Φωτογραφία 3.14:</b> Δείγμα HDPE μετά από έκθεση σε UV-A ακτινοβολία για διάστημα 6 μηνών.....	82
<b>Φωτογραφία 3.15.1:</b> Πρώτο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	84
<b>Φωτογραφία 3.15.2:</b> Δεύτερο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	84
<b>Φωτογραφία 3.15.3:</b> Τρίτο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	85
<b>Φωτογραφία 3.15.4:</b> Πρώτο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....	85



**Φωτογραφία 3.15.5:** Δεύτερο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....85

**Φωτογραφία 3.16.6:** Τρίτο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες.....86

**Φωτογραφία 3.17:** Διάταξη δειγμάτων για το test του autofocus της φωτογραφικής μηχανής. Από αριστερά προς τα δεξιά είναι με τη σειρά τα δείγματα Α,Β,Γ,Δ.....87

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Σελίδα

**Διάγραμμα 1.1 :** Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 2004 μέχρι το 2014.....3

**Διάγραμμα 1.2:** Ποσοστό της παραγωγής πλαστικών το 2006 και το 2014 ανάλογα με τη χώρα προέλευσή τους.....4

**Διάγραμμα 1.3:** Ποσοστά της ετήσιας παραγωγής πλαστικών ανάλογα με την χρήση τους.....6

**Διάγραμμα 1.4:** Απεικόνιση διαδικασίας τμηματοποίησης πολυμερών λόγω UV ακτινοβολίας.....9

**Διάγραμμα 1.5:** Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία πλαστικών θραυσμάτων.....12

**Διάγραμμα 1.6:** Χημικοί τύποι που συμβάλλουν στη δημιουργία του μονήρους οξυγόνου.....21

**Διάγραμμα 1.7:** Απεικόνιση της κατατάξης της αλυσίδας του πολυμερούς μέσω του μονήρους οξυγόνου.....21

**Διάγραμμα 1.8:** Τα βήματα της φωτο-οξειδωσης των πολυμερών.....22

**Διάγραμμα 1.9:** Παραγωγή ελεύθερων ριζών.....22

**Διάγραμμα 1.10:** Δημιουργία του υδροϋπεροξειδίου.....23

**Διάγραμμα 1.11:** Οι τύποι I & II κατά Norrish.....23

**Διάγραμμα 1.12:** Αφαίρεση ελεύθερης ρίζας.....24

**Διάγραμμα 1.13:** Αντίδραση πολυμερισμού μακρο-ριζών οξυγόνου.....24

**Διάγραμμα 1.14:** Αφαίρεση υδρογόνου.....24

**Διάγραμμα 1.15:** Σχηματισμός πολυμερικών αλκυλοξέων, υπεροξέων και ριζών υδροξυλίου.....24



<b>Διάγραμμα 1.16:</b> Αφαίρεση υδρογόνου από πολυμερική αλκοξική ρίζα.....	24
<b>Διάγραμμα 1.17:</b> Κατάτμηση πολυμερικών ριζών.....	25
<b>Διάγραμμα 1.18:</b> Σχηματισμός ριζών και αδρανών προϊόντων.....	25
<b>Διάγραμμα 3.1:</b> Διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εξωτερική άμμο για διάστημα έξι μηνών.....	46
<b>Διάγραμμα 3.1.1:</b> Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εξωτερικής άμμου.....	47
<b>Διάγραμμα 3.2:</b> Διακύμανση της θερμοκρασίας στην εξωτερική άμμο για διάστημα έξι μηνών.....	48
<b>Διάγραμμα 3.3:</b> Διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εσωτερική άμμο για διάστημα έξι μηνών.....	48
<b>Διάγραμμα 3.3.1:</b> Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εσωτερικής άμμου.....	49
<b>Διάγραμμα 3.4:</b> Διακύμανση της θερμοκρασίας στην εσωτερική άμμο για διάστημα έξι μηνών.....	50
<b>Διάγραμμα 3.5:</b> Διάγραμμα βελτιστοποίησης της ποσοστιαίας μείωσης με το χρόνο.....	60
<b>Διάγραμμα 3.6:</b> Διάγραμμα βελτιστοποίησης της ποσοστιαίας μείωσης με το χρόνο.....	70
<b>Διάγραμμα 3.7:</b> Συγκεντρωτικό διάγραμμα της 1 <sup>ης</sup> και της 2 <sup>ης</sup> επανάληψης.....	71
<b>Διάγραμμα 3.8:</b> Διάγραμμα μέσου όρου της 1 <sup>ης</sup> και της 2 <sup>ης</sup> επανάληψης.....	72
<b>Διάγραμμα 3.9:</b> Διάγραμμα όλων των πιθανών τιμών ποσοστιαίας μείωσης ανά χρόνο.....	73
<b>Διάγραμμα 3.10:</b> Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της ποσοστιαίας μείωσης ανά χρόνο.....	74
<b>Διάγραμμα 3.11:</b> Διάγραμμα των pixel για 4 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού.....	77
<b>Διάγραμμα 3.12:</b> Διάγραμμα των pixel για 8 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού.....	77
<b>Διάγραμμα 3.13:</b> Διάγραμμα των pixel για 12 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού..	78
<b>Διάγραμμα 3.14:</b> Διάγραμμα των pixel για 24 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού..	78
<b>Διάγραμμα 3.15:</b> Διάγραμμα του εύρους των pixel πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού ανά χρόνο.....	79
<b>Διάγραμμα 3.16:</b> Διάγραμμα της ποσοστιαίας μείωσης των δειγμάτων control ανά χρόνο.....	82
<b>Διάγραμμα 3.17:</b> Διάγραμμα της ποσοστιαίας μείωσης του δείγματος HDPE ανά χρόνο.....	83
<b>Διάγραμμα 3.18:</b> Διάγραμμα του εύρους της ποσοστιαίας μείωσης του δείγματος HDPE.....	84
<b>Διάγραμμα 3.19:</b> Διάγραμμα του εύρους των pixel του δείγματος HDPE πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού.....	86



<b>Διάγραμμα 3.20:</b> Διάγραμμα τυπικής απόκλισης μέσων όρων της οριζόντιας και κάθετης διάταξης.....	89
<b>Διάγραμμα 3.21:</b> Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της κάθετης διάταξης.....	90
<b>Διάγραμμα 3.22:</b> Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της διάταξης 90 μοιρών .....	91
<b>Διάγραμμα 3.23:</b> Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της κάθετης διάταξης και 90 μοιρών.....	92

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελίδα

<b>Πίνακας 1.1:</b> χαρακτηριστικά απορροφητικότητα διαφόρων χρωμοφόρων ομάδων .....	16
<b>Πίνακας 3.1:</b> Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας.....	47
<b>Πίνακας 3.3.α:</b> Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας.....	49
<b>Πίνακας 3.2:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 4 ωρών.....	53
<b>Πίνακας 3.3:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 8 ωρών.....	55
<b>Πίνακας 3.4:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 12 ωρών.....	57
<b>Πίνακας 3.5:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 24 ωρών.....	60
<b>Πίνακας 3.6:</b> Μέσος όρος και τυπική απόκλιση μέσου όρου.....	60
<b>Πίνακας 3.6.1:</b> Εύρος μέσου όρου.....	61
<b>Πίνακας 3.7:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 4 ωρών.....	63
<b>Πίνακας 3.8:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 8 ωρών.....	65
<b>Πίνακας 3.9:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 12 ωρών.....	68
<b>Πίνακας 3.10:</b> Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 24 ωρών.....	70
<b>Πίνακας 3.11:</b> Μέσος όρος και τυπική απόκλιση μέσου όρου.....	71
<b>Πίνακας 3.11.1:</b> Εύρος μέσου όρου.....	71
<b>Πίνακας 3.12:</b> Συνολική στατιστική ανάλυση 1 <sup>ης</sup> και 2 <sup>ης</sup> επανάληψης.....	72
<b>Πίνακας 3.13:</b> Ενιαία στατιστική ανάλυση των επαναλήψεων.....	73





<b>Πίνακας 3.14:</b> Στατιστικά αποτελέσματα με βάση τα <i>rixel</i> και για τις 2 επαναλήψεις .....	75
<b>Πίνακας 3.15:</b> Ενιαία στατιστικά αποτελέσματα με βάση τα <i>rixel</i> .....	75
<b>Πίνακας 3.16:</b> Μέσος όρος και εύρος των ενιαίων αποτελεσμάτων.....	76
<b>Πίνακας 3.17:</b> Δύο φορές η τυπική απόκλιση του μέσου όρου των ενιαίων στατιστικών αποτελεσμάτων.....	76
<b>Πίνακας 3.18:</b> Μέγιστη και ελάχιστη τιμή των ενιαίων στατιστικών αποτελεσμάτων.....	76
<b>Πίνακας 3.19:</b> Οι τιμές των <i>rixel</i> πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού των δειγμάτων control των πολυκαιρισμένων δειγμάτων και του δείγματος HDPE.....	81
<b>Πίνακας 3.20:</b> Οι τιμές των <i>rixel</i> πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού και το ποσοστό μείωσης της επιφάνειας του HDPE δείγματος.....	83
<b>Πίνακας 3.21:</b> Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης HDPE δείγματος.....	83
<b>Πίνακας 3.22:</b> Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης HDPE δείγματος σε μορφή <i>rixel</i> .....	86
<b>Πίνακας 3.23:</b> Πίνακας αποτελεσμάτων σε μορφή <i>rixel</i> της κάθετης διάταξης.....	87
<b>Πίνακας 3.24:</b> Πίνακας αποτελεσμάτων σε μορφή <i>rixel</i> της διάταξης 90 μοιρών.....	88
<b>Πίνακας 3.25:</b> Πίνακας στατιστικών αποτελεσμάτων σε μορφή <i>rixel</i> της κάθετης διάταξης.....	88
<b>Πίνακας 3.26:</b> Πίνακας στατιστικών αποτελεσμάτων σε μορφή <i>rixel</i> της διάταξης 90 μοιρών.....	88

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελίδα

<b>Σχήμα 2.1 :</b> Τρόπος τοποθέτησης δοχείων αναύδευσης μέσα στη συσκευή.....	33
--	----

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### Πλαστικά απορρίμματα

Με τον όρο πλαστικά περιλαμβάνεται μία ευρεία ποικιλία συνθετικών ή ημισυνθετικών οργανικών υλικών. Το κύριο συστατικό τους είναι τα πολυμερή. Έχουν κατασκευαστεί και κυκλοφορούν στην αγορά πολλοί τύποι πολυμερών που κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

1. Στα θερμοπλαστικά όπως είναι για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο (PE, HDPE, LDPE, LLDPE), το πολυστυρένιο (PS) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).
2. Στα θερμοσκληρυνόμενα, όπως για παράδειγμα οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης, οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες και οι πολυεστέρες.
3. Στα ελαστομερή όπως είναι για παράδειγμα το συνθετικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυϊσοπρένιο, το ελαστικό στυρενίου-βουταδιενίου, τα ελαστομερή σιλικόνης κ.ά.



**Φωτογραφία 1.1 :** θαλάσσια χελώνα με πλαστικό υλικό στο στόμα αντί για τροφή. (πηγή: Ecochicayman)



**Φωτογραφία 1.2 :** πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής. (πηγή: ibtimes)

Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται ως πλαστικά. Τα πλαστικά είναι προϊόντα πολυμερισμού. Είναι με άλλα λόγια μεγαλομοριακές ενώσεις που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση των μονομερών και σχηματίζουν μακροαλυσίδες που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα τα γνωστά στην οργανική χημεία ως δομικές μονάδες. Οι μονάδες αυτές είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Έτσι δημιουργείται ένα αμετάβλητο σύνολο ιδιοτήτων για κάθε μια δομική μονάδα. Για την κατασκευή των πλαστικών χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά, όπως οι πλαστικοποιητές, οι σταθεροποιητές παρεμπόδισης της διάσπασης των ρητινών και παρεμπόδισης της υπεριώδους ακτινοβολίας, τα αντιστατικά αντιδραστήρια, τα επιβραδυντικά καύσης και οι χρωστικές. Ακόμα χρησιμοποιούνται πληρωτικά υλικά για τη βελτίωση της μηχανικής δομής και ενίσχυσης της αντοχής τους. Έτσι, η αποδόμηση τους είναι πολύ αργή. Στη φύση και ιδιαίτερα στις θάλασσες δεν υπάρχουν οι μηχανισμοί διάσπασής τους. Γι αυτό και χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντίσταση στην αποικοδόμησή τους. Ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες στο περιβάλλον που εναποτίθενται τα πλαστικά μπορεί να περάσουν και μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες χρόνια. (Plastics Europe, 2015)



**Φωτογραφία 1.3:** Πλαστικά απορρίμματα σε θάλασσα κατοικημένης περιοχής κατά τη συγκομιδή τους (πηγή: *inhabitant*)

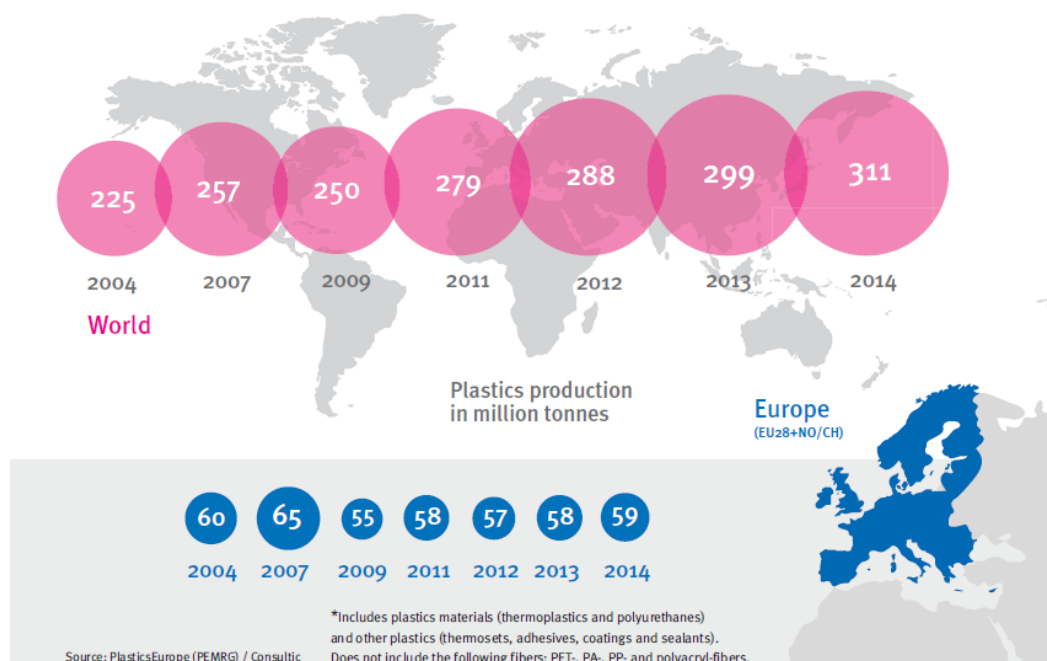
Τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή είναι ελαφριά και επιπλέουν στο νερό (PE & PP). Κατά συνέπεια, σημαντικές ποσότητες αυτών των πλαστικών απορριμμάτων «ταξιδεύουν» στους ωκεανούς και τελικώς ξεβράζονται στις ακτές (Thompson et al., 2009; Andrady, 2011; Engler, 2012). Τα πολυμερή που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το θαλασσινό νερό (PVC) έχουν την τάση να καταβυθίζονται κοντά στο σημείο όπου απορρίφθηκαν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ωστόσο, μπορούν ακόμα να μεταφερθούν από υποκείμενα ρεύματα (Engler, 2012). Επιπλέον, μικροβιακά φιλμ αναπτύσσονται γρήγορα στα βυθισμένα πλαστικά και αλλάζουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (Lobelle & Cunliffe, 2011). Εάν αυτά τα πλαστικά βυθιστούν, τότε ο βυθός γίνεται ο τελικός τους αποδέκτης, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που αρχικώς επέπλεαν (Barnes et al., 2009).



Τα συνθετικά πολυμερή υλικά μπορούν να πάρουν ουσιαστικά οποιοδήποτε σχήμα με διεργασίες έγχυσης ή εξώθησης (Moore, 2008). Είναι ευέλικτα υλικά τα οποία είναι φθηνό, ελαφρύ, ανθεκτικό και δεν αλλοιώνεται εύκολα. Έχουν υψηλές θερμικές και ηλεκτρικές τιμές μόνωσης και είναι πάρα πολύ πρακτικά (Thompson et al., 2009). Τα πλαστικά σχηματίζονται από μακριές αλυσίδες πολυμερικών μορίων που δημιουργούνται από οργανικές και ανόργανες πρώτες ύλες, όπως άνθρακα, πυρίτιο, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο. Τα υλικά αυτά συνήθως προέρχονται από το πετρέλαιο, τον άνθρακα και το φυσικό αέριο (Shah et al. , 2008).

Το 2004 παρήχθησαν παγκοσμίως 225 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού και με σταθερή αύξηση έφτασε το 2014 η παραγωγή στους 311 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού. Επίσης για την χρονία του η Κίνα κατέχει τα πρωτεία σε αυτόν τον τομέα με ποσοστό 26% και ακολουθεί η Ευρώπη σε ποσοστό 20%. Όσον αφορά στην παραγωγή των πλαστικών στην Ευρώπη, τα πρωτεία κατέχει η Γερμανία με ποσοστό 24,9% και ακολουθεί δεύτερη η Ιταλία με ποσοστό 14,3%. Από το 2007 έχει αυξηθεί αυτή σε ποσοστό 99,8%, παραμένοντας οι κυρίαρχοι των θαλάσσιων απορριμάτων σε ποσοστό 60-80%. Το μεγαλύτερο ποσοστό των απορριμάτων που ανέρχεται στο 37% αποτελούν τα «πλαστικά μίας χρήσης» (Plastics Europe, 2015).

#### Plastics\* production is stable in Europe and grows globally



**Διάγραμμα 1.1 :** Ετήσια παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως και στην Ευρώπη από το 2004 μέχρι το 2014 (πηγή: Plastics Europe, 2014)

Το 1972, οι E J. Carpenter και K L. Smith έγιναν οι πρώτοι ερευνητές που έκρουσαν τον κώδωνα του κινδύνου για την παρουσία των πλαστικών σωματιδίων στην επιφάνεια του βόρειου Ατλαντικού Ωκεανού. Σε δημοσίευσή τους στο περιοδικό Science, δήλωσαν ότι: «Η αύξηση της παραγωγής πλαστικών, σε συνδυασμό με τις πρακτικές διάθεσης απορριμμάτων στη σύγχρονη εποχή, θα οδηγήσει πιθανότατα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην επιφάνεια της θάλασσας. Επί του παρόντος, η μόνη γνωστή βιολογική δράση αυτών των σωματιδίων είναι ότι δρουν ως

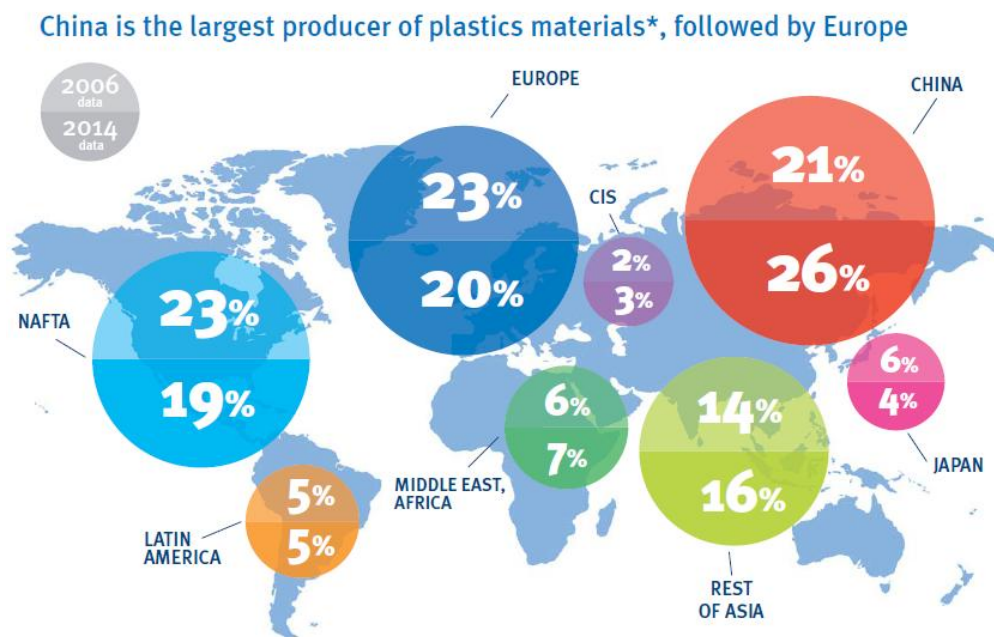




μια επιφάνεια για την ανάπτυξη βακτηρίων». Δεν αποτελεί έκπληξη ότι μόνο λίγους μήνες αργότερα έγινε αναφορά ότι έγινε κατάποση αυτών των σφαιριδίων πολυαιθυλενίου από τα ψάρια (Carpenter et al., 1972). Αρκετά εκατομμύρια τόνοι πλαστικών έχουν παραχθεί από τα μέσα του περασμένου αιώνα (πάνω από διακόσια εκατομμύρια τόνους ετησίως) (Barnes et al., 2009 ; Thompson et al., 2009 ; Andrady, 2011). Αυτό το είδος της ρύπανσης βρίσκεται σε ολή την έκταση των ωκεανών όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και ξεκάθαρα απειλεί το θαλάσσιο βιόκοσμο, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι είναι πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστεί και να περιοριστεί.

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.

Τα πλαστικά απορρίμματα προέρχονται κυρίως από παραγόμενο ή μεταποιημένο στερεό υλικό, με κυριότερο υπεύθυνο παράγοντα εμφάνισης τους τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι βλάβες που προκαλούν τα πλαστικά απορρίμματα 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. 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).



Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic

**Διάγραμμα 1.2:** Ποσοστό της παραγωγής πλαστικών το 2006 και το 2014 ανάλογα με τη χώρα προέλευσή τους (πηγή: PlasticsEurope, 2014)



Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του Φέργκιουσον (1974), μέλος του συμβουλίου της βρετανικής ομοσπονδίας πλαστικών και συνεργάτης του Ινστιτούτου των πλαστικών που δήλωσε ότι: «τα πλαστικά απορρίματα δεν προκαλούν σημαντική ρύπανση στο περιβάλλον παρά μόνο οπτική όχληση». Τα σχόλια του όχι μόνο φανερώνουν το πόσο οι καταστροφικές συνέπειες των πλαστικών στο περιβάλλον έχουν αγνοηθεί, αλλά επίσης και ότι η βιομηχανία των πλαστικών απέτυχε να προβλέψει την εκτίναξη της παραγωγής τους και της χρήσης τους τα τελευταία 30 χρόνια (Laist, 1987).

Τα σύνθετα πολυμερή 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).

### Τα πλαστικά που ανακτώνται από το θαλάσσιο περιβάλλον

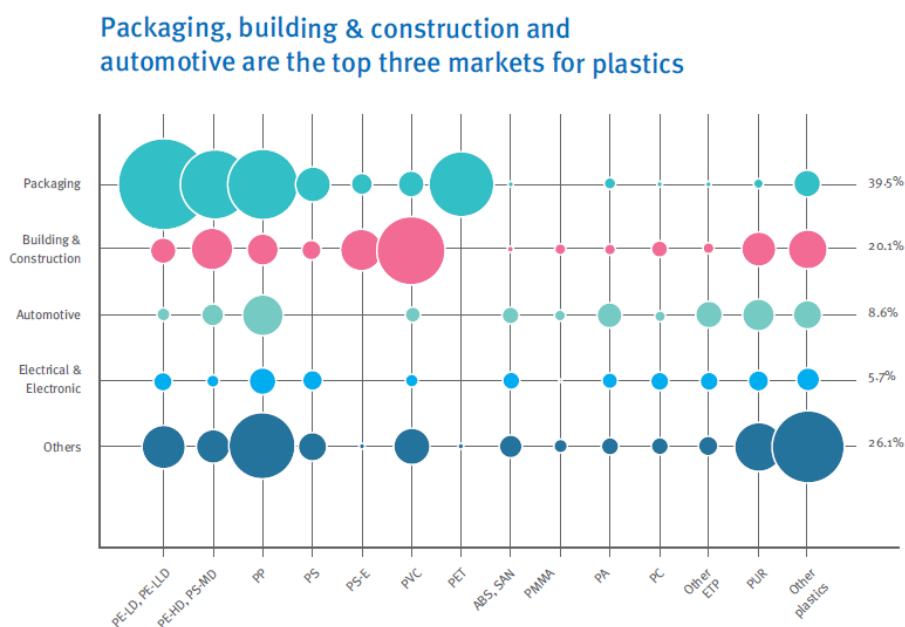
Τα πλαστικά είναι ελαφριά, μπορούν να λάβουν οποιαδήποτε μορφή και έχουν τη δυνατότητα να είναι διαφανή μεταξύ των άλλων δυνατοτήτων τους με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε μία σειρά από εφαρμογές. Το χαμηλό κόστος τους, οι άψογες μονωτικές δυνατότητες σε οξυγόνο και υγρασία, το γεγονός ότι δεν αντιδρούν με διάφορες τροφές και το ελαφρύ τους βάρος τα κάνουν να είναι άψογα υλικά για συσκευασία. Κοντά το ένα τρίτο από τα πλαστικά που παράγονται οδηγούνται στη δημιουργία συσκευασιών, συμπεριλαμβανομένων και των συσκευασιών μίας χρήσης που παρατηρούνται σε μεγάλο βαθμό στις παραλίες (Andrady, 2003). Το κατά πόσο από τους 75–80 εκατομμύρια τόνους των πλαστικών για συσκευασίες που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως κάθε χρόνο καταλήγει στους ωκεανούς δεν έχει εκτιμηθεί αξιόπιστα. Παρ' όλες τις αυστηρές οδηγίες της MARPOL 73/78 (Διεθνής Οργανισμός για την Πρόληψη Μόλυνσης στην Θάλασσα από Πλοία), άλλη πηγή αποτελούν τα σκάφη, τα κρουαζιερόπλοια, τα αλιευτικά και τα εμπορικά τα οποία πετάνε τα απορρίματα τους κατευθείαν στη θάλασσα. Ο άνεμος και τα υδάτινα ρεύματα τα διασκορπίζουν πιο γρήγορα, με αποτέλεσμα να διαχέονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις (Derraik, 2002).

Το εκτεταμένο ψάρεμα, οι διάφορες δραστηριότητες που συμβαίνουν στους ωκεανούς για λόγους ψυχαγωγίας, αλλά και το γεγονός ότι δημογραφικά υπάρχει η τάση για μετακίνηση σε παραθαλάσσιες περιοχές εκ μέρους των ανθρώπων, θα αυξήσουν στο μέλλον τα πλαστικά απορρίματα που βρίσκονται στους ωκεανούς. (Ribic et al., 2010). Οι χερσαίες πηγές συμπεριλαμβανομένων των παράκτιων απορριμάτων συνεισφέρουν στο 80% των πλαστικών απορριμάτων παγκοσμίως. Ολόκληρη η παγκόσμια κοινότητα ψαρέματος χρησιμοποιεί εξοπλισμό εξολοκλήρου από πλαστικό (Watson et al., 2006) και εν μέρος αυτού μπορεί είτε να χαθεί, είτε να πεταχτεί ανεύθυνα στη θάλασσα. Το προπυλένιο, το πολυαιθυλένιο και το ηγλον είναι τα βασικά είδη των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στον εξοπλισμό ψαρέματος. (Timmers et al., 2005; Klust, 1982). Περίπου το 18% των πλαστικών θαλάσσιων απορριμάτων που βρίσκεται στους ωκεανούς προέρχεται από τη βιομηχανία του ψαρέματος. Η θαλάσσιες καλλιέργειες αποτελούν έναν σημαντικό παράγοντα των πλαστικών απορριμάτων στους



ωκεανούς (Hinojosa and Thiel, 2009). Τα σφαιρίδια ριτίνης, τα οποία αποτελούν ένα συνηθισμένο μέρος των απορριμάτων, εισέρχονται σταθερά στους ωκεανούς από ατυχήματα κατά τις θαλάσσιες μεταφορές και από τη διαφυγή από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας (Gregory, 1996 ; Doyle et al., 2011 ; Ogata et al., 2009).

Η ποσοτικοποίηση των πλαστικών απορριμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον υποβαθμίζεται σημαντικά καθώς λαμβάνονται υπόψη μόνο αυτά που είναι στην επιφάνεια και όχι αυτά που βρίσκονται είτε στον πυθμένα των ωκεανών, είτε στο μέσο τους. Τα πλαστικά απορρίματα που είναι εμφανή στο ανθρώπινο μάτι είναι αυτά που επιπλέουν επομένως η πυκνότητά τους θα πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή του θαλασσινού νερού (που είναι περίπου 1,025). Παρόλα αυτά, ένα μέρος μόνο των πλαστικών που βρίσκουμε στο παράκτιο περιβάλλον έχει μικρότερη πυκνότητα από αυτή του θαλασσινού νερού. Πλαστικά με μεγαλύτερη πυκνότητα όπως το nylon έχουν την τάση να βυθίζονται και να φτάνουν και μέχρι τον πυθμένα της θάλασσας. (Barnes et al., 2009).



**Διάγραμμα 1.3:** Ποσοστά της ετήσιας παραγωγής πλαστικών ανάλογα με την χρήση τους (πηγή: *Plastics Europe, 2015*)

## Η υποβάθμιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος λόγω των πλαστικών απορριμάτων

Υπάρχουν σχετικά λίγες πληροφορίες σχετικά με τον αντίκτυπο των πλαστικών στα οικοσυστήματα των ωκεανών (Quayle, 1992; Wilber, 1987). Επιπλέον, μια εκτεταμένη γνώση σχετικά με τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους στο θαλάσσιο βιόκοσμο είναι γνωστή στη σύγχρονη εποχή (Goldberg, 1995). Οι απειλές για τη θαλάσσια ζωή είναι κυρίως μηχανικής φύσης, λόγω της κατάποσης των πλαστικών απορριμάτων από τα θαλάσσια ζώα, αλλά και λόγω της ανάμιξης τους σε ταινίες συσκευασίας, συνθετικά σχοινιά και τις γραμμές, ή παρασυρόμενα δίκτυα (Laist, 1987, 1997 ; Quayle, 1992). Δεδομένου ότι η χρήση των πλαστικών συνεχίζει να αυξάνεται, το ίδιο κάνει και η ρύπανση αυτών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Robards et al., 1995). Έχει εξεταστεί το περιεχόμενο του εντέρου χιλιάδων θαλάσσιων πτηνών σε δύο ξεχωριστές



μελέτες και διαπιστώθηκε ότι η κατάποση πλαστικών από αυτά ήταν σημαντικά αυξημένη τα τελευταία 10-15 έτη. Σε μία μελέτη που έγινε στο βόρειο ειρηνικό ωκεανό (Blight and Burger, 1997) βρέθηκαν πλαστικά κομματάκια στα στομάχια των 8 από τα 11 είδη θαλάσσιων πτηνών που αλιεύονται ως παρεμπίπτοντα αλιεύματα. Ο κατάλογος των επηρεαζόμενων ειδών υποδηλώνει ότι τα θαλάσσια πλαστικά συντρίμια επηρεάζουν ένα σημαντικό αριθμό ειδών (Laist, 1997). Επηρεάζουν τουλάχιστον 267 είδη σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένου του 86% των ειδών της θαλάσσιας χελώνας, το 44% όλων των θαλασσοπούλιων, και το 43% όλων των ειδών θηλαστικών της θαλάσσιας (Laist, 1997). Το πρόβλημα ίσως υποτιμάται αρκετά, καθώς τα περισσότερα θύματα είναι πιθανό να μην εξεταστούν λόγω των ευρείων περιοχών των ωκεανών, καθώς είτε βυθίζονται είτε τρώγονται από τα αρπακτικά ζώα (Wolfe, 1987). Υπάρχει επίσης ενδεχόμενος κίνδυνος για τα θαλάσσια οικοσυστήματα ο οποίος προέρχεται από τη συσσώρευση των πλαστικών απορριμμάτων στο θαλάσσιο πυθμένα. Η συσσώρευση αυτών των συντριμμίων μπορεί να αναστέλλει την ανταλλαγή αερίων μεταξύ των υπερκείμενων υδάτων και των νερών στον πυθμένα της θάλασσας, και η προκύπτουσα υποξία ή ανοξία στο βυθό μπορεί να επηρεάσει τη φυσιολογική λειτουργία των οικοσυστημάτων και να αλλάξει τη ζωή στο θαλάσσιο πυθμένα (Goldberg, 1994).

### Μικροπλαστικά



**Φωτογραφία 1.4:** Πλαστικό απόρριμα σε θάλασσα και η κατάποσή του από ψάρι (πηγή: National Geographic)

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένη ανησυχία σχετικά με τα μικροπλαστικά, τα οποία είναι είτε από την αρχική τους μορφή πολύ μικρά τεμαχίδια από πλαστικό, τα οποία χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία των καλλυντικών και των καθαριστικών, είτε προέρχονται από το θρυμματισμό των πολυμερών (Derraik, 2002; Ryan et al. 2009 ; Thompson et al., 2004). Το φαινόμενο επιζητά ιδιαίτερη προσοχή, αφού κάνει δυσκολότερη την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανση των πλαστικών. Η δυσκολία αυτή έγκειται κυρίως στο πολύ μικρό μέγεθος που τα χαρακτηρίζει. Οι όροι «μικροπλαστικά» και «μικροαπορρίματα» έχουν οριστεί από διάφορους ερευνητές (Gregory and Andrady, 2003) ως τα πλαστικά κομματάκια που είναι μετα βίας ορατά από το ανθρώπινο μάτι και έχουν διάμετρο από περίπου 0.06 έως 0.5 mm, ενώ κομματάκια μεγαλύτερα από αυτά ονομάζονται «μεσοπλαστικά». Άλλοι ερευνητές συμπεριλαμβανομένης μίας νεώτερης μελέτης πάνω σε αυτά (Arthur et al., 2009) τα ορίζουν ως τεμαχίδια από πλαστικό με μέγεθος μικρότερο των 5mm και μεγαλύτερο από 333 μm. Πλαστικά με μέγεθος από μερικά μm έως 500μm (5mm) είναι αυτά που συναντάμε στο παράκτιο περιβάλλον (Obbard, 2006; Barnes et al., 2009).



**Φωτογραφία 1.5:** πλαστικά απορρίμματα αναμιγμένα μέσα στην άμμο παραλίας κοντά σε κατοικημένη περιοχή (πηγή:Capital wired)

Η υποβάθμιση των πλαστικών συνεπάγεται μίας χημικής αλλαγής που μειώνει το μοριακό τους βάρος. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της εκτεταμένης έκθεσής τους στην ηλιακή ακτινοβολία και ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην κατακερμάτιση του πλαστικού υλικού. Τα κομμάτια που δημιουργούνται από αυτόν τον θρυμματισμό είναι πολύ μικρού μεγέθους και μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω μέσω μικροβιακών διεργασιών, με μετατροπή του άνθρακα σε CO<sub>2</sub> (Andrady, 2011). Η διάσπαση και ο θρυμματισμός των πλαστικών πραγματοποιείται σε πιο γρήγορο ρυθμό όταν βρίσκονται αυτά σε θερμότερα κλίματα λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας (T. O'Brine, 2010).

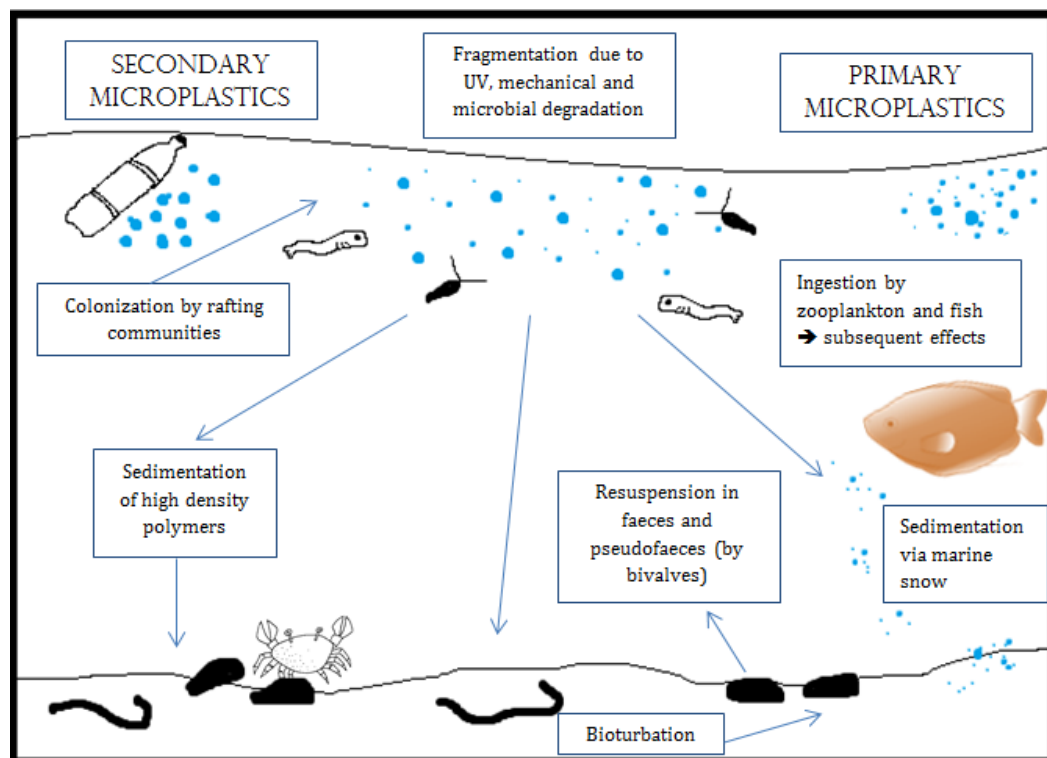
Τα μικροπλαστικά, τα οποία είναι είδος των ανθρωπογενών απορριμάτων, συγκεντρώνονται στους ωκεανούς τουλάχιστον τις τελευταίες 4 δεκαετίες (Thompson et al., 2004, 2005). Δείγματα που έχουν συλλεχθεί από την επιφάνεια των νερών ή από την άμμο των ακτών παρουσιάζουν μικροπλαστικά, συμπεριλαμβανομένου τεμαχιδίων καθαρού πολυμερούς, και μικρότερα κομματάκια πλαστικού (fragments) τα οποία λαμβάνονται από ένα μεγαλύτερο πλαστικό απόρριμα (Moore, 2008).

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, 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).

Επιπροσθέτως, επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) οι οποίοι δημιουργούνται παγκοσμίως στα θαλάσσια περιβάλλοντα, σε μικρές συγκεντρώσεις προσκολλούνται στα μεσο/μικροπλαστικά μέσω τμηματοποίησης (partitioning). Η υδροφοβικότητα που έχουν τα POPs δημιουργεί τέτοιες

συνθήκες έτσι ώστε η συγκέντρωσή τους στα μέσο/μικρο πλαστικά να είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από αυτή στο θαλασσινό νερό. Αυτά τα μολυσμένα πλαστικά όταν καταποθούν από τα θαλάσσια είδη παρουσιάζουν μία διαδρομή η οποία μας δείχνει πως τα POPs εισέρχονται στη τροφική αλυσίδα. Το μέγεθος της βιοδιαθεσιμότητας των διαλυμένων POPs στα μικροπλαστικά στο περιβάλλον (Moore, 2008) και η πιθανή βιο-μεγέθυνση τους στην τροφική αλυσίδα (Teuten et al., 2007) δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς μέχρι στιγμής. Σε αντίθεση με μεγαλύτερα κομμάτια πλαστικών, τα μικροπλαστικά δεν είναι ορατά σε γυμνό μάτι. Ακόμα και τα μεσοπλαστικά όταν είναι αναμειγμένα με άμμο δεν είναι εύκολο να διακριθούν. Η λήψη δειγμάτων με απόχη φυσικά δεν συλλέγει τα μικρότερα μικροπλαστικά και δεν αποτελεί έτσι σταθερή, αποδεκτή μέθοδος για την απαρίθμηση αυτών στο νερό ή στην άμμο.



**Διάγραμμα 1.4:** απεικόνιση διαδικασίας τμηματοποίησης πολυμερών λόγω UV ακτινοβολίας  
(πηγή: Science and Education Publishing)



Τόσο η διάσπαση, δηλαδή η τμηματοποίηση του υλικού όσο και η υποβάθμισή, δηλαδή η χειροτέρευση της αρχικής κατάστασης του υλικού, των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών που οδηγεί στη δημιουργία των μικροπλαστικών οφείλεται κυρίως σε δύο παράγοντες. Αρχικά, στην ικανότητα των πολυμερών να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης, της οξειδωσης τους και τελικώς της διάσπασής τους. Η ηλιακή ακτινοβολία προκαλεί στα πολυμερή θερμική οξείδωση λόγω της υπέρυθρης ακτινοβολίας (760-2500 nm), αλλά και φωτοαποδόμηση κυρίως από την ακτινοβολία UV- A, η οποία έχει μήκος κύματος από 315 – 400 nm και σε δευτερεύοντα βαθμό από την UV- B, η οποία έχει μήκος κύματος 280 – 315 nm. Επίσης, η υποβάθμιση των πολυμερών εξαρτάται και από την παρουσία συγκεκριμένων μικροοργανισμών (Andrady, 2011).

Όταν ένα πολυμερές απορροφά ενέργεια από ακτινοβολία UV, τότε κάποια από τα ηλεκτρόνια του μεταβαίνουν σε μεγαλύτερες στοιβάδες και επίπεδα ενέργειας, και επομένως γίνονται λιγότερο σταθερά και ταυτόχρονα ενεργά. Όσο είναι έτσι η κατάστασή τους μπορούν να διατελέσουν γρήγορες μετατοπίσεις από πρώτο στάδιο σε τρίτο στάδιο φόρτισης και έχουν την τάση να απορρίπτουν την ενέργεια που δέχονται μέσω διάφορων μηχανισμών. Αυτοί οι μηχανισμοί μπορούν να ομαδοποιηθούν σε φωτοφυσικές διεργασίες, οι οποίες δεν περιλαμβάνουν μόνιμες χημικές αλλαγές και σε φωτοχημικές διεργασίες, οι οποίες οδηγούν με τη σειρά τους σε αντιδράσεις υποβάθμισης των πολυμερών και κατ' επέκταση δημιουργία μικροπλαστικών. Οι φωτοφυσικές διεργασίες ακολουθούν μια σειρά από διαφορετικές οδούς που στοχεύουν στην επαναφορά του πολυμερούς στο αρχικό ενεργειακό επίπεδο. Μεταφορά από ένα ενεργειακό επίπεδο σε ένα άλλο μπορεί είτε να προκαλέσει σταθεροποίηση του πολυμερούς, είτε να ενεργοποιήσει το πολυμερές, στην περίπτωση που αυτό δεν μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια από μόνο του. Οι περισσότερες φωτοφυσικές διεργασίες καταλήγουν στην επανεκπομπή της ενέργειας που δέχονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Εάν δεν συμβεί αυτό τότε η ενέργεια αυτή θα καταστρέψει τους δεσμούς του πολυμερούς με αποτέλεσμα την χημική μετατροπή της σύνθεσής του και επομένως τη υποβάθμισή του. Οι φωτοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν μια σειρά από αντιδράσεις υποβάθμισης. Όσον αφορά στην οξείδωση, είναι κυρίαρχη στην υποβάθμιση των πολυμερών, καθώς από μόνη της η ακτινοβολία δεν μπορεί να διασπάσει τα περισσότερα πολυμερή (Bernard Baum & R.D. Deanin, 2008).

## Η αποδόμηση των πλαστικών σε θαλάσσιες συνθήκες

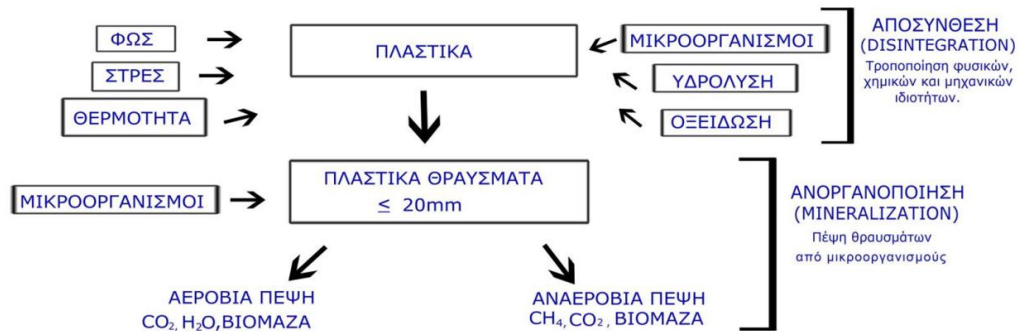
Η αποδόμηση είναι μια χημική αλλαγή που μειώνει δραστικά το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς, αφού «χάνεται» ένα ποσοστό της μάζας του. Δεδομένου ότι η μηχανική ακεραιότητα των πλαστικών εξαρτάται πάντοτε από το υψηλό μέσο μοριακό βάρος, οποιαδήποτε σημαντική έκταση της υποβάθμισης αναπόφευκτα αποδυναμώνει το υλικό σε τέτοιο βαθμό όπου τα υποβαθμισμένα σύνθετα πολυμερή γίνονται τόσο εύθραυστα ώστε να καταρρεύσουν σε μορφή σκόνης. Ακόμη και αυτά τα θραύσματα, που συχνά δεν είναι ορατά με γυμνό μάτι, μπορεί να οξειδωθούν και να μετατραπούν σε CO<sub>2</sub> και έτσι να ενσωματωθούν στη θαλάσσια βιομάζα. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να χρησιμοποιηθεί όλο το οργανικό κλάσμα του πολυμερούς και ονομάζεται πλήρης ανοργανοποίηση (Andrady, 1994, 1998; Eubeler et al., 2009). Η αποδόμηση των πλαστικών γενικά κατηγοριοποιείται με βάση την αιτία που την προκαλεί. Ειδικότερα, έχουμε:



- **Βιοαποδόμηση:** Οφείλεται στη δράση των ζωντανών οργανισμών που συνήθως είναι μικρόβια.
- **Φωτο-αποδόμηση:** Οφείλεται στη δράση του φωτός (συνήθως το ηλιακό φως σε υπαίθρια έκθεση).
- **Θερμο-οξείδωση:** Οφείλεται στην αργή οξειδωτική υποβάθμιση σε μέτριες θερμοκρασίες.
- **Θερμική αποδόμηση:** Οφείλεται στη δράση των υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες δεν μπορούν να δημιουργηθούν στο φυσικό περιβάλλον.
- **Υδρόλυση:** Οφείλεται στην αντίδραση με το νερό.

Στα κοινά πολυμερή όπως για παράδειγμα LDPE, HDPE, PP και Nylon στο θαλάσσιο περιβάλλον κατά την έκθεση τους στο φως του ήλιου και ειδικότερα στην ακτινοβολία UV-B, η οποία είναι αυτή που εκκινεί κυρίως τη φωτο-οξειδωτική αποδόμηση, όταν αρχίσει αυτή μπορεί επίσης να προχωρήσει και η θερμο-οξείδωση για κάποιο χρονικό διάστημα, χωρίς την ανάγκη για περαιτέρω έκθεση σε ακτινοβολία UV. Η αυτοκαταλυτική αλληλουχία της αντίδρασης της αποδόμησης μπορεί να προχωρήσει όσο το οξυγόνο είναι διαθέσιμο στο σύστημα. Στη διαδικασία της αποδόμησης το μοριακό βάρος του πολυμερούς μειώνεται και οι λειτουργικές ομάδες πλούσιες σε οξυγόνο πολλαπλασιάζονται στο πολυμερές. Οι άλλοι τύποι διεργασιών αποδόμησης είναι τάξεις μεγέθους πιο αργές σε σύγκριση με το φως που προκαλεί την οξειδωτική αποδόμηση των πλαστικών. Τέλος, η υδρόλυση δεν είναι συνήθως ένα σημαντικός μηχανισμός αποδόμησης στο θαλασσινό νερό. Η αποδόμηση των πλαστικών που προκαλείται από την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία αποτελεί έναν πολύ αποτελεσματικό μηχανισμό κατά την έκθεσή τους στον αέρα. Όμως, όταν το ίδιο πλαστικό υλικό που εκτίθεται στο φως του ήλιου στην ίδια θέση ενώ επιπλέει στο θαλασσινό νερό, η υποβάθμιση επιβραδύνεται σοβαρά (Andrady and Pegram, 1990,1989 a,b) and (Andrady et al., 1993). Η καθυστέρηση της αποδόμησης των πλαστικών που εκτίθενται στα καιρικά φαινόμενα ενώ επιπλέουν στο θαλασσινό νερό οφείλεται κατά κύριο λόγο στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και στις χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου που επικρατούν στα υδάτινα περιβάλλοντα. Σε αντίθεση με τα δείγματα που εκτίθενται στον αέρα, η θερμοκρασία διατηρείται σε χαμηλότερη τιμή στο νερό, επιβραδύνοντας έτσι την αντίδραση (Muthukumar et al., 2011).

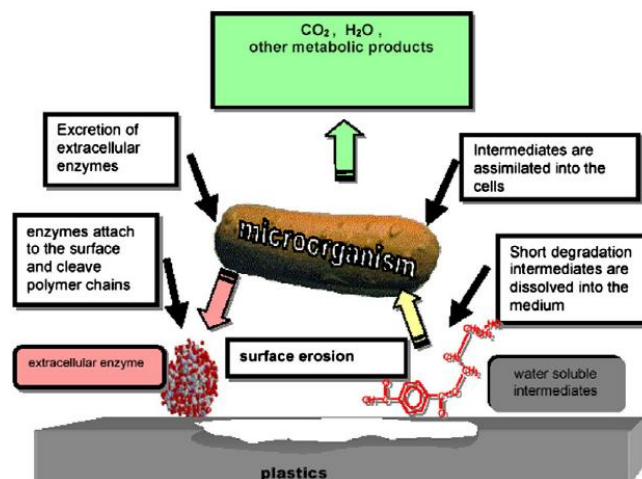




**Διάγραμμα 1.5:** παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία πλαστικών θραυσμάτων(πηγή:foodbites.eu)

Η αποδόμηση των πλαστικών φιλμ είναι μία πολύπλοκη διαδικασία. Ο βασικοί μηχανισμοί είναι γνωστοί αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις περισσότεροι του ενός μηχανισμού λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και συνεργατικά κατά τη διάρκεια του πολυκαιρισμού του φιλμ. Πειράματα με επιταχυνόμενη και βεβαιωμένη γήρανση συχνά εκτελούνται από πολλές εταιρίες για να προσδιορίσουν το χρόνο ζωής των πλαστικών αυτών φιλμ (Silsoe Research Institute , 2004). Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα για την αποδόμηση αυτών παρουσιάζονται παρακάτω:

## Βιοαποδόμηση

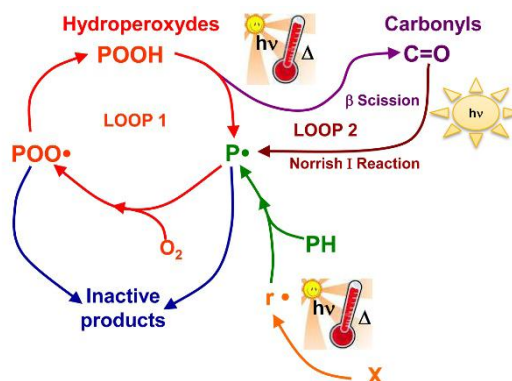


**Φωτογραφία 1.6:** διεργασίες βιοαποδόμησης πλαστικού(πηγή:Researchgate.net)

Η χημική αποδόμηση προκαλείται από συγκεκριμένα χημικά οξέα και αλκάλια. Η χρήση συγκεκριμένων μικροοργανισμών και ενζύμων για την υποβάθμιση ενός πολυμερούς έχει κατηγοριοποιηθεί ως βιοαποδόμηση των πολυμερών. Πολλοί τύποι πλαστικών έχει αποδειχθεί ότι είναι βιοαποδομήσιμοι και οι μηχανισμοί αποδόμησης τους σταδιακά γίνονται πιο σαφείς.

Πολύ μικρές διαφοροποιήσεις στη χημική δομή των πολυμερών θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές της βιοαποδομησιμότητάς τους. Η βιοαποδομησιμότητα εξαρτάται από το μοριακό βάρος, τη μορφή και τη κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Ισχύει ότι όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος τόσο μειώνεται η ταχύτητα αποδόμησης του. Δύο κατηγορίες ενζύμων συμπεριλαμβάνονται στη διαδικασία αυτή, οι ενδοκυτταρικές και οι εξωκυτταρικές πολυμεράσες. Τα εξω-ένζυμα από τους μικροοργανισμούς πρώτα καταστρέφουν τα σύνθετα πολυμερή δημιουργώντας τόσο μικρές αλυσίδες πολυμερούς ώστε να διαπεράσουν μέσα από το κυτταρικό τείχος και να χρησιμοποιηθούν ως πηγές άνθρακα και ενέργειας. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται αποπολυμερισμός (depolymerization). Όταν περάσει ο χρόνος και παραχθούν τα τελικά προϊόντα τα οποία είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό και μεθάνιο, τότε αυτή η διαδικασία ονομάζεται ανοργανοποίηση (mineralization). Διαφορετικά είναι τα προϊόντα που παράγονται ανάλογα με το αν η αποδόμηση γίνει αερόβια ή αναερόβια. (Premraj & Doble, 2004)

### Θερμική οξείδωση



**Φωτογραφία 1.7:** διεργασίες θερμικής οξείδωσης(πηγή:Researchgate.net)

Η θερμική αποδόμηση των πολυμερών συμβαίνει τυχαία σε όλο τον όγκο του πολυμερούς και η αποικοδόμηση της αλυσίδας ξεκινάει από τη θερμική ενέργεια που παρέχεται μέσω του φωτός και UV ακτινοβολίας. Η αντίδραση αποπολυμερισμού στη θερμική αποικοδόμηση δεν χρειάζεται να ξεκινήσει από το άκρο του μακρομορίου, αντ' αυτού, οι «ατέλειες» στη δομή της αλυσίδας αποτελούν τον αδύναμο κρίκο από τον οποίο ξεκινάει ο αποπολυμερισμός. Οι πολύπλοκες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως η ταχύτητα θέρμανσης, η πίεση, το μέσο της αντίδρασης και τη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Τα πολυμερή έχουν μεγάλο ιξώδες, το οποίο περιπλέκει την διεργασία παρεμποδίζοντας την μεταφορά θερμότητας και μάζας. Η θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση των πολυεστέρων παράγει ένα φάσμα από προϊόντα όπως φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, φορμικό οξύ, οξικό οξύ, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Εκτός από τις παραπάνω ενώσεις, έχουν προσδιοριστεί και άλλες ενώσεις, όπως υδροξυαλδεΰδες, υδρόξυοξέα, κ.α., αλλά σε πολύ μικρά ποσοστά.



## Θερμική αποδόμηση

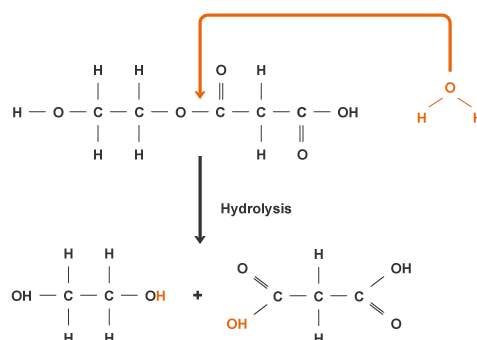


**Φωτογραφία 1.8 :** μηχανή δημιουργίας συνθηκών για τη διαδικασία της θερμικής αποδόμησης(πηγή:stuba.sk)

Η θερμική αποδόμηση (πχ. Πυρόλυση) των πολυμερών είναι ένα είδος μοριακής αλλοίωσης ως αποτέλεσμα της υπερθέρμανσής τους. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εμφανιστούν στη φύση χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση, οι συνιστώσες της μεγάλης αλυσίδας των πολυμερών μπορεί να αρχίζουν να διαχωρίζονται (μοριακή σχάση) και αντιδρούν μεταξύ τους και αλλάζουν τις ιδιότητες τους. Επομένως, η θερμική αποικοδόμηση δημιουργεί ένα τέτοιο όριο στην θερμοκρασία που είναι λειτουργικά τα πλαστικά μέχρι να παρουσιαστεί μείωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Πράγματι, εκτός εάν αποφευχθεί ορθά, μπορεί να συμβεί σημαντική θερμική αποδόμηση σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από εκείνες στις οποίες η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι εμφανής. Οι χημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται στη θερμική υποβάθμιση οδηγούν σε φυσικές και οπτικές αλλαγές των ιδιοτήτων του πολυμερούς, οι οποίες συνδέονται άμεσα με τις αρχικές ιδιότητες αυτού. Τα προϊόντα της θερμικής αποδόμησης μπορεί να περιλαμβάνουν ένα πολύπλοκο μίγμα ενώσεων, που περιλαμβάνουν αλλά δεν περιορίζονται, σε μονοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, αλειφατικές αμίνες, κετόνες, νιτρίλια, και κυανιούχο υδρογόνο, το οποίο μπορεί να είναι εύφλεκτο και τοξικό. Τα συγκεκριμένα υλικά που παράγονται ποικίλουν ανάλογα με τα πρόσθετα και χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται, με τη συγκεκριμένη θερμοκρασία που επικρατεί, με το χρόνο έκθεσης καθώς και με άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες.



## Υδρόλυση



**Φωτογραφία 1.9 :** χημική αναπαράσταση της διαδικασίας της υδρόλυσης(πηγή:bbc.co.uk)

Η υδρόλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία καταστρέφονται οι χημικοί δεσμοί μίας ουσίας όπως για παράδειγμα του πλαστικού με τη βοήθεια του νερού. Μέσω της υδρόλυσης προστίθενται νερό στο μόριο με αποτέλεσμα αυτό να χωρίζεται σε δύο ή περισσότερα μέρη. Έτσι, το σύστημα γίνεται ιονισμένο αφού υπάρχει αλληλεπίδραση ατόμων υδρογόνου. Επιπρόσθετα, είναι γνωστό ότι όσον αφορά στα πολυμερικά αμίδια, αυτά μπορούν να υδρολυθούν υπό την παρουσία ενός παράγοντα υδρόλυσης, για παράδειγμα ένα αλκάλιο ή ένα οξύ σε αυξημένη θερμοκρασία ώστε να δημιουργηθεί το αντίστοιχο ελεύθερο οξύ. Ωστόσο, ο ρυθμός της εν λόγω υδρόλυσης είναι συνήθως αργή και μπορεί να οδηγήσει σε παράπλευρες αντιδράσεις που θα δημιουργήσουν παραπροϊόντα λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών που θα πρέπει να επικρατούν για να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός μετατροπής. Στην περίπτωση των μονομερών ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί υπέρηχοι για να διευκολυνθεί η υδρόλυση σε ετερογενή συστήματα. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι για την υδρόλυση των πολυμερικών αμιδίων η χρήση των υπερήχων μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τόσο την ταχύτητα της αντίδρασης όσο και το βαθμό μετατροπής τους.

## Φωτο-αποδόμηση

Η φωτο-αποδόμηση είναι η αποδόμηση ενός φωτο-αποδομήσιμου μορίου που προκαλείται από την απορρόφηση των φωτονίων. Ωστόσο, και άλλες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορούν να προκαλέσουν φωτο-αποδόμηση. Η φωτοδιάσπαση λοιπόν περιλαμβάνει την διάλυση των μορίων σε μικρότερα κομμάτια από τα φωτόνια. Περιλαμβάνει επίσης την αλλαγή του σχήματος του μακρομορίου έτσι ώστε να καταστεί μη αντιστρεπτή η κατάσταση του. Μια κοινή αντίδραση φωτο-διάσπασης είναι η οξειδωση. Η ύπαρξη των χρωμοφόρων ομάδων (chromophores) στα μακρομόρια αποτελεί προϋπόθεση για την έναρξη οποιασδήποτε φωτοχημικής αντίδρασης (Schnebel , 1981). Κετόνες, κινίνες, και υπεροξείδια είναι εκκινητές για διαφορετικά είδη αποδομητικής αντίδρασης ή χημικής τροποποίησης που συμβαίνει στις οργανικές ενώσεις (Kaczmarek et al. , 1999). Απορροφούν το φως μέχρι περίπου τα 380 nm, το οποίο προκαλεί διέγερση ή διάσπαση τους σε ιόντα. Είναι γεγονός επίσης ότι μπορεί να αρχίσει η διαδικασία της αποδόμησης του πολυμερούς και άλλων μετασχηματισμών του με αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από ένα μακρομόριο (Rabek , 1993 & 1996). Επιπλέον, η φωτοδιάσπαση



μπορεί να συμβεί είτε με απουσία οξυγόνου (διάσπαση της αλυσίδας ή δημιουργία σταυροδεσμών), είτε με παρουσία οξυγόνου (φωτο-οξειδωτική υποβάθμιση). Η διαδικασία της φωτο-οξειδωτικής αποδόμησης επιταχύνεται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) καθώς και από άλλους καταλύτες, αλλά και από τις αυξημένες θερμοκρασίες που μπορεί να επικρατούν.

### Χρωμοφόρα (Chromophores)

Χρωμοφόρο ονομάζεται το τμήμα ενός μορίου το οποίο είναι υπεύθυνο για το χρώμα αυτού. Το χρώμα προκύπτει όταν ένα μόριο απορροφά ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός και μεταδίδει ή ανακλά άλλα. Το χρωμοφόρο είναι μια περιοχή στο μόριο όπου η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο διαφορετικών μοριακών τροχιακών εμπίπτει στο εύρος του ορατού φάσματος. Το ορατό φως που προσπίπτει στο χρωμοφόρο μπορεί έτσι να απορροφηθεί και να μετατρέψει την κανονική κατάστασή του μορίου σε μια διεγερμένη. Έτσι, κατά αυτόν τον τρόπο οι χρωμοφόρες περιοχές στα πολυμερή είναι οι υπεύθυνες για την αποδόμηση του μέσω της απορρόφησης της UV ακτινοβολίας δημιουργώντας έτσι μία διεγερμένη κατάσταση στην δομή του μακρομορίου ή οποία οδηγεί τελικώς μέσω διεργασιών σε σχάση της αλυσίδας του και επομένως, μακροσκοπικά, σε αλλοίωση ή υποβάθμιση ή ακόμα και τμηματισμό της μάζας του.

**Πίνακας 1.1:** χαρακτηριστικά απορροφητικότητα διαφόρων χρωμοφόρων ομάδων(πηγή: slideshare.net)

*Absorption Characteristics of Some Common Chromophores*

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$	Type of transition
Alkene	$C_6H_{13}HC=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}C \equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178 196 225	10,000 2,000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ — —
Carbonyl	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CCH_3 \\ \\ O \\    \\ CH_3CH \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	186 280	1,000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
		<i>n</i> -Hexane	180 293	Large 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3COH \end{array}$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CNH_2 \end{array}$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$H_3CN=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$CH_3NO_2$	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$



### Παράγοντες που προκαλούν φωτο-αποδόμηση

Σε γενικές γραμμές, πολλοί είναι οι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την πρόκληση της φωτο-αποδόμησης των πολυμερών. Όμως, γενικά μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες (Schnabel, 1981):

- I) Εσωτερικές προσμίξεις, οι οποίες μπορεί να περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες που υπάρχουν στα μακρομόρια κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού και περιλαμβάνουν:
  - 1) Υπεροξείδια
  - 2) Καρβονυλικές ομάδες
  - 3) Διπλοί δεσμοί άνθρακα
  - 4) Υπολείματα της κατάλυσης
  - 5) Σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου με το οξυγόνο
  
- II) Εξωτερικές προσμίξεις, οι οποίες και αυτές περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες και είναι οι εξής:
  - 1) Ίχνη από διαλύτες και καταλύτες
  - 2) Ενώσεις από τη μολυσμένη αστική ατμόσφαιρα και το νέφος, όπως πολυπυρηνικοί υδρογονάνθρακες (ναφθαλίνη)
  - 3) Πρόσθετα όπως για παράδειγμα χρωστικές, βαφές, θερμικοί σταθεροποιητές και φωτοσταθεροποιητές
  - 4) Ίχνη από μέταλλα και οξείδια μετάλλων

Η UV ακτινοβολία είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τη ζωή των πολυμερών στο εξωτερικό περιβάλλον. Η αποδόμηση στα πολυμερή, και όχι μόνο, λόγω της UV ακτινοβολίας ονομάζεται φωτο-αποδόμηση. Οι χημικοί μηχανισμοί που συμβαίνουν και επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες είναι οι εξής:

- Μηχανισμός διάσπασης της αλυσίδας (chain scission)
- Μηχανισμός δημιουργίας σταυροδεσμών (cross linking)
- Οξειδωτικές αντιδράσεις (Oxidative reactions)

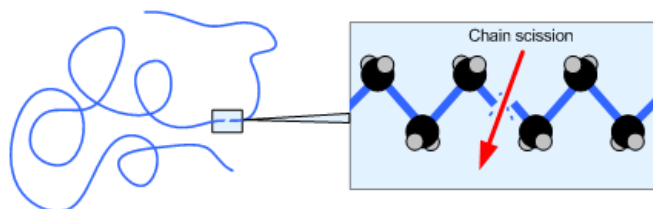
Έχουν γίνει εκτενείς μελέτες σε μια πολύ μεγάλη ποικιλία πολυμερών σχετικά με τον πολυκαιρισμό τους και σχεδόν σε κάθε περίπτωση οι αντιδράσεις που συμμετείχαν στις πραγματικές φωτο-αποδομητικές διεργασίες, συμμετείχαν και στις διεργασίες φωτο-οξείδωσης. Επίσης, έδειξαν ότι ο ρυθμός οξείδωσης ήταν στενά συνδεδεμένος με την ένταση της UV ακτινοβολίας που απορροφόνταν. Ένα από τα πιο συχνά χρωμοφόρα που απορροφούν την UV ακτινοβολία είναι η ομάδα των καρβονυλικών κετονών, η οποία δημιουργείται μέσω θερμικής



οξειδωσης πολυμερών. Αυτή η κατηγορία έχει αποδειχθεί ότι είναι η κύρια υπαίτια για την αποδόμηση του πολυαιθυλενίου. (Guillet , 1972)

Η φωτο-αποδόμηση γενικώς έχει θεωρηθεί ως αποτέλεσμα οξειδωτικών διεργασιών, οι οποίες μεταβάλλουν την αρχική δομή ενός πολυμερούς μέσω διάσπασης της αλυσίδας του (chain scission) και μέσω της δημιουργίας των σταυροδεσμών των ατόμων του οξυγόνου με τους χημικούς δεσμούς του πολυμερούς (cross-linking) (Rabek, 1996 ; Liu et al., 1995). Εκτός από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το πολυμερές και άλλες παράμετροι επηρεάζουν την αποδόμηση όπως είναι η δομή του ίδιου του πολυμερούς, δηλαδή τα υπολείμματα της κατάλυσης, και η χρήση σταθεροποιητών. Η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από ένα πολυμερές στη συνέχεια φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν να συμβούν σαν συνέπεια της ενεργοποίησης της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς. Για να ξεκινήσει η διαδικασία της φωτο-αποδόμησης θα πρέπει πρώτα να απορροφηθεί η UV ακτινοβολία από το πλαστικό φιλμ. Το πολυαιθυλένιο (PE) από μόνο του χωρίς την προσθήκη χρωμοφόρων δεν μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μεγαλύτερη των 290 nm. Το βήμα της απορρόφησης της ακτινοβολίας ξεκινάει από τις εξωτερικές προσμίξεις ή από τα υπολείμματα της κατάλυσης μαζί με σύνολα χρωμοφόρων, τα οποία είναι παρόντα στο πολυμερές ή από υδροπεροξειδιακά ή κετονικά σύνολα, τα οποία εισάγονται κατά τη διεργασία. Όταν τα ελεύθερα ιόντα δημιουργηθούν στο στάδιο της εκκίνησης (initiation), η διαδικασία της φωτο-οξειδωσης ξεκινάει, παράγοντας διάφορα προϊόντα οξειδωσης και τελικά οδηγώντας σε υποβάθμιση του φιλμ πολυαιθυλενίου.

#### Μηχανισμός διάσπασης της αλυσίδας (chain scissions)



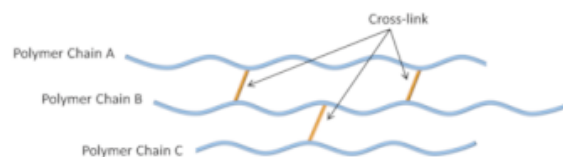
**Φωτογραφία 1.10 :** Παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού *chain scission* (πηγή: [xapps.xyleminc.com](http://xapps.xyleminc.com))

Κατά τον μηχανισμό του chain scissions ουσιαστικά επιτυγχάνεται σχάση των πολυμερικών αλυσίδων ως αποτέλεσμα της φωτο-οξειδωσης που μπορεί να του συμβεί. Ειδικότερα, η φωτο-οξειδωση των πολυολεφίνων, κυρίως του πολυαιθυλενίου (PE) και του πολυπροπυλενίου (PP), έχει μελετηθεί εκτενώς σε πολλές εργαστηριακές μελέτες. Είναι γνωστό επίσης ότι η τροποποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων αυτών των πολυμερών κατά την έκθεση τους στο ηλιακό φως υπό την παρουσία αέρα, οφείλεται κυρίως σε διάτμηση της μοριακής τους αλυσίδας (chain scissions) και είναι γενικά δεκτό ότι είτε οι κετόνες ή/και τα υδροϋπεροξειδία εμπλέκονται σε αυτή τη διαδικασία. Οι τύπου Norrish I & II αντιδράσεις των κετονών οδηγούν στη σχάση της αλυσίδας του πολυμερούς (chain scissions), εάν η εκάστοτε καρβονυλική ομάδα αποτελεί μέρος της βασικής δομής του πολυμερούς. Ωστόσο η αντίδραση τύπου I δεν αναμένεται να είναι πολύ σημαντική στη στερεή κατάσταση του πολυμερούς, λόγω της δράσης τους που ευνοεί τον ανασυνδυασμό των ελεύθερων ιόντων. Όσον αφορά στην αντίδραση τύπου II, εφόσον απαιτείται κινητικότητα της μακρομοριακής αλυσίδας για να σχηματιστεί μία κυκλική ενδιάμεση



αλυσίδα , είναι πιθανώς αμελητέα όταν γίνεται κάτω από το όριο της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης. Η φωτο-αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων έχει αποδειχθεί ότι παίζει κυρίαρχο ρόλο στη σχάση της αλυσίδας των πολυμερών. Επιπροσθέτως, οι ρίζες αλκοξυλίου που παράγονται και αποσυντίθενται από τη β-σχάση (chain scission) έχουν ως αποτέλεσμα, τουλάχιστον εν μέρει, το σπάσιμο της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. (G. Geuskens & M. S. Kabamba , 1981)

### Μηχανισμός δημιουργίας σταυροδεσμών (cross-linking)



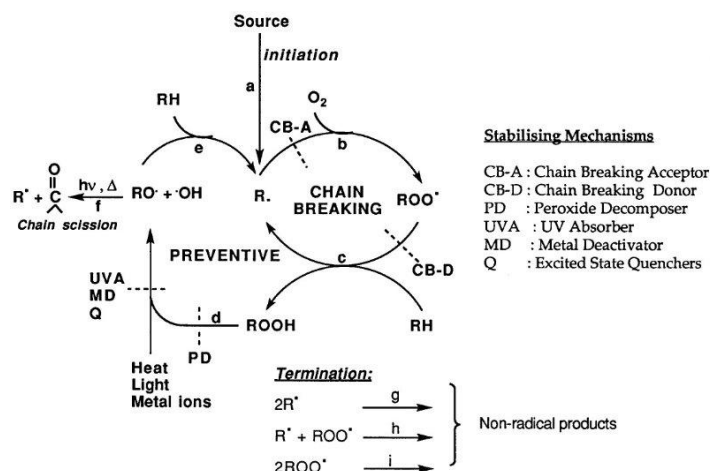
**Φωτογραφία 1.11 :** Παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού των φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στα πολυμερή (πηγή: [soft-matter.seas.harvard.edu](http://soft-matter.seas.harvard.edu))

Μία διασταυρούμενη σύνδεση (cross-link) είναι ένας δεσμός που συνδέει μία αλυσίδα πολυμερούς με μία άλλη. Μπορεί να αποτελείται από ομοιοπολικούς δεσμούς ή από ιοντικούς δεσμούς. Όταν ο όρος «cross-linking» χρησιμοποιείται στο πεδίο συνθετικής επιστήμης των πολυμερών, συνήθως αναφέρεται στη χρήση cross-links για τη δημιουργία κάποιας διαφοροποίησης των φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις (cross-links), χάνουν κάποια από την ικανότητά τους να κινούνται ως μεμονωμένες πολυμερικές αλυσίδες. Για παράδειγμα, ένα υγρό πολυμερές, όπως είναι η ρητίνη, όπου οι μοριακές αλυσίδες έχουν ένα βαθμό μεγάλο ελευθερίας, μπορεί να μετατραπεί σε ένα "στερεό" με διασταυρούμενη σύνδεση (cross-linking) των αλυσίδων μεταξύ τους. Η προκύπτουσα τροποποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα της διαδικασίας της σταυρωτής σύνδεσης που επιτυγχάνεται. Πολλά πολυμερή υφίστανται οξειδωτική σταυρωτή σύνδεση (cross-linking), τυπικά όταν εκτίθενται σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό είναι ανεπιθύμητο και ως εκ τούτου οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορεί να περιλαμβάνουν τη χρήση ενός αντιοξειδωτικού έτσι ώστε να επιβραδυνθεί ο σχηματισμός της οξειδωτικής σταυρωτής σύνδεσης. Σε άλλες περιπτώσεις, όταν ο σχηματισμός διασταυρούμενων δεσμών με οξείδωση είναι επιθυμητός, ένα οξειδωτικό όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιταχυνθεί αυτή η διαδικασία (Alan N. Gent , 2001).





## Φωτο-οξειδωτικές αντιδράσεις



**Φωτογραφία 1.12 :** Παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού των φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στα πολυμερή (πηγή: [organic-chemistry.org](http://organic-chemistry.org))

Οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί που προκαλούν την αποσάρθρωση του πλαστικού είναι η φωτόλυση και η φωτο-οξείδωση. Εάν η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας οδηγήσει κατευθείαν σε χημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε αποδόμηση, τότε αυτό ονομάζεται φωτόλυση. Η φωτο-οξείδωση συμβαίνει όταν η απορρόφηση της ακτινοβολίας οδηγεί στη δημιουργία ελεύθερων ιόντων (radicals). Στο πολυαιθυλένιο η φωτο-οξείδωση αποτελεί τον βασικό μηχανισμό αποδόμησης, καθώς δεν έχει έμφυτα την απορρόφηση UV ακτινοβολίας σε μήκη κύματος διαφορετικά από 290 έως 400 nm και έτσι η φωτόλυση δεν παίζει κάποιο ρόλο. Οι προσμίξεις, που ονομάζονται χρωμοφόρες προσμίξεις (chromophores) οι οποίες απορροφάνε ακτινοβολία σε αυτό το φάσμα, που μπορεί να έχουν τα δείγματα από πολυαιθυλένιο μπορεί να προκαλέσουν αυξημένη απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς αποτελούν τους εκκινητές της διαδικασίας της οξείδωσης. Η έκθεση πολλών πλαστικών υλικών στην ηλιακή ακτινοβολία (290 – 2500 nm) επηρεάζει τη χημική δομή τους και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον επηρεασμό και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Τέτοια αποδόμηση συμβαίνει από έναν μηχανισμό μετά την προσβολή του υλικού από ελεύθερες ρίζες (radicals), και η διαδικασία του περιλαμβάνει τη διαδικασία της εισαγωγής (initiation), την ένωση ενός ελεύθερου μονομερούς με ένα πολυμερές (chain propagation), την καταστροφή της χημικής αλυσίδας των μορίων (chain breaking) και τέλος των βημάτων τερματισμού (termination steps) (Rabek , 1996).





### Περιγραφή μηχανισμών της φωτο-οξείδωσης των πολυμερών

Η φωτο-οξειδωτική αποδόμηση των πολυμερών, περιλαμβάνει μεθόδους όπως κατάτμηση της αλυσίδας του πολυμερούς (chain scission), διασταυρωμένη σύνδεση της αλυσίδας του πολυμερούς (cross linking) και δευτερογενείς οξειδωτικές αντιδράσεις, και πραγματοποιούνται μέσω διεργασιών ελεύθερων ιόντων, παρόμοιες με τις αντιδράσεις θερμικής οξείδωσης (Ranby and Rabek 1981; Carlsson *et al.* 1976; Mc Kellar & Allen 1979 ; Ranby and Lucki 1980). Δύο μηχανισμοί έχουν προταθεί για την εξήγηση της φωτο-οξείδωσης των πολυμερών σύμφωνα με παρατηρήσεις που έγιναν σε σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Ο πρώτος μηχανισμός συμβαίνει μέσω της άμεσης αντίδρασης του μονοατομικού οξυγόνου με το υπόστρωμα, ενώ ο άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων (radicals) και τη μετέπειτα αντίδραση τους με το οξυγόνο (Geuskens & David 1979a, 1979b ; Trozzolo and Winslow 1968).

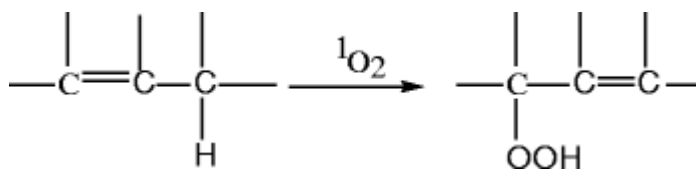
### Ο μηχανισμός της οξείδωσης του μονοατομικού οξυγόνου (the singlet oxygen mechanism of oxidation)

Έχει αποδειχθεί ότι πολλές φωτο-ευαίσθητες αντιδράσεις οξείδωσης συμβαίνουν με τη συμμετοχή του οξυγόνου σε ιονισμένη μορφή. Η φωτοχημική παραγωγή του μονοατομικού οξυγόνου οφείλεται κυρίως στην απόσβεση της διεγερμένης τριπλής κατάστασης των κατάλληλων αισθητήρων.



**Διάγραμμα 1.6:** Χημικοί τύποι που συμβάλλουν στη δημιουργία του μονοατομικού οξυγόνου (πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

Η μονήρη μορφή του οξυγόνου εμφανίζει αρκετές ειδικές αντιδράσεις, αυτή που συμβαίνει συχνότερα στην φωτο-οξείδωση των πολυμερών είναι ο σχηματισμός ενός υδροϋπεροξειδίου με οξείδωση της ολεφίνης, η οποία περιέχει ένα αλλυλικό υδρογόνο και το οποίο θα μπορούσε περαιτέρω να αποσυντεθεί και να οδηγήσει σε κατάτμηση της αλυσίδας (chain scission) του πολυμερούς και σχηματισμό ενός τέλματος της καρβονυλικής ομάδας.

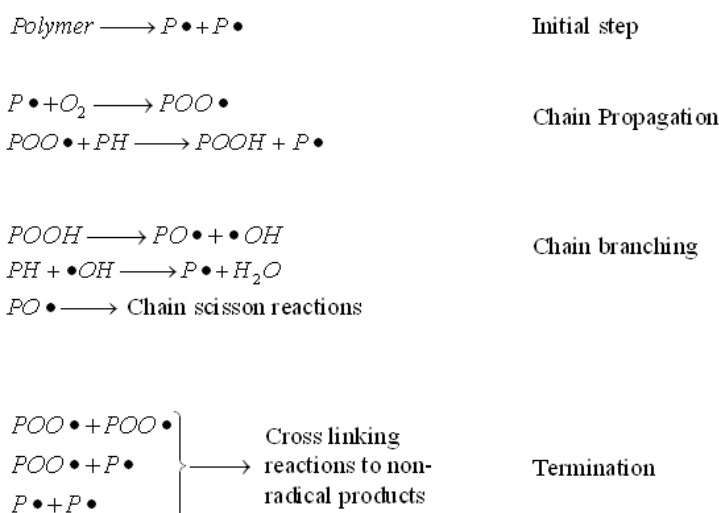


**Διάγραμμα 1.7:** Απεικόνιση της κατατάτμησης της αλυσίδας του πολυμερούς μέσω του μονοατομικού οξυγόνου (πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)



### Ο μηχανισμός οξείδωσης των ελεύθερων ιόντων

Ο μηχανισμός της φωτο-οξείδωσης των πολυμερών μέσω ελεύθερων ιόντων προχωρά μέσω μίας αλυσιδωτής αντίδρασης παρόμοια με εκείνη της οξείδωσης της ομογενούς υγρής φάσης (Kochi and Wiley 1973, Geuskens & David 1979a, 1979b).



**Διάγραμμα 1.8:** Τα βήματα της φωτο-οξείδωσης των πολυμερών (πηγή: [ncbi.nlm.nih.gov](http://ncbi.nlm.nih.gov))

Τα βασικά βήματα της φωτο-οξείδωσης είναι τα εξής (Stefan Chmela , 2013):

- Photo-initiation step
- Propagation step
- Termination step

### Βήμα φωτο-εκκίνησης (Photo-initiation Step)

Εσωτερικές ή/και εξωτερικές ομάδες χρωμοφόρων απορροφούν το φως και παράγουν ρίζες χαμηλού μοριακού βάρους και/ή πολυμερικές μακρορίζες ως εξής:



**Διάγραμμα 1.9:** Παραγωγή ελεύθερων ριζών (πηγή: [ncbi.nlm.nih.gov](http://ncbi.nlm.nih.gov))



Αυτή η αντίδραση μπορεί να ξεκινήσει από φυσικούς παράγοντες όπως: ακτινοβολία UV, θερμότητα, ιονισμό, από υπερήχους, από μηχανικές επιδράσεις και από χημικούς παράγοντες. Το υδροϋπεροξειδίο (POOH) είναι ο πιο σημαντικός εκκινητής για τη διαδικασία της φωτο-οξείδωσης (Grassie and Scott, 1985).

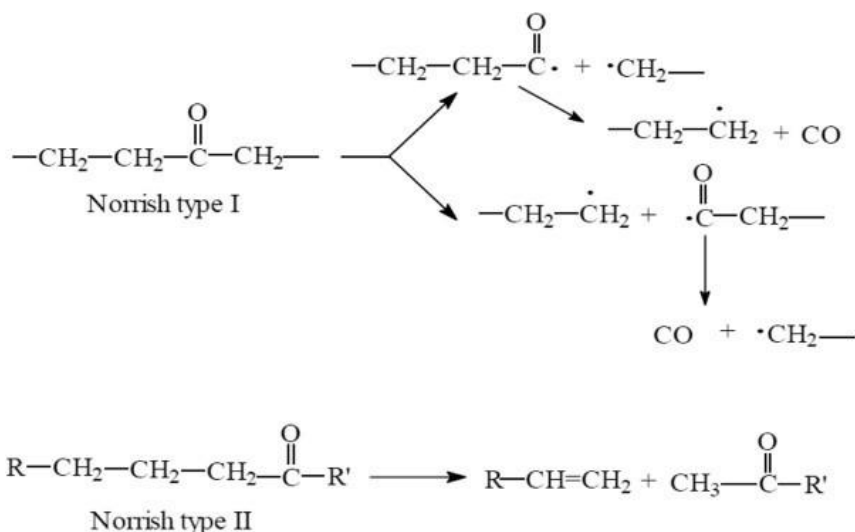
Όποιος και αν είναι ο αρχικός μηχανισμός του σχηματισμού των ιόντων, τα υδροϋπεροξειδία παράγονται μετά από την αντίδραση των ιόντων με το οξυγόνο. Αυτά είναι έτσι ενδιάμεσα προϊόντα στην οξείδωση των πολυμερών (Amin et al., 1975). Επιπλέον, τα υδροϋπεροξειδία είναι εξαιρετικά φωτοευαίσθητα, δηλαδή συνήθως αποσυντίθενται με κβαντικές αποδόσεις κοντά στη μονάδα για να παράγουν ιόντα υδρογόνου από το πολυμερές και έτσι να ξεκινήσει η διαδικασία της φωτο-οξείδωσης:



**Διάγραμμα 1.10:** Δημιουργία του υδροϋπεροξειδίου (πηγή: [ncbi.nlm.nih.gov](http://ncbi.nlm.nih.gov))

Ο σχηματισμός του υδροϋπεροξειδίου και η φωτόλυση του απεικονίζουν παράλληλα το σχηματισμό και άλλων αποτελεσματικών χαρακτηριστικών ομάδων, όπως είναι η καρβονυλ-αλκοξύ ρίζα (Grassi and Scott, 1985).

Εκτός από την έναρξη της οξείδωσης του πολυμερούς από την φωτόλυση του υδροϋπεροξειδιακών ομάδων, ένας δεύτερος βασικός συντελεστής της φωτο-αποδόμησης των πολυμερών είναι η φωτόλυση της κετόνης, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω δύο σημαντικών αντιδράσεων, που ονομάζονται Norrish I, κατά την οποία έχουμε παραγωγή ιόντων και όχι διάσπαση της μακροαλυσίδας και Norrish II, όπου έχουμε διάσπαση της μακροαλυσίδας του πολυμερούς, όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα. Οι κετόνες εισέρχονται στην κεντρική αλυσίδα των πολυμερών μέσω της φωτο-οξείδωσης. Κατά την έκθεση του πολυμερούς στο φως, αυτές οι κετονικές ομάδες απορροφούν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, έτσι ώστε να σπάσουν τους δεσμούς του άνθρακα μεταξύ τους, και να κατατμήσουν έτσι τη μακροαλυσίδα του πολυμερούς (Rabek, 1995 ; Feldman, 2002 ; Grassie and Scott, 1985).



**Διάγραμμα 1.11:** Οι τύποι I & II κατά Norrish (πηγή: [ncbi.nlm.nih.gov](http://ncbi.nlm.nih.gov))



### Βήμα πολλαπλασιασμού (Propagation Step)

Αυτό το βήμα μπορεί να διαιεθεί σε έξι διαφορετικά στάδια (Rabek , 1987):

- I. Συμπληρωματικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρή συγκέντρωση ελεύθερων ριζών (R.) και πολυμερικών ριζών αλκυλίου (P.) και είναι αλυσιδωτές αντιδράσεις παρόμοιες με αυτές που συμβαίνουν κατά την αφαίρεση του υδρογόνου από το μόριο του πολυμερούς:



**Διάγραμμα 1.12:** Αφαίρεση ελεύθερης ρίζας (πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

- II. Οι αντιδράσεις των πολυμερών μακρο-ριζών οξυγόνου, κατά τις οποίες δημιουργούνται τα πολυμερικά υπεροξικά ελεύθερα ιόντα (POO.):



**Διάγραμμα 1.13:** Αντίδραση πολυμερισμού μακρο-ριζών οξυγόνου(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

- III. Αφαίρεση του υδρογόνου από το ίδιο ή άλλο μόριο του πολυμερούς από πολυμερικές αλκυλοπεροξικές ρίζες, μέσω του σχηματισμού μίας ομάδας υδροϋπεροξειδίου:



**Διάγραμμα 1.14:** Αφαίρεση υδρογόνου(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

- IV. Η φωτο-αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδιακών ομάδων με το σχηματισμό των πολυμερικών αλκυλοξέων (PO.), των πολυμερικών υπεροξέων (POO.) και των ριζών υδροξυλίου (HO.):



**Διάγραμμα 1.15:** Σχηματισμός πολυμερικών αλκυλοξέων, υπεροξέων και ριζών υδροξυλίου(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

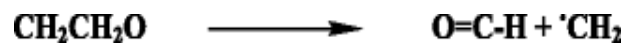
- V. Αφαίρεση του υδρογόνου από το ίδιο ή άλλο μόριο του πολυμερούς από πολυμερική αλκοξική ρίζα μέσω του σχηματισμού των υδροξυλικών λειτουργικών ομάδων στο πολυμερές:



**Διάγραμμα 1.16:** Αφαίρεση υδρογόνου από πολυμερική αλκοξική ρίζα(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)



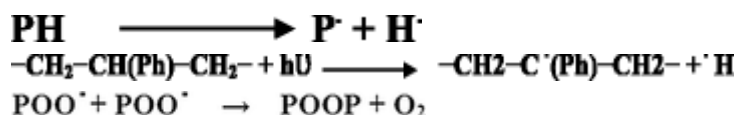
- VI. Διαδικασία κατάτμησης των πολυμερικών αλκοζικών ριζών με το σχηματισμό των τελικών ομάδων αλδεϋδών και των τελικών πολυμερικών ριζών αλκυλίου:



**Διάγραμμα 1.17:** Κατάτμηση πολυμερικών ριζών(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

#### Βήμα τερματισμού (Termination Step)

Οι ρίζες που σχηματίζονται στην αποδόμηση των πολυμερών μπορεί να τερματιστούν από πολλές διαφορετικές συνδυαστικές αντιδράσεις μεταξύ δύο πολυμερικών ριζών, στις οποίες σχηματίζονται αδρανή προϊόντα:



**Διάγραμμα 1.18:** Σχηματισμός ριζών και αδρανών προϊόντων(πηγή: *ncbi.nlm.nih.gov*)

Στην αποδόμηση των στερεών πολυμερών, όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου δεν μπορεί να διατηρηθεί σε επαρκή επίπεδο τότε η δεύτερη αντίδραση καθίσταται σημαντική. Οι πολυμερικές ρίζες μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους όπως στην τρίτη αντίδραση και να δημιουργήσουν σταυροειδείς δεσμούς με πολυμερικές υπεροξικές ρίζες (Rabek and Ranby 1975 ; Ruoko, 2012)

#### **Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διαδικασία της φωτο-οξείδωσης**

Η διαδικασία της φωτο-οξείδωσης εξαρτάται από τη διάχειση του οξυγόνου μέσα στο πολυμερές και τη γεωμετρία του υλικού, όπως για παράδειγμα το πάχος, τη διάχυση των ρύπων και την παρουσία των πρόσθετων ουσιών. Επομένως, οι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδόμηση του πλαστικού φιλμ συνοψίζονται παρακάτω:

1. Η υπεριώδης ακτινοβολία: Παρόλο που το πιο καταλυτικό φάσμα είναι από 290 έως 400 nm έχει αποδειχθεί ότι η μεγαλύτερη ευαισθησία του φιλμ πολυαιθυλενίου είναι από 300 έως 310 και 340 nm.
2. Τα χρωμοφόρα που φωτο-απορροφούν: Όπως, έχει σημειωθεί πριν η απορρόφηση της UV ακτινοβολίας από το φιλμ πολυαιθυλενίου μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω της παρουσίας των χρωμοφόρων ( chromophores). Αυτά συναντώνται κατά την παραγωγή του πλαστικού, κατά τη χρήση του πλαστικού και στα παραπροϊόντα της φωτο-αποδόμησης. Η τελευταία κατηγορία χρωμοφόρων, η οποία περιέχει καρβονυλικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης αποδόμησης, για παράδειγμα μέσω του ελέγχου (monitoring) των αλλαγών των καρβονυλικών ομάδων μέσα στο φιλμ του πολυαιθυλενίου (Rabek , 1996 ; Dilara & Briassoulis , 2000).



## Η διπλωματική της Λίζας Τριανταφυλλίδη

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθώ στο γεγονός ότι η δική μου διπλωματική εργασία που παρουσιάζεται παρακάτω αποτελεί συνέχεια και είναι βασισμένη εν μέρει στη διπλωματική εργασία που εκπόνησε η συνάδελφος Λίζα Τριανταφυλλίδη περίπου ένα χρόνο πριν. Η εργασία της περιελάμβανε την προετοιμασία των δειγμάτων από τις σακούλες ΥΝΚΑ, τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυκαιρισμό τους καθώς βέβαια και την τοποθέτηση αυτών σε εξωτερική πισίνα με σκοπό τον πολυκαιρισμό αυτών μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας για διάστημα περίπου 6 μηνών. Σαφώς, όλα τα παραπάνω περιγράφονται και στα επόμενα κεφάλαια της εργασίας μου. Τέλος, χρησιμοποίησα τα δείγματα που είχε τοποθετήσει εκείνη για να βελτιστοποιήσω τη διάταξη θρυμματισμού και να εκτελέσω στη συνέχεια τα υπόλοιπα πειράματα της εργασίας μου.

## Σκοπός διπλωματικής

Η παρούσα διπλωματική έχει διττό στόχο, ο απώτερος σκοπός της είναι η εκτίμηση του ρυθμού δημιουργίας μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον και ο αμεσότερος είναι η δημιουργία ουσιαστικά μίας μεθόδου μέσω της οποίας να μπορεί να γίνει εκτίμηση αυτού. Για να δημιουργηθεί μία τέτοια μέθοδος θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σταθερά και ευρέως χρησιμοποιούμενα μηχανήματα. Έτσι, στην παρούσα διπλωματική στοχεύσαμε στη βελτιστοποίηση της μηχανής θρυμματισμού με τριβή σε άμμο μέσω της οποίας προσομοιάζουμε τις μηχανικές καταπονίσεις που δέχονται τα πολυμερή στην ακτή. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήσαμε έναν αλγόριθμο που δημιουργήθηκε από τον Δρ. Παναγιώτη Παρτσινέβελο, ο οποίος μέσω μίας φωτογραφίας του δείγματος έχει τη δυνατότητα να υπολογίσει το εμβαδόν της προβολής των δειγμάτων σε *pixel* που του δείγματος που έχει τοποθετηθεί. Έτσι, με τη χρήση του αλγορίθμου αυτού πριν και μετά την ενδιάμεση χρήση της μηχανής θρυμματισμού με τριβή σε άμμο, έχουμε τη δυνατότητα να εκτιμήσουμε το ποσοστό αλλοίωσης της επιφάνειας των πλαστικών φιλμ που έχουμε στη διάθεση μας. Επειδή αναφερόμαστε σε εκτίμηση της επιφανειακής αλλοίωσης των δειγμάτων μας και βελτιστοποίηση της μεθόδου εκτίμησης του ρυθμού δημιουργίας μικροπλαστικών, θα πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι χρησιμοποιήσαμε σταθερές διατάξεις και συνθήκες καθόλη τη διαδικασία δημιουργίας της μεθόδου αυτής. Επίσης εκτελέστηκε διαδικασίες για τη εύρεση των πιθανών σφαλμάτων που μπορεί να έχουμε καθώς και στατιστικές αναλύσεις για την καλύτερη και πιο ολοκληρωμένη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι στη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε θεωρούμε ότι οι αλλαγές που θα δεχθούν τα δείγματα μας στο εμβαδόν τους θα είναι ανάλογες και στο πάχος τους. Επίσης, μία άλλη απλούστερη μέθοδος για τη μέτρηση της μάζας είναι η ζύγιση των δειγμάτων αυτών όμως προτιμήθηκε η μέθοδος της ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας διότι η μείωση της μάζας στην επιφάνεια των δειγμάτων ήταν πολύ μικρή και δεν θα ήταν εύκολο να μετρηθεί μέσω του βάρους τους καθώς θα ήταν περίπου ίδιο.





## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε με βάση δειγματοληψιών στο τέλος της περιόδου 6 μηνών (Απρίλιος 2016 - Σεπτέμβριος 2016).

### ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### Υλικά

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αφορούσαν συνθετικά πολυμερή, χημικές δηλαδή ενώσεις με μεγάλα μόρια που σχηματίζονται από τη σύνθεση πολλών μορίων. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν τόσο πλαστικές σακούλες από γνωστό supermarket (ΥΝΚΑ) ευρείας χρήσης τα οποία έχουν αρκετές προσμίξεις μέσα αλλά αποτελούνται κατά βάση από πολυαιθυλένιο, όσο και σακούλες οι οποίες αποτελούνταν πλήρως από πολυαιθυλένιο ηψυχής πυκνότητας (HDPE), οι οποίες προμηθεύτηκαν από μονάδα παραγωγής στο νομό Χανίων. Επίσης, ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε σακούλες και τις μετατρέψαμε σε φιλμ είναι γιατί έτσι μπορούν να μελετηθούν καλύτερα.

#### Προετοιμασία δείγματος

Όλες οι σακούλες ανεξερétως σύστασης κόπηκαν σε λωρίδες πλάτους 1 εκατοστού και μήκους περίπου 9 cm από ειδικό μηχάνημα στα ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ Α.Ε., στην Κρήτη και συγκεκριμένα στο νομό Ηρακλείου. Με τον τρόπο αυτό όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν είχαν όμοιες διαστάσεις.



**Φωτογραφία 2.1:** πλαστική σακούλα HDPE κομμένη με λωρίδες



**Φωτογραφία 2.2:** πλαστική σακούλα ΥΝΚΑ κομμένη σε λωρίδες

### Χώρος γήρανσης πλαστικών

Για την πειραματική διάταξη του πειράματος των πλαστικών σακούλων ΥΝΚΑ, τοποθετήθηκαν σε πλαστικές πισίνες διαστάσεων 130x35 cm με κοσκινισμένη άμμο, περίπου 188 κιλών η κάθε μία, από την παραλία του Καλαθά, Ν.Χανίων της Κρήτης. Όσον αφορά στην πειραματική διάταξη των σακούλων από HDPE, τοποθετήθηκαν σε 4 ορθογονικά σιδερένια δοχεία ίδιων διαστάσεων με κοσκινισμένη άμμο όπου πάνω τους ήταν τοποθετημένα τα πλαστικά δείγματα. Οι πλαστικές πισίνες βρισκόντουσαν στη ταράτσα του κτιρίου Κ3 του Πολυτεχνείου Κρήτης, οι οποίες ήταν εκτεθειμένες σε όλες τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες και φυσικά στην ηλιακή ακτινοβολία, ενώ τα σιδερένια δοχεία με άμμο ήταν τοποθετημένα εσωτερικά στη ταράτσα του κτιρίου Κ1 του Πολυτεχνείου Κρήτης κάτω από λάμπες UV-A.



**Φωτογραφία 2.3:** Σιδερένια δοχεία με άμμο και HDPE δείγματα



**Φωτογραφία 2.4:** Πισίνες με άμμο σε εξωτερικό χώρο με δείγματα από σακούλες ΥΝΚΑ

Ο σκοπός των πειραματικών αυτών διατάξεων είναι αφενός η καλύτερη δυνατή προσομοίωση του παράκτιου περιβάλλοντος με άμμο των δειγμάτων από τις σακούλες supermarket έτσι ώστε να δεχθούν τον πολυκαιρισμό που θα δεχόντουσαν στο πεδίο και αφετέρου όσον αφορά στα δείγματα HDPE είναι να παρατηρήσουμε πειραματικά την επίδραση που έχει απομονωμένα η UV-A ακτινοβολία στο πολυαιθυλένιο.

Γι αυτό, ο συστηματικός έλεγχος των ποσοτήτων και της ποιότητας ήταν απαραίτητος και γινόταν συχνά στην πειραματική διάταξη με στόχο να διατηρείται σταθερο το πειραματικό περιβάλλον και να μπορέσουμε να εξάγουμε έγκυρα αποτελέσματα. Ειδικότερα γινόταν έλεγχος κυρίως για:

- Την ποσότητα της άμμου
- Τη συνεχή λειτουργία των λαμπών UV-A

Τοποθετήθηκαν γύρω στα 40 δείγματα από τις πλαστικές σακούλες από τα supermarket στις πισίνες με την άμμο και γύρω στα 40 πάλι δείγματα από τις σακούλες HDPE στα σιδερένια δοχεία και στα ενυδρεία κάτω από την ακτινοβολία UVA. Πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι σημαντικός παράγοντας επιρροής των δειγμάτων αποτέλεσαν οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες ήταν εκτεθειμένα τα δείγματα. Η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία μετρήθηκαν με καταγραφικά (hobo loggers) και πιο συγκεκριμένα με το HOBO Temperature Light 3500 DP Logger. Το θερμοκρασιακό εύρος που μπορεί να καταγράψει το μοντέλο αυτό είναι από  $-20^{\circ}\text{C}$  έως  $70^{\circ}\text{C}$  και η φωτεινότητα αντίστοιχα από 0 έως 320,000 lux (0 to 30,000 lumens/ft<sup>2</sup>). Τα καταγραφικά αυτά τοποθετήθηκαν σε όλες τις πισίνες και τα σιδερένια δοχεία και κατέγραφαν φωτεινότητα όλου του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασία ανά 1 ώρα κάθε μήνα γινόταν δειγματοληψία στα πλαίσια παλαιότερου πειράματος.



**Φωτογραφία 2.5:** Καταγραφικό hobo logger (πηγή: [onsetcomp.com](http://onsetcomp.com))

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο τέλος της περιόδου των 6 μηνών πολυκαιρισμού για τις πλαστικές σακούλες, (ΥΝΚΑ, HDPE) για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου εκτίμησης του ρυθμού θρυμματισμού των πολυμερών.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για την ανάλυση των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος εκτίμησης δημιουργίας μικροπλαστικών σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ειδικότερα, τα δείγματα περάσανε μέσω της συσκευής θρυμματισμού με τριβή σε άμμο, καθώς και μέσω της ψηφιακής επεξεργασία της εικόνας των δειγμάτων με στόχο την εκτίμηση της επιφανειακής φθοράς των δειγμάτων πολυαιθυλενίου. Επίσης, μέσω της βελτιστοποίησης της συσκευής μηχανικής καταπόνησης χρησιμοποιώντας τα δείγματα από τις σακούλες ΥΝΚΑ στοχεύσαμε στην βέλτιστη μέθοδο εκτίμησης της δημιουργίας μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτή στη συνέχεια μας βοήθησε στο να εξάγουμε έγκυρα συμπεράσματα σχετικά τους ρυθμούς αποδόμησης των δύο αυτών τύπων πολυαιθυλενίου που είχαμε στη διάθεση μας, οι οποίοι διαφέρουν τόσο στη σύσταση όσο και στο διαφορετικό τρόπο πολυκαιρισμού τους.

### Βελτιστοποίηση συσκευής θρυμματισμού με τριβή σε άμμο

Ο ρυθμός θρυμματισμού εξαρτάται πολύ από το βαθμό της γήρανσης λόγω έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία και από την μηχανική καταπόνηση που δέχονται τα πλαστικά στο παράκτιο περιβάλλον. Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε τη δημιουργία των μικροπλαστικών αναπτύξαμε και βελτιστοποιήσαμε μία απλή μέθοδο συνεχούς καταπόνησης κάνοντας χρήση υφιστάμενης συσκευής ανάδευσης βιολογικών δειγμάτων με δοχεία χωρητικότητας 250 ml σε βέλτιστο χρόνο παραμονής και αναλογίας άμμου με σταθερή ταχύτητα περιστροφής και θερμοκρασία (Shaking Incubators Mini Incubators, model Hybrid Isation Incubator, 7601, κατασκευαστής Gesellschaft fur Labortechnik (GFL, Γερμανία).

Για να βρεθούν οι βέλτιστες ρυθμίσεις της συσκευής ώστε να πετύχουμε το μεγαλύτερο θρυμματισμό στο μικρότερο δυνατό χρόνο, διενεργήσαμε τα πειράματα με της εξής διαφορετικές διατάξεις:



- Γέμισμα 40% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 4 ωρών.
- Γέμισμα 40% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 8 ωρών.
- Γέμισμα 40% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 12 ωρών.
- Γέμισμα 40% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 24 ωρών.
- Γέμισμα 50% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 4 ωρών.
- Γέμισμα 50% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 8 ωρών.
- Γέμισμα 50% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 12 ωρών.
- Γέμισμα 50% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 24 ωρών.
- Γέμισμα 60% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 4 ωρών.
- Γέμισμα 60% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 8 ωρών.
- Γέμισμα 60% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 12 ωρών.
- Γέμισμα 60% του όγκου των χρησιμοποιούμενων δοχείων χωρητικότητας 250 ml με άμμο και τοποθέτηση 1 πλαστικού φιλμ από σακούλα ΥΝΚΑ μήκους 9 cm και πλάτους 1 cm, για χρονικό διάστημα 24 ωρών.

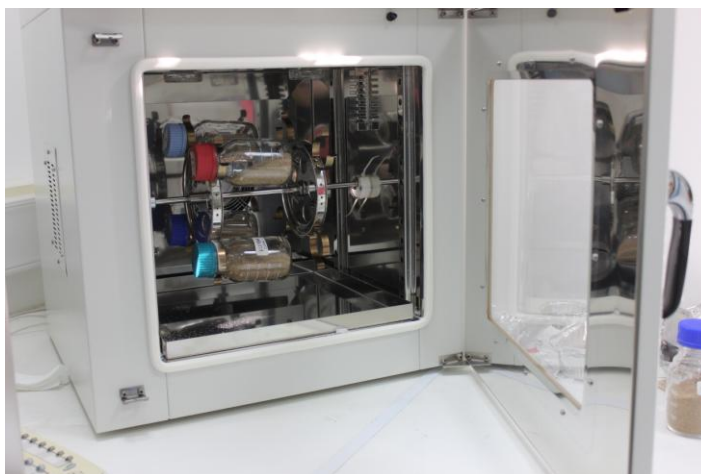
Αφού λοιπόν βρήκαμε τις βέλτιστες προδιαγραφές της μεθόδου, την εκτελέσαμε για τα δείγματα γνωστής σύστασης υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE). Οι λόγοι που επιλέχθηκε η μηχανή θρυμματισμού ως βασικό μέσο για την προσομοίωση των μηχανικών καταπονήσεων που δέχονται τα πλαστικά στο πεδίο είναι πρώτον διότι η συγκεκριμένη συσκευή λόγω της κίνησης που προσδίδει στα δοχεία προσομοιάζει καλύτερα τις κανονικές συνθήκες της παραλίας, δηλαδή την ήπια κίνηση των πλαστικών στην παραλία. Η φθορά που είχαν υποστεί τα δείγματα ήταν ξεκάθαρη ακόμα και με γυμνό μάτι, η οποία προερχόταν κυρίως από την πίεση και την τριβή στην άμμο.



Η διαδικασία έχει ως εξής: αρχικά επιβεβαιώνουμε ότι τα δείγματα μας είναι ίσια χωρίς να υπάρχει σε κάποιο σημείο τους κάποια είδους αναδίπλωση, στη συνέχεια τα φωτογραφίζουμε και μετά τα τοποθετούμε στη συσκευή θρυμματισμού με τριβή σε άμμο η οποία αρχίζει να κινείται με σταθερή ταχύτητα 12,89 rpm σε θερμοκρασία 35 °C περίπου. Στη συνέχεια, βγάζουμε τα δείγματα μέσα από τα δοχεία και τα αφήνουμε στον ήλιο κάτω από ένα τζάμι για να ισιώσουν και ύστερα τα φωτογραφίζουμε πάλι. Οι φωτογραφίες που έχουμε βγάλει πριν και μετά τη χρήση της συσκευής θρυμματισμού θα μας βοηθήσουν στο να βρούμε τη βέλτιστη διάταξη για τη συσκευή που χρησιμοποιούμε, περνώντας αυτές από ψηφιακή επεξεργασία με σκοπό να μας δείξουν την αλλοίωση που έχουν υποστεί τα δείγματά μας. Αφού διαπιστώσουμε το βέλτιστο τρόπο διάταξης και λειτουργίας της συσκευής μας τοποθετούμε κατά τον ίδιο τρόπο τα δείγματα των σακούλων από HDPE.



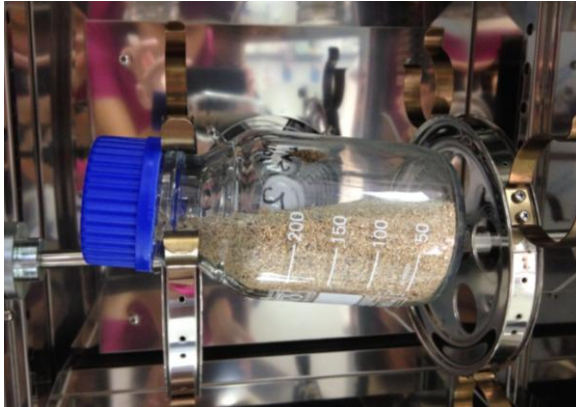
**Φωτογραφία 2.6:** δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για την τοποθέτηση των δειγμάτων μέσα στη μηχανή θρυμματισμού



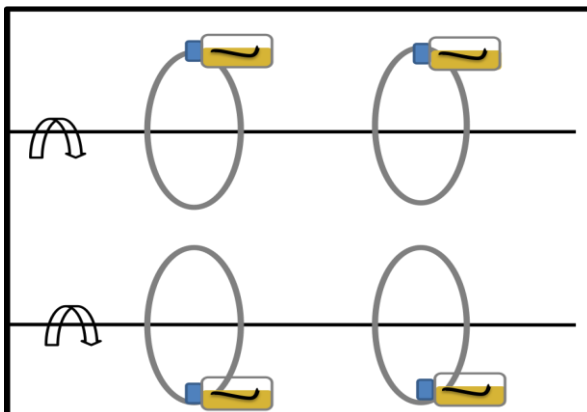
**Φωτογραφία 2.7:** μηχανή θρυμματισμού με δοχεία δειγμάτων έτοιμα για εκκίνηση του πειράματος



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



**Φωτογραφία 2.8 :** Τοποθέτηση δείγματος στη συσκευή θρυμματισμού.



**Σχήμα 2.1:** τρόπος τοποθέτησης δοχείων αναύδευσης μέσα στη συσκευή.



**Φωτογραφία 2.9:** α) Το δοχείο γεμάτο με άμμο μέχρι τα 150 ml, χωρίς το δείγμα.  
b,c) το δοχείο με το δείγμα



**Φωτογραφία 2.10:** Πολυκαιρισμένο δείγμα, ύστερα από λίγες ώρες στο GFL, παρατηρήθηκε κάποιος μικρός θρυμματισμός.

Κάθε φορά που τελειώνει ένα πείραμα στη συσκευή θρυμματισμού αδειάζουμε τα δοχεία με τα θρυμματισμένα δείγματα σε ταψιά μεγάλης επιφάνειας 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 2.11:** Θρυμματισμένα κομμάτια από την πλαστική σακούλα του χαλκιάδακη μετά την διαδικασία της συσκευής θρυμματισμού.



**Φωτογραφία 2.12:** Προσκολλημένα θρύμματα από τα πλαστικά δείγματα πάνω στο καπάκι του δοχείου μετά από τη συσκευή θρυμματισμού.



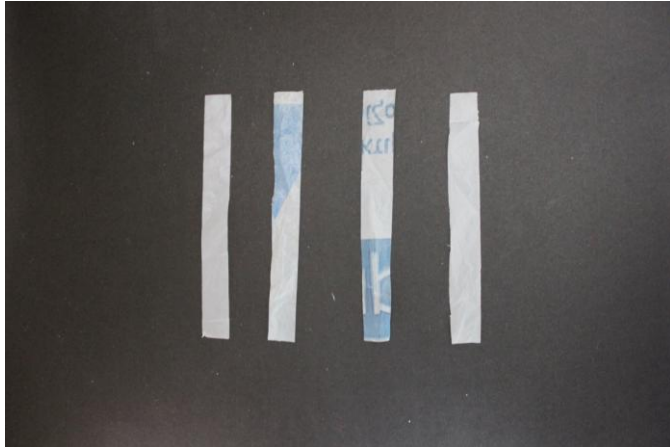
### Διαδικασία επεξεργασίας ψηφιακής εικόνας

Η τεχνική αυτή δίνει τη δυνατότητα να παρουσιαστούν ορισμένα δείγματα σε τρισδιάστατη μορφή και έτσι να παρατηρηθεί καλύτερα ο εσωτερικός θρυμματισμός, η διάσπαση και η γενική υποβάθμιση της επιφάνειάς τους. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα δείγματα αρχικώς φωτογραφήθηκαν πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη συσκευή θρυμματισμού με φωτογραφική μηχανή Canon 600D σε κάθετη απόσταση 30 cm πάνω από τα δείγματα, τα οποία ήταν σε μορφή φιλμ και ήταν τοποθετημένα σε μαύρο χαρτόνι. Η φωτογραφική μηχανή ήταν ρυθμισμένη στις αρχικές της συνθήκες και όλες οι φωτογραφίες έγιναν χωρίς τη χρήση φλας και zoom. Στη συνέχεια, οι φωτογραφίες των δειγμάτων επεξεργάστηκαν ψηφιακά μέσω ενός αλγορίθμου στο υπολογιστικό περιβάλλον της Matlab, ούτως ώστε να υπολογίσουμε την επιφανειακή αλλοίωση αυτών. Για να ξεκινήσει η διαδικασία της ψηφιακής ανάλυσης της εικόνας ορίστηκε ένας φάκελος όπου αποθηκεύτηκαν οι εικόνες στο περιβάλλον της Matlab, όπως και εντός του αλγορίθμου η τιμή του γκρι καθώς και το μέγεθος πάνω από το οποίο η αλλοίωση στην εικόνα θεωρείται σημαντική. Αυτές οι τιμές μεταβάλλονται σε μια 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 φακού δεν υπάρχει πληροφορία. Έπειτα, γίνεται αυτόματη μέτρηση του αριθμού και του μεγέθους των διακριτών περιοχών αλλοίωσης και τέλος υπολογίζεται το συνολικό ποσοστό αλλοίωσης καθώς και το εμβαδόν της προβολής των δειγμάτων σε pixel πριν και μετά τη χρήση τους στη συσκευή θρυμματισμού. Τέλος, επιτύχαμε τη βέλτιστη ρύθμιση αυτού του αλγορίθμου για τα δείγματα πολυαιθυλενίου που είχαμε βάση των διαστάσεων τους, έτσι ώστε να μηδενιστούν τα σφάλματα κατά τη διαδικασία.

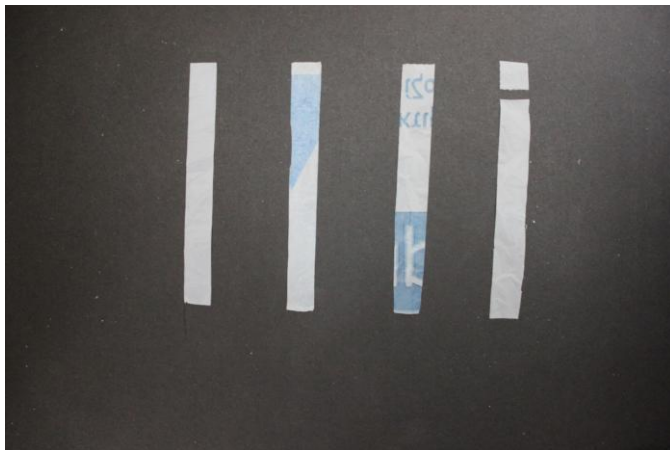
## Τα δείγματα πριν & μετά την τοποθέτηση στη συσκευή θρυμματισμού

### 1<sup>η</sup> Επανάληψη

#### Πείραμα 4 ωρών



**Φωτογραφία 2.13:** Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

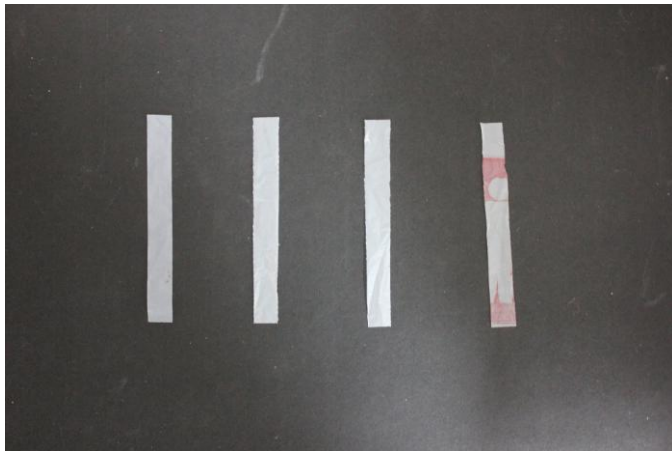


**Φωτογραφία 2.14:** Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

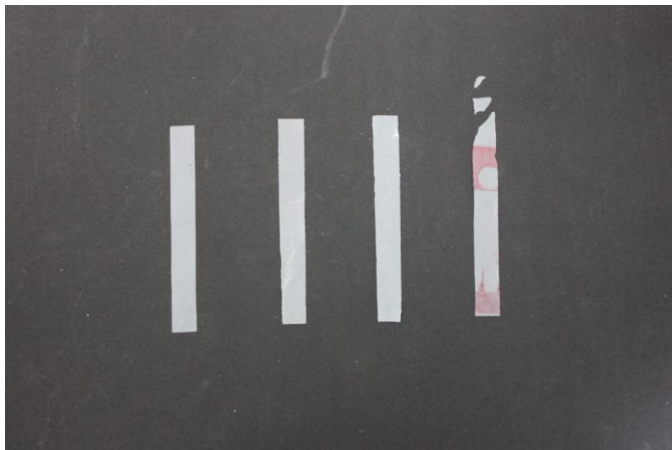




### Πείραμα 8 ωρών

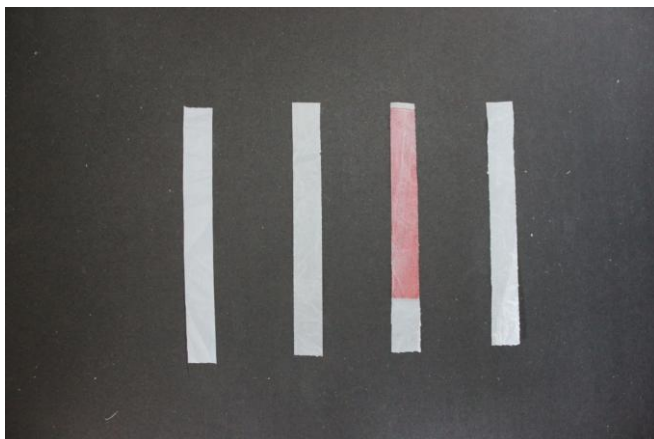


**Φωτογραφία 2.15:** Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

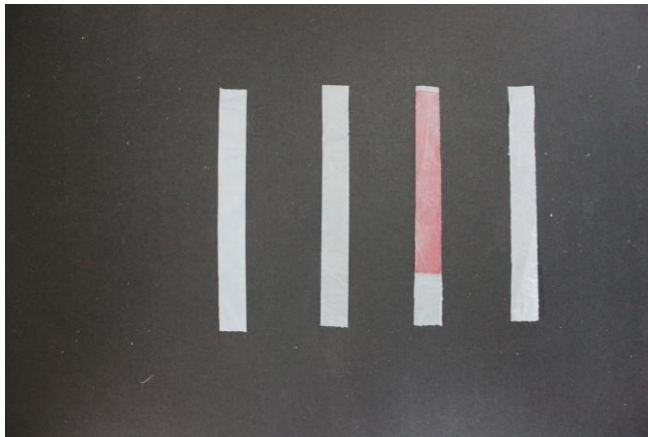


**Φωτογραφία 2.16** Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

### Πείραμα 12 ωρών

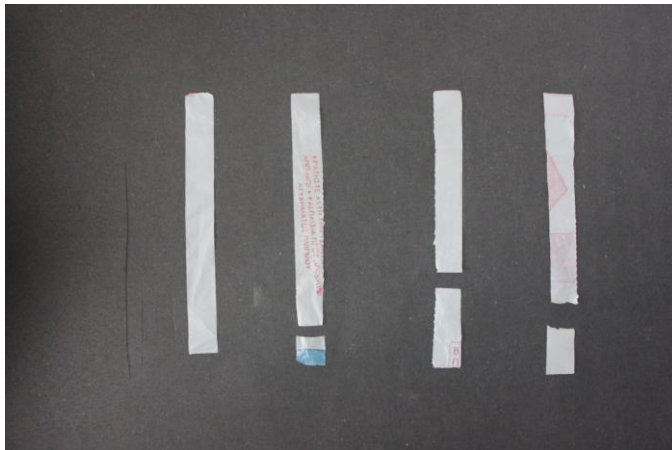


**Φωτογραφία 2.17:** Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

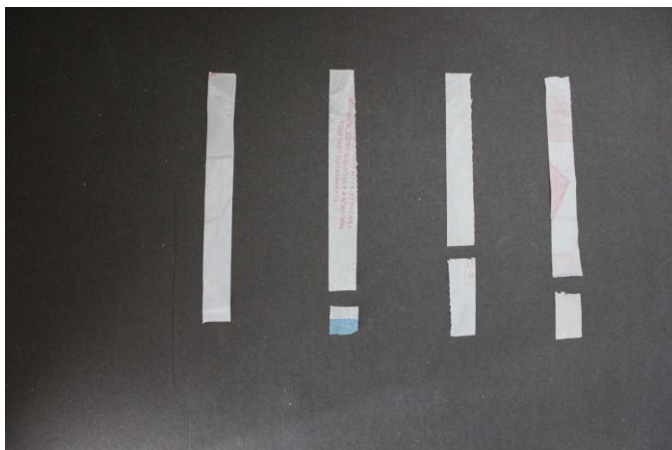


**Φωτογραφία 2.18:** Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

Πείραμα 24 ωρών



**Φωτογραφία 2.19:** Δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

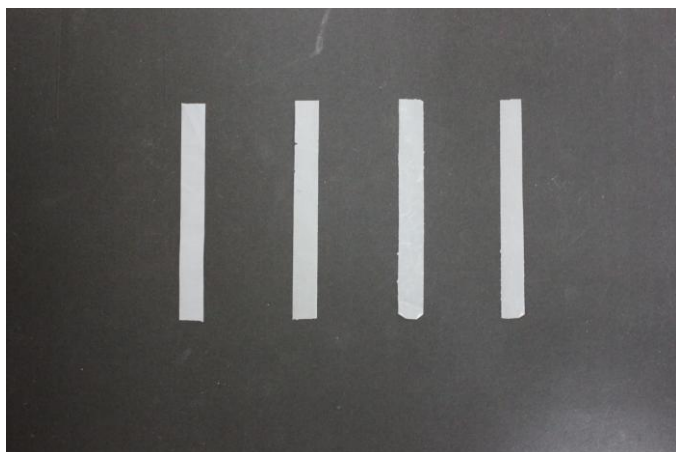


**Φωτογραφία 2.20:** Δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

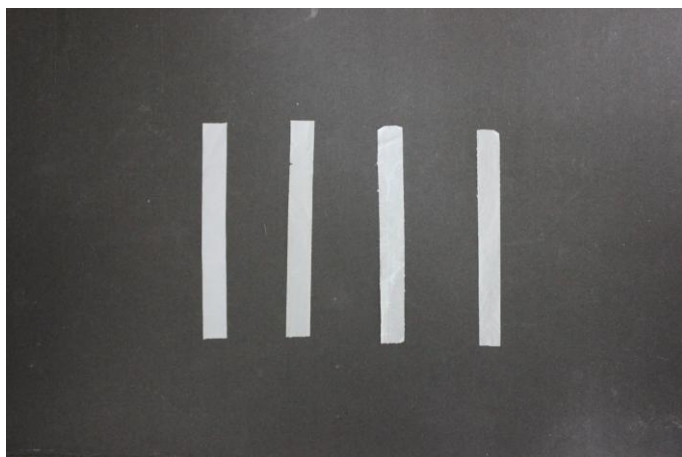


## 2<sup>η</sup> Επανάληψη

### Πείραμα 4 ωρών

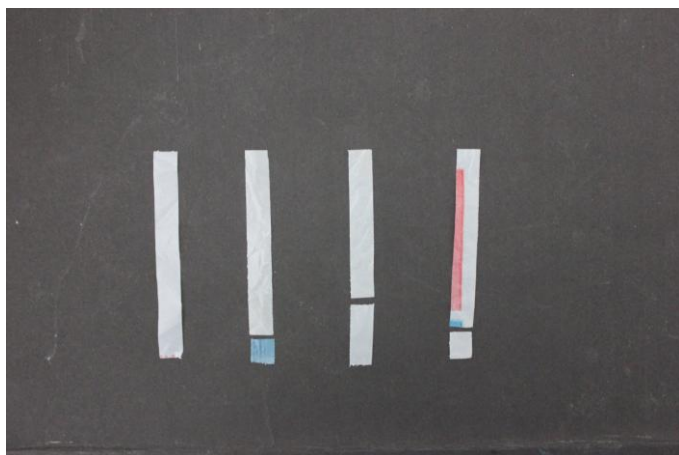


**Φωτογραφία 2.21:** δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

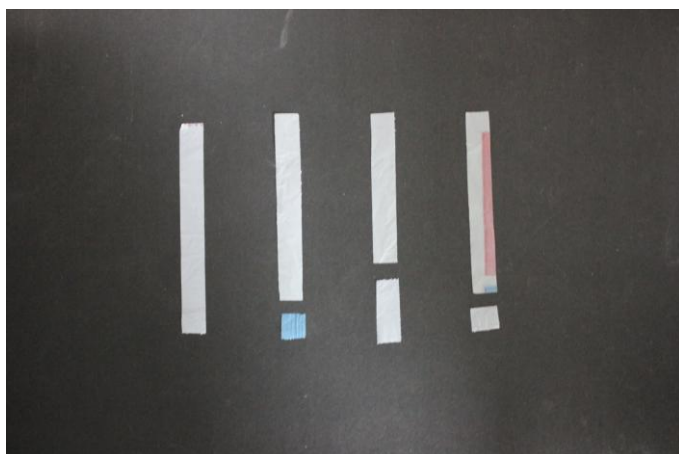


**Φωτογραφία 2.22:** δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

Πείραμα 8 ωρών

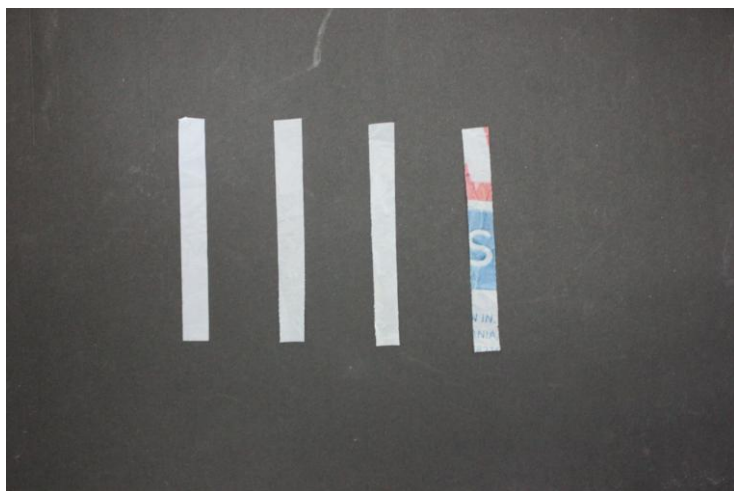


**Φωτογραφία 2.23:** δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

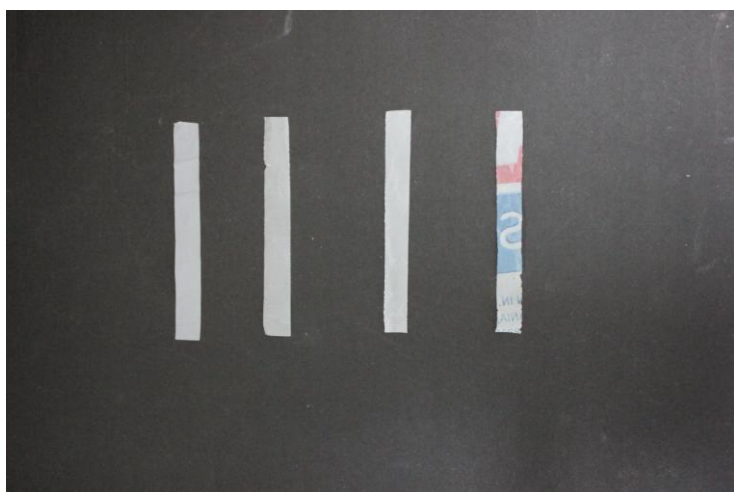


**Φωτογραφία 2.24:** δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

Πείραμα 12 ωρών

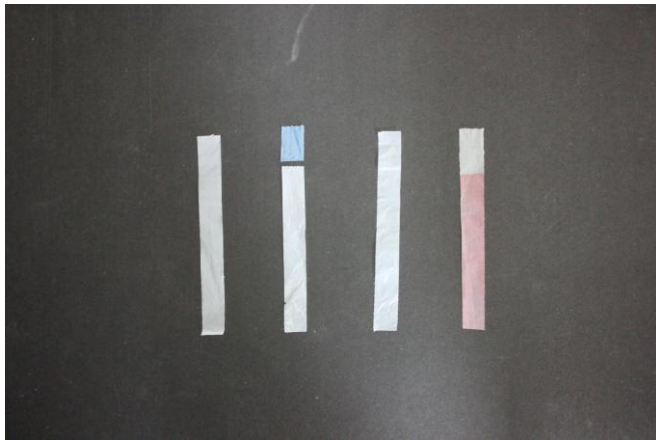


*Φωτογραφία 2.25: δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες*

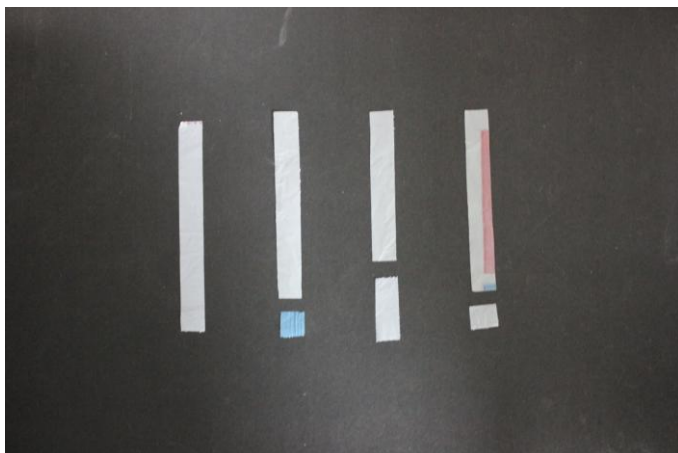


*Φωτογραφία 2.26: δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες*

Πείραμα 24 ωρών



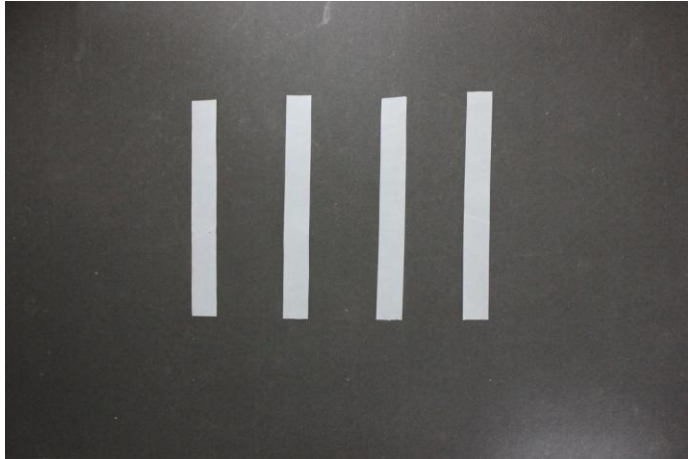
**Φωτογραφία 2.27:** δείγματα πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες



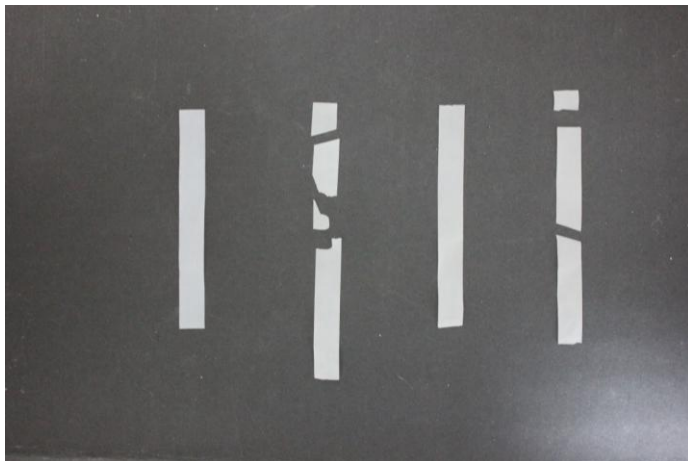
**Φωτογραφία 2.28:** δείγματα μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

## Τα δείγματα HDPE πριν & μετά την τοποθέτησή τους στη συσκευή θρυμματισμού

### Πείραμα 24 ωρών



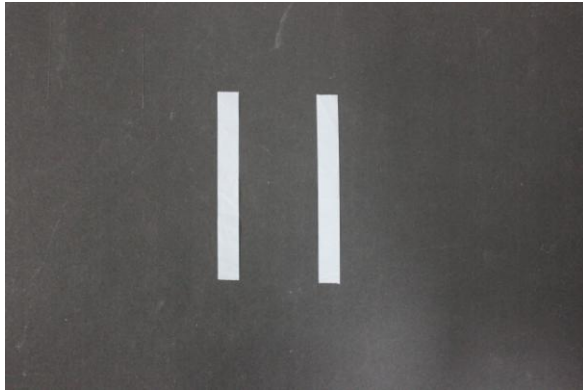
*Φωτογραφία 2.29: δείγματα πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες*



*Φωτογραφία 2.30: δείγματα μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες*

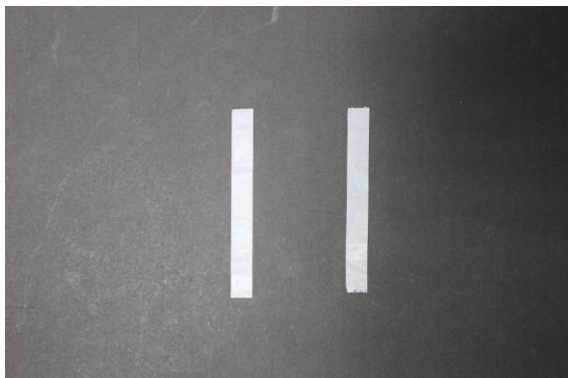
## Τα δείγματα control πριν & μετά την τοποθέτησή τους στη συσκευή θρυμματισμού

### Πείραμα 4 ωρών



**Φωτογραφία 2.31:** το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 4 ωρών

### Πείραμα 8 ωρών

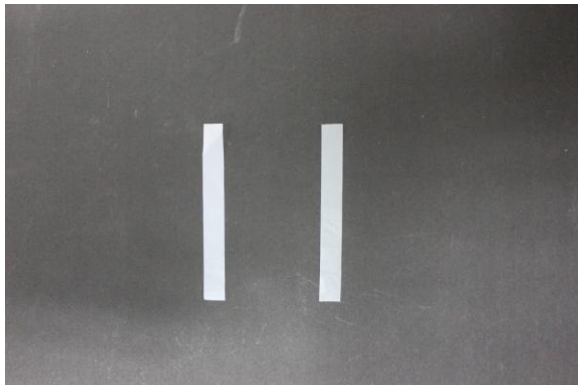


**Φωτογραφία 2.32:** το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 8 ωρών



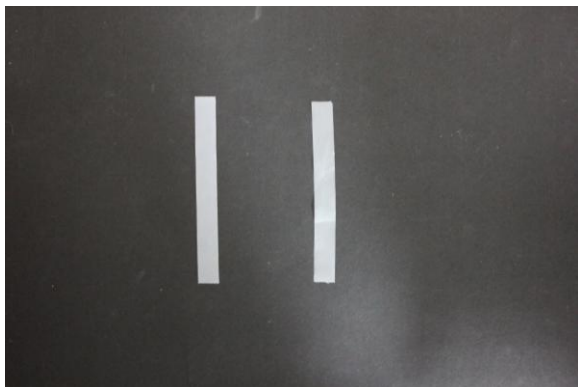


### Πείραμα 12 ωρών



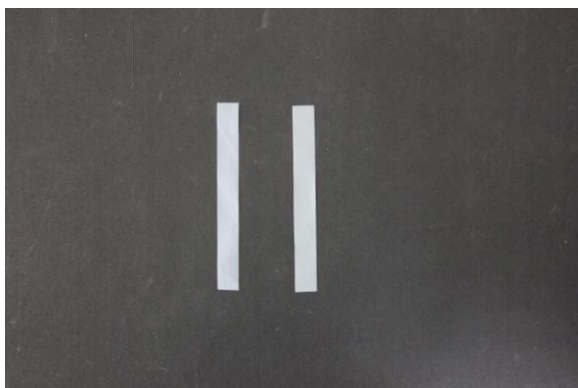
**Φωτογραφία 2.33:** το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 12 ωρών

### Πείραμα 24 ωρών



**Φωτογραφία 2.34:** το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 24 ωρών

### Πείραμα 24 ωρών HDPE δειγμάτων



**Φωτογραφία 2.35:** το αριστερο δείγμα δεν έχει περάσει τη διαδικασία της μηχανής θρυμματισμού, ενώ το δεξί δείγμα έχει περάσει για διάστημα 24 ωρών



### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

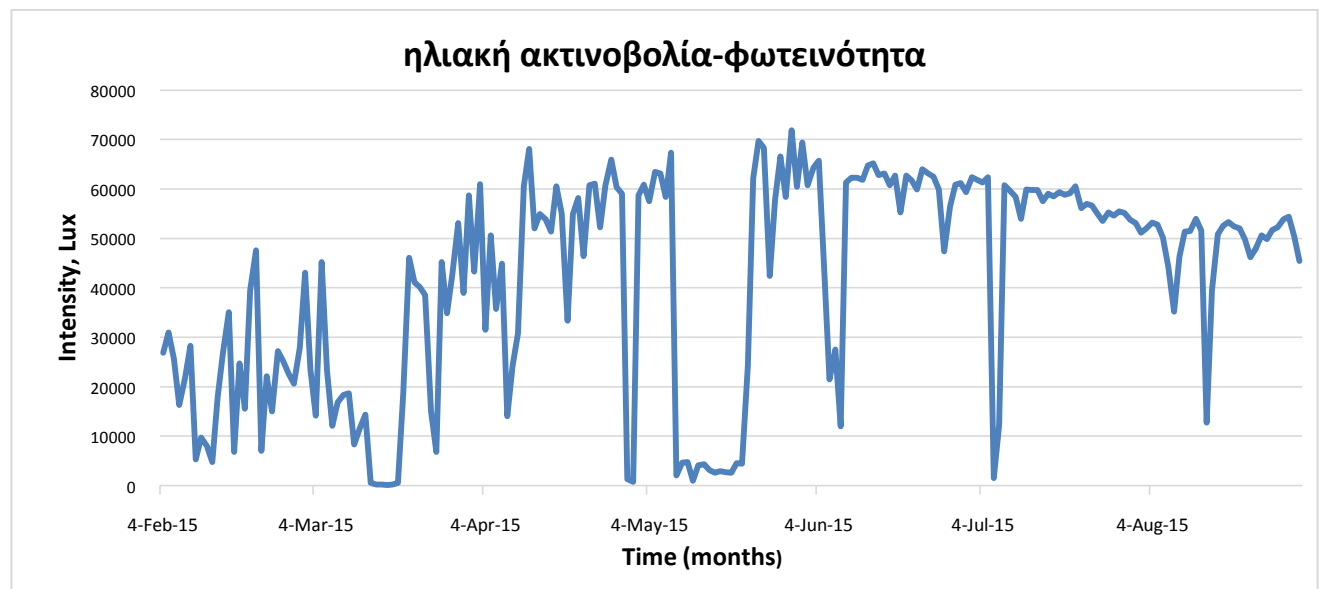
Τα αποτελέσματα που ακολουθούν αποτελούν αναλύσεις από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε πλαστική σακούλα ξεχωριστά συναρτήσει του χρόνου.

#### Περιβαλλοντικές συνθήκες

Σημαντικό είναι να αναφερθούν και να παρουσιαστούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν στους περιβαλλοντικούς χώρους των δειγμάτων που βρισκόντουσαν σε εξωτερικό χώρο και των δειγμάτων κάτω από τις λάμπες που εκπέμπουν ακτινοβολία UV-A. 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.

#### Πισίνα με άμμο σε συνθήκες εξωτερικού χώρου:

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.



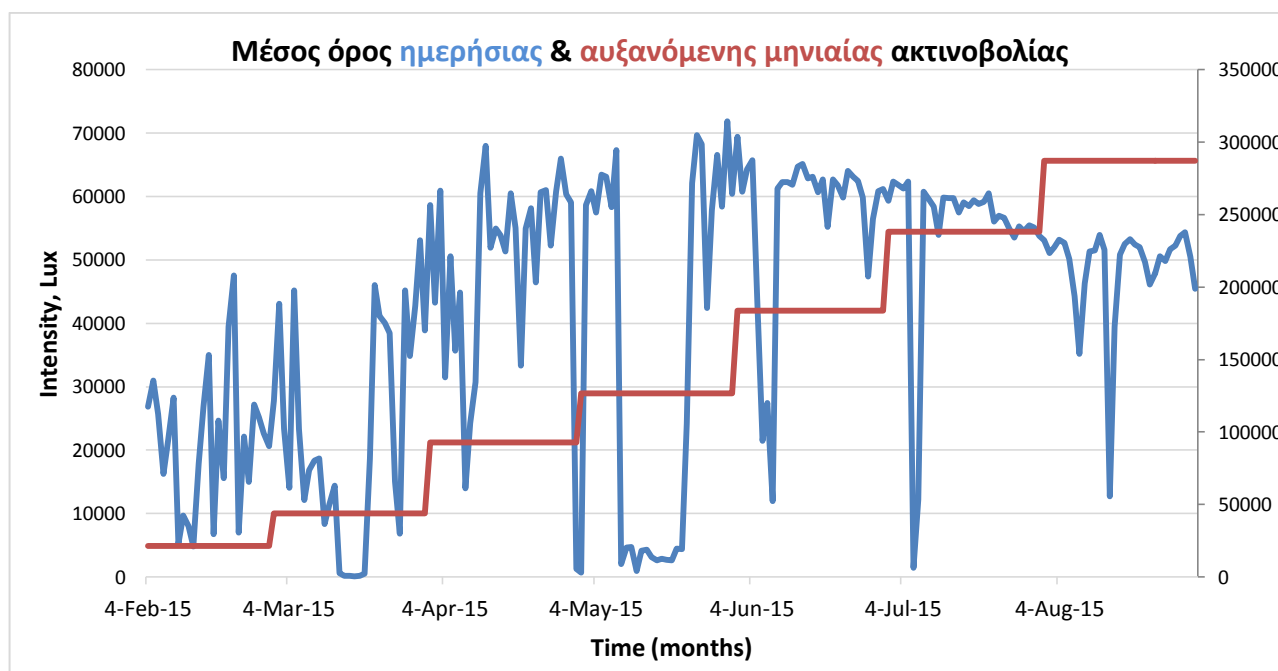
**Διάγραμμα 3.1 :** διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.



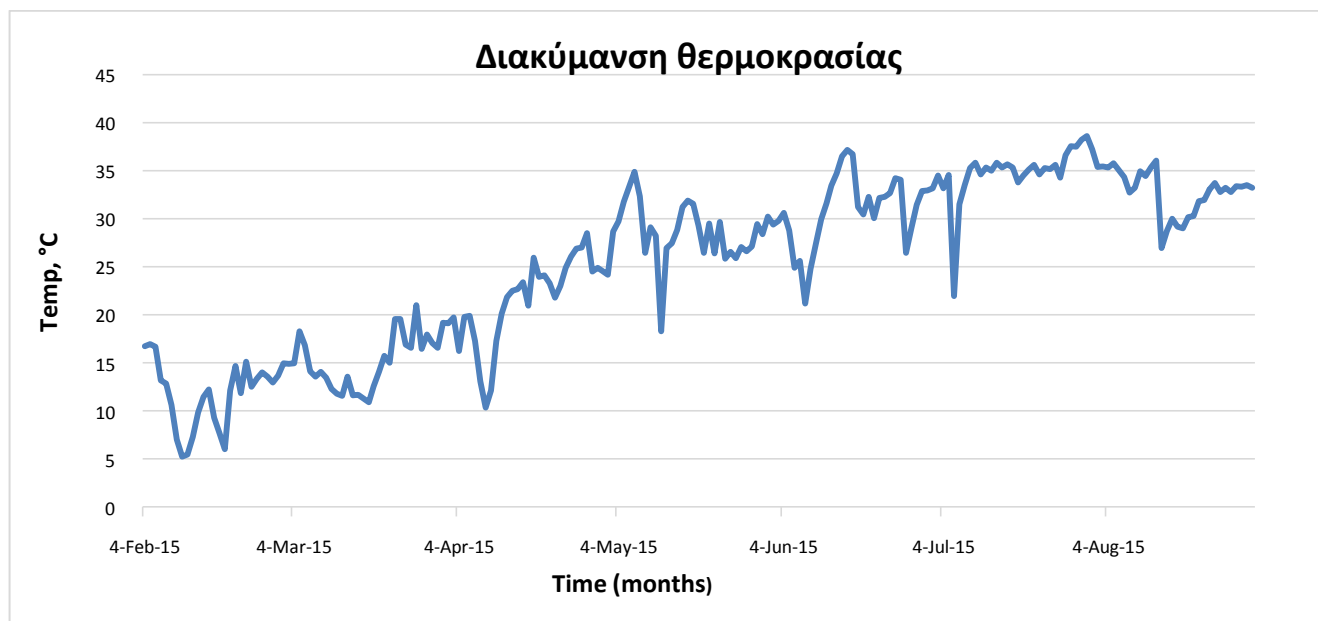
Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο μέσος όρος φωτεινότητας και η συνολική αυξανόμενη μηνιαία φωτεινότητα ανά μήνα:

**Πίνακας 3.1:** Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας

μήνες	μέσος όρος μηνιαίας φωτεινότητας(lux)	αυξανόμενη συνολική μηνιαία φωτεινότητα(lux)
Φεβρουάριος	21244	21244
Μάρτιος	22578	43822
Απρίλιος	48834	92656
Μάιος	34047	126703
Ιούνιος	56894	183597
Ιούλιος	54784	238382
Αύγουστος	48776	287157

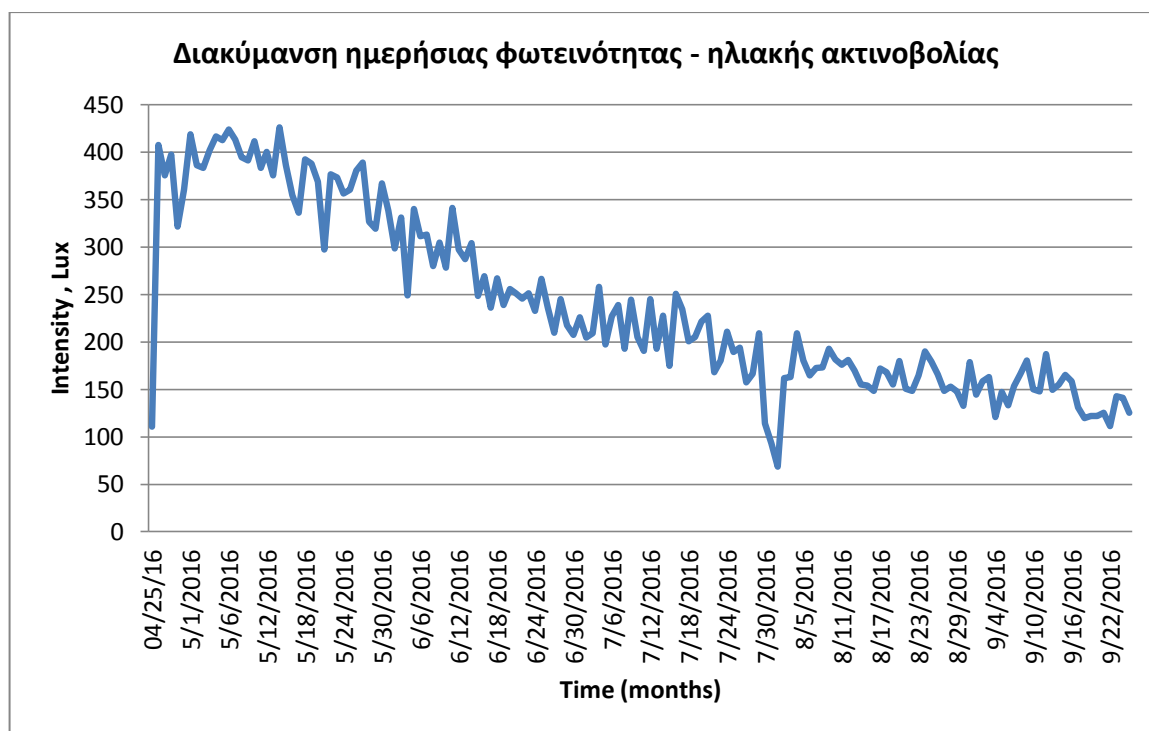


**Διάγραμμα 3.1.1 :** Μέσος όρος ημερήσιας και μηνιαίας φωτεινότητας εξωτερικής άμμου.



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

#### Εσωτερική πιπίνα σε έκθεση UV-A ακτινοβολίας



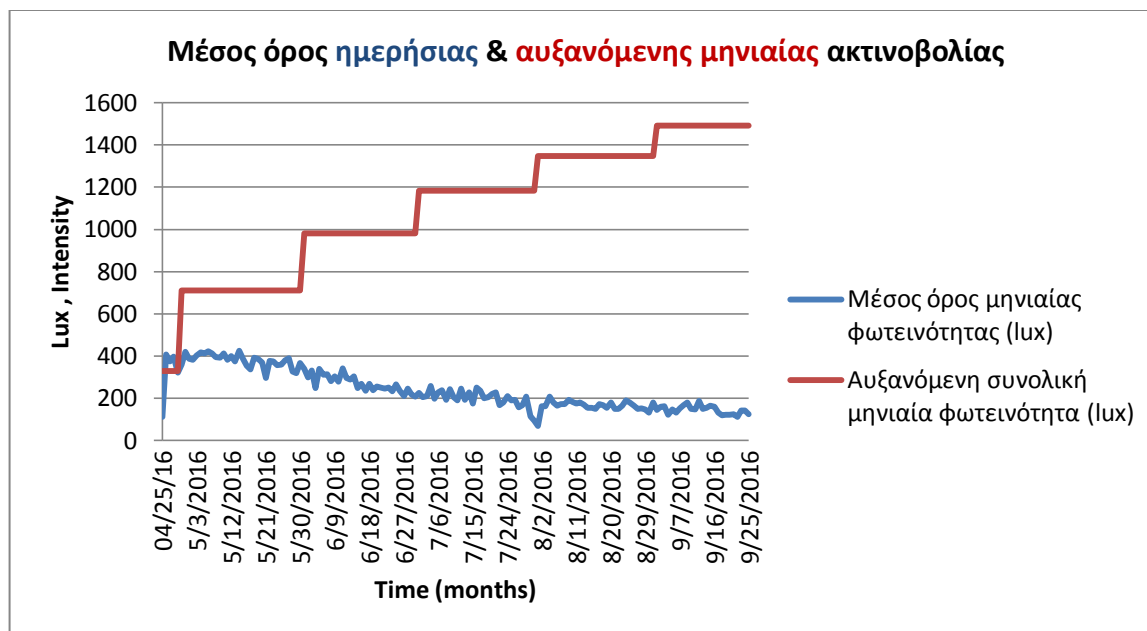
**Διάγραμμα 3.3 :** διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας στην εξωτερική άμμο στο διάστημα των έξι μηνών.



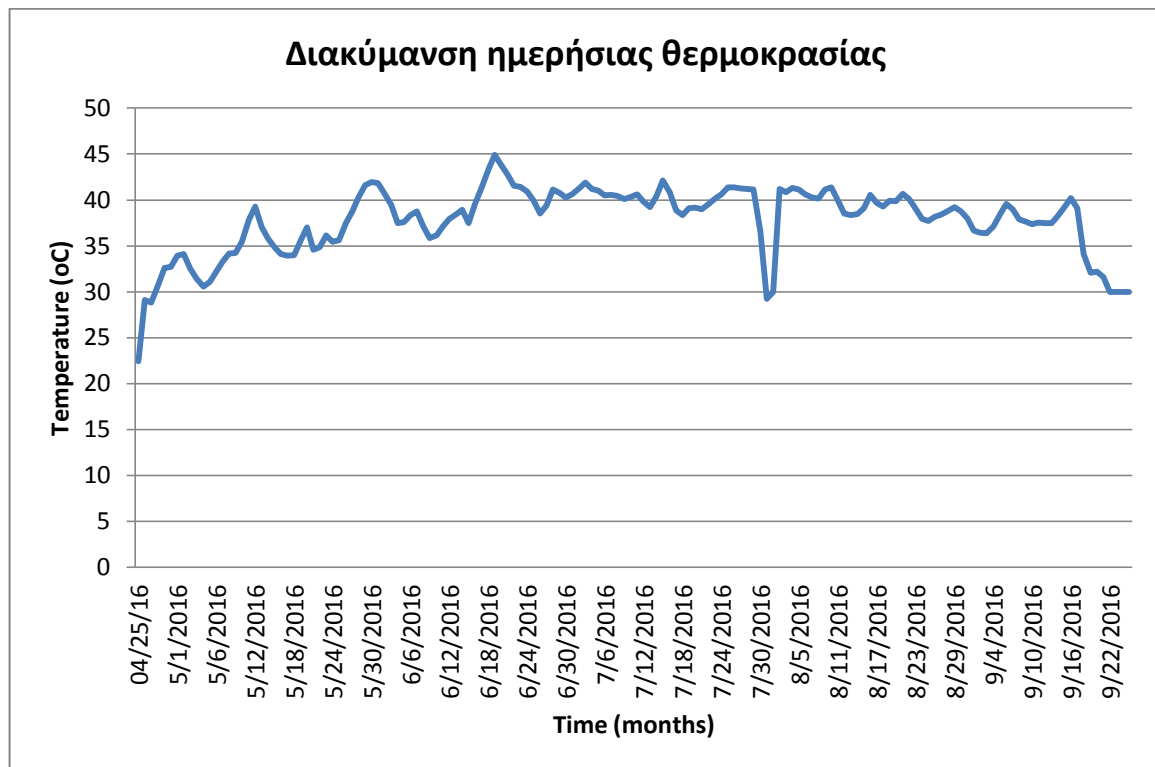
Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο μέσος όρος φωτεινότητας και η συνολική αυξανόμενη μηνιαία φωτεινότητα ανά μήνα:

**Πίνακας 3.3.α:** Μέσοι όροι της μηνιαίας φωτεινότητας και της αυξανόμενης μηνιαίας φωτεινότητας

Μήνες	Μέσος όρος μηνιαίας φωτεινότητας (lux)	Αυξανόμενη συνολική μηνιαία φωτεινότητα (lux)
Απρίλιος	329	329
Μάιος	381	710
Ιούνιος	272	982
Ιούλιος	202	1184
Αύγουστος	164	1348
Σεπτέμβριος	145	1493



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



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

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία που δέχονται τα δείγματα στην εξωτερική άμμο είναι κατά πολύ εντονότερη σε σχέση με τα δείγματα της εσωτερικής άμμου, η οποία δέχεται ακτινοβολία UVA. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 3.1, η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει κοντά στα 70000 lux τους καλοκαιρινούς κυρίως μήνες σε αντίθεση με του σιδερένιου δοχείου εσωτερικής άμμου, στο διάγραμμα 3.1, που φτάνει κοντά στα 430 lux, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η θερμοκρασία που επικρατεί στην εξωτερική άμμο είναι παρόμοια με αυτή που επικρατεί στην εσωτερική άμμο. Παρόλο που η ένταση της ακτινοβολίας αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα γήρανσης των πλαστικών δειγμάτων, η γήρανση των δειγμάτων στην εσωτερική άμμο ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στην εξωτερική άμμο.



## Αποτελέσματα της ψηφιακής ανάλυσης της εικόνας

### Πείραμα 4 ωρών της μηχανής θρυμματισμού (1<sup>ο</sup>)

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.1.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.1.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.1.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες



Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.1.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.1.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.1.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες



Εν συνεχεία, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 4 ωρών:

**Πίνακας 3.2:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 4 ωρών

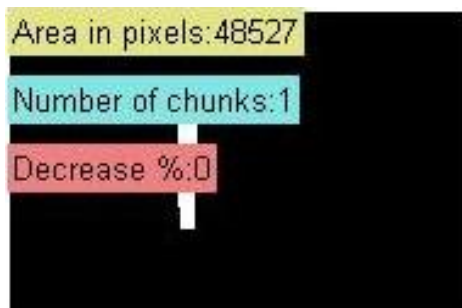
4 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	413312	412235	0,26
Stripe 2 (150 ml sand)	457497	453038	0,97
Stripe 3 (100 ml sand)	462175	438630	5,09

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε εύλογα ότι τη μεγαλύτερη επιφανειακή φθορά τη δέχτηκε το 3<sup>ο</sup> δείγμα (Stripe 3), το οποίο ήταν τοποθετημένο σε δοχείο όγκου 250 ml με 100 ml άμμο μέσα σε αυτό, δηλαδή με το 40% του όγκου του γεμισμένο με άμμο.

### Πείραμα 8 ωρών της μηχανής θρυμματισμού (2<sup>ο</sup>)

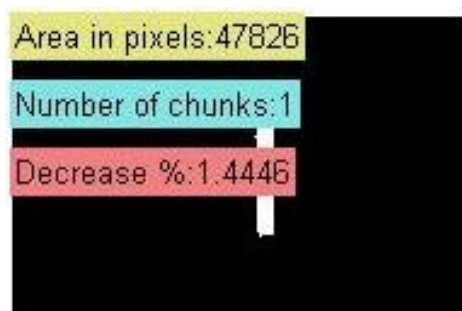
Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.2.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

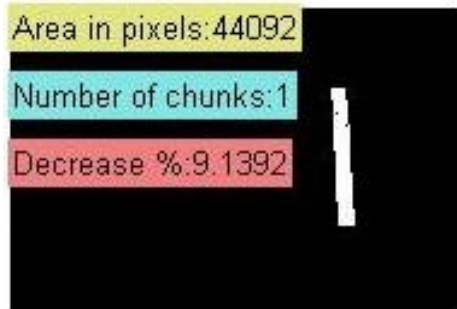
2.



**Φωτογραφία 3.2.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες



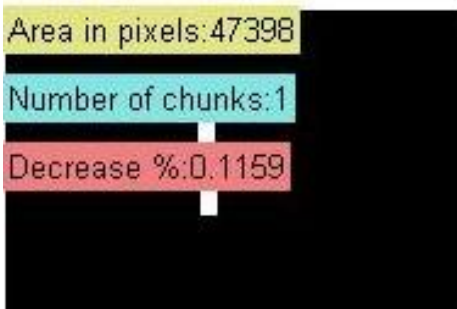
3.



**Φωτογραφία 3.2.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

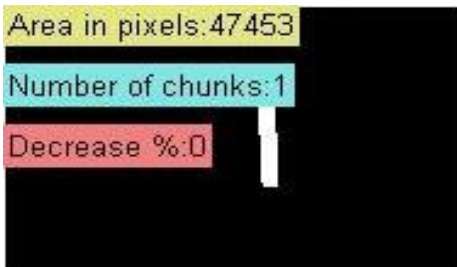
Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



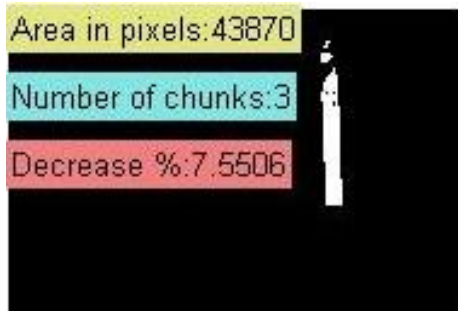
**Φωτογραφία 3.2.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.2.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.2.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

Ύστερα, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 8 ωρών:

**Πίνακας 3.3:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 8 ωρών

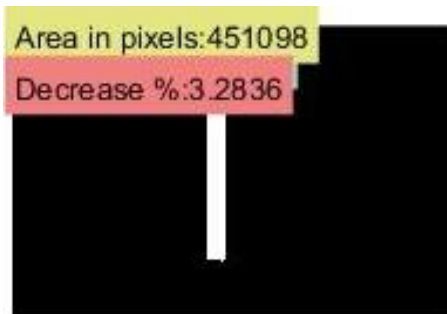
8 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	48527	47398	2,33
Stripe 2 (150 ml sand)	47826	47453	0,78
Stripe 3 (100 ml sand)	44092	43870	0,50

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε εύλογα ότι τη μεγαλύτερη επιφανειακή φθορά τη δέχτηκε το 1<sup>ο</sup> δείγμα (Stripe 1), το οποίο ήταν τοποθετημένο σε δοχείο όγκου 250 ml με 125 ml άμμο μέσα σε αυτό, δηλαδή με το 50% του όγκου του γεμισμένο με άμμο.

### Πείραμα 12 ωρών της μηχανής θρυμματισμού (3<sup>ο</sup>)

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

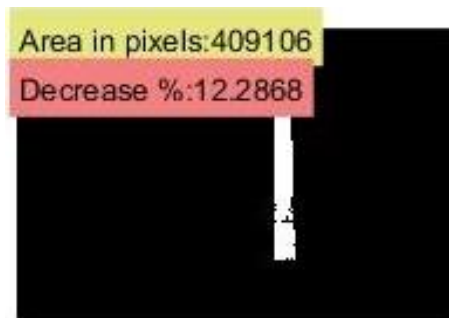
1.



**Φωτογραφία 3.3.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

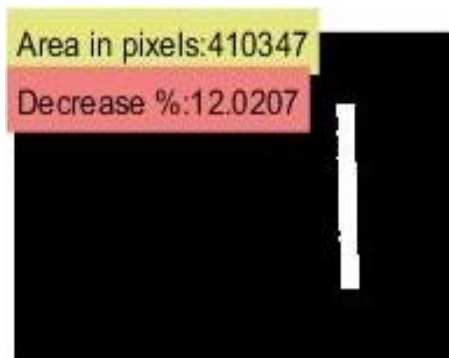


2.



**Φωτογραφία 3.3.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.3.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixels της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.3.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες





2.



**Φωτογραφία 3.3.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.3.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

Ακολούθως, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 12 ωρών:

12 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	451098	420045	6,88
Stripe 2 (150 ml sand)	409106	387716	5,23
Stripe 3 (100 ml sand)	410347	395565	3,60

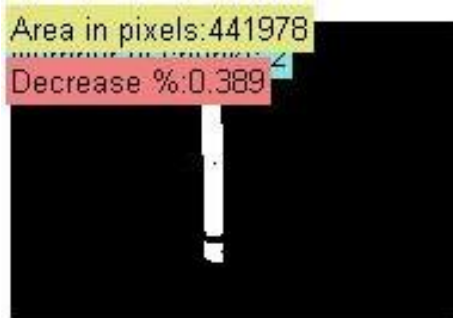
**Πίνακας 3.4:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 12 ωρών

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε εύλογα ότι τη μεγαλύτερη επιφανειακή φθορά τη δέχτηκε το 1<sup>ο</sup> δείγμα (Stripe 1), το οποίο ήταν τοποθετημένο σε δοχείο όγκου 250 ml με 125 ml άμμο μέσα σε αυτό, δηλαδή με το 50% του όγκου του γεμισμένο με άμμο.

### Πείραμα 24 ωρών της μηχανής θρυμματισμού (4<sup>ο</sup>)

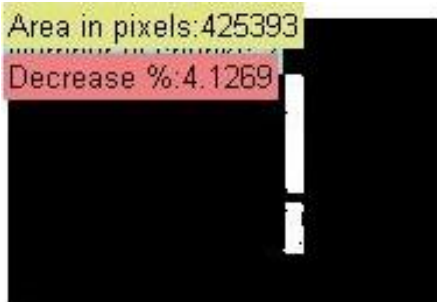
Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.4.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.4.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.4.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες



Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



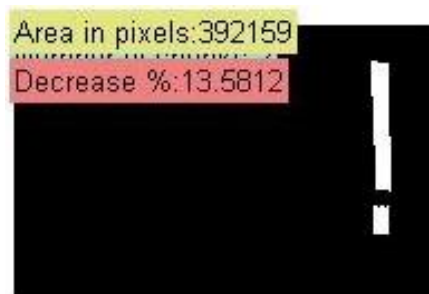
**Φωτογραφία 3.4.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.4.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.4.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

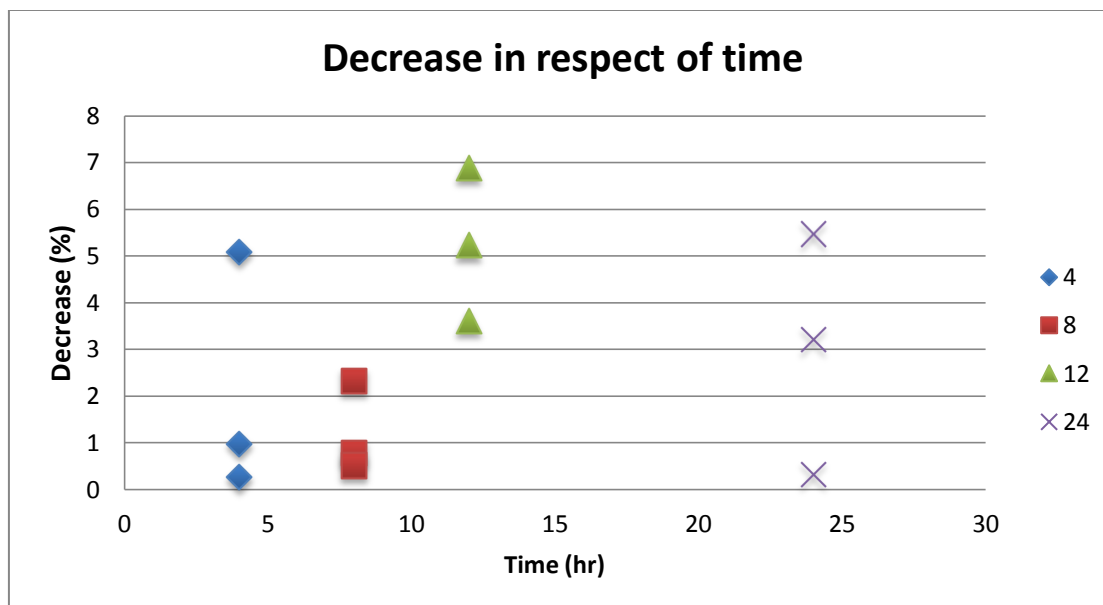


Ακολουθώς, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 24 ωρών:

**Πίνακας 3.5:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 24 ωρών

24 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	441978	440548	0,32
Stripe 2 (150 ml sand)	425393	411781	3,20
Stripe 3 (100 ml sand)	414843	392159	5,47

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα διάγραμμα στο οποίο συσχετίζουμε την ποσοστιαία μείωση της επιφάνειας των δειγμάτων για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα:



**Διάγραμμα 3.5:** Διάγραμμα βελτιστοποίησης της ποσοστιαίας μείωσης με το χρόνο

### Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των πειραμάτων

**Πίνακας 3.6:** Μέσος όρος και τυπική απόκλιση μέσου όρου

Experiments	Μέσος Όρος (x)	Τυπική Απόκλιση Μέσου Όρου(σ μ.ο.)
4 hours	2,11	1,51
8 hours	1,20	0,57
12 hours	5,24	0,95
24 hours	3,00	1,49



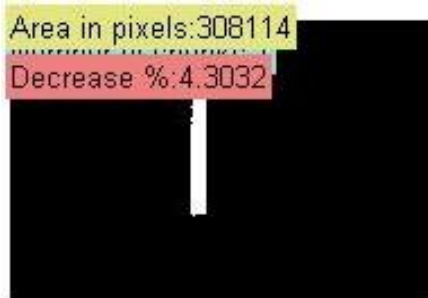
**Πίνακας 3.6.1: Εύρος μέσου όρου όρου**

Experiments	Εύρος Μέσου Όρου	
	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
4 hours	-0,91	3,62
8 hours	0,63	2,34
12 hours	3,34	7,14
24 hours	0,02	5,98

### Επαναληπτικό πείραμα 4 ωρών στη διάταξη θρυμματισμού

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.5.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.5.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες



3.



**Φωτογραφία 3.5.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixels της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.5.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

2.

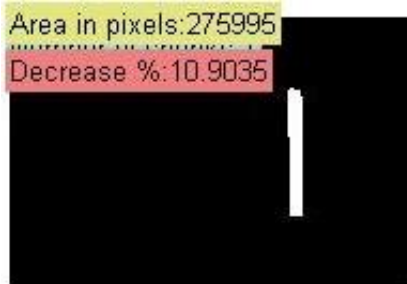


**Φωτογραφία 3.5.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες





3.



**Φωτογραφία 3.5.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες

Σε αυτό το σημείο, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 4 ωρών:

**Πίνακας 3.7:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 4 ωρών

4 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	308114	297948	3,30
Stripe 2 (150 ml sand)	321969	309771	3,79
Stripe 3 (100 ml sand)	285891	275995	3,46

### Επαναληπτικό πείραμα 8 ωρών στη διάταξη θρυμματισμού

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.6.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

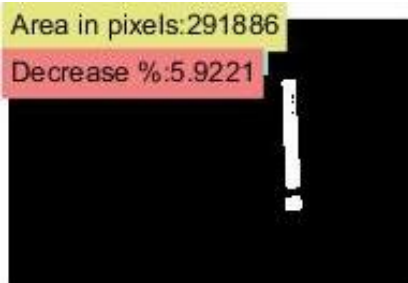


2.



**Φωτογραφία 3.6.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.6.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixels της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.6.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.6.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.6.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες

Σε αυτό το σημείο, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 8 ωρών:

**Πίνακας 3.8:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 8 ωρών

8 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	310260	297958	3,97
Stripe 2 (150 ml sand)	303246	291184	3,98
Stripe 3 (100 ml sand)	291886	277127	5,06

### Επαναληπτικό πείραμα 12 ωρών στη διάταξη θρυμματισμού

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixels της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.7.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.7.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.7.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες



Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.7.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.7.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες

3.



**Φωτογραφία 3.7.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες



Σε αυτό το σημείο, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 12 ωρών:

**Πίνακας 3.9:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 12 ωρών

12 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	299933	282766	5,72
Stripe 2 (150 ml sand)	274837	269094	2,09
Stripe 3 (100 ml sand)	285198	279170	2,11

### Επαναληπτικό πείραμα 24 ωρών στη διάταξη θρυμματισμού

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.8.1:** Πρώτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.8.2:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες





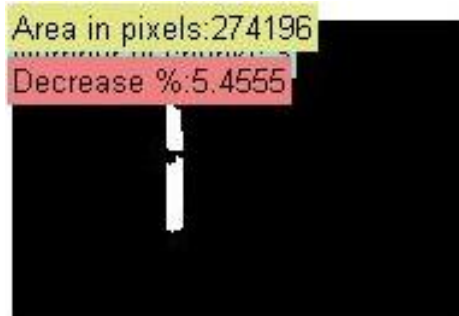
3.



**Φωτογραφία 3.8.3:** Τρίτο δείγμα από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.8.4:** Πρώτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.8.5:** Δεύτερο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες



3.



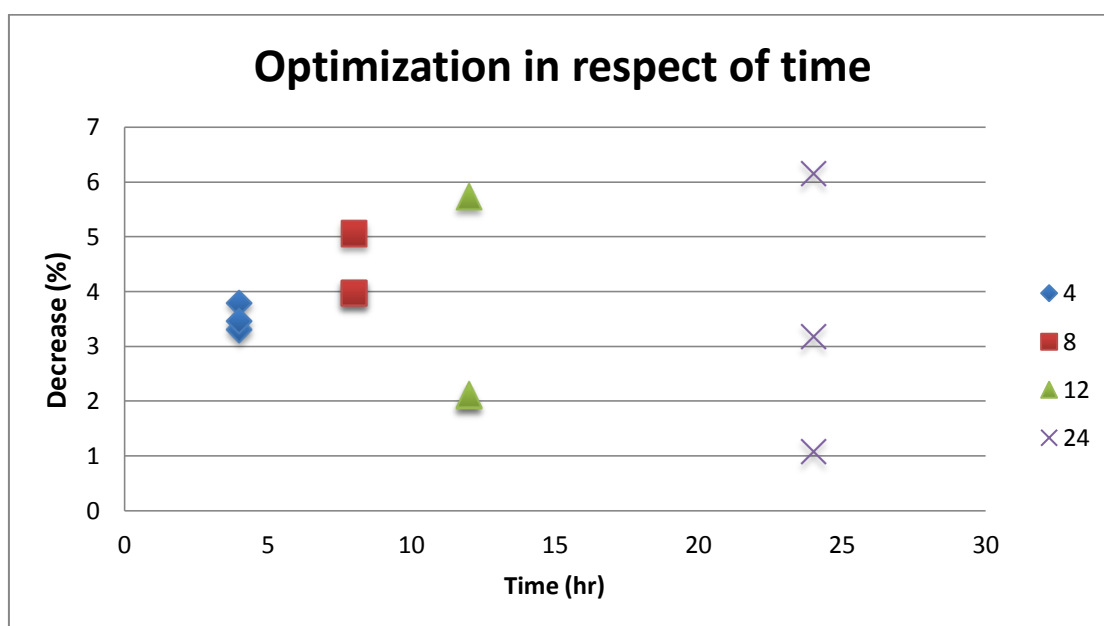
**Φωτογραφία 3.8.6:** Τρίτο δείγμα από αριστερά μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

Σε αυτό το σημείο, παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα που περιέχει τα pixel των φωτογραφιών πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού μετά από διάστημα 24 ωρών:

**Πίνακας 3.10:** Αριθμός Pixel και ποσοστό θρυμματισμού για το πείραμα των 24 ωρών

24 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	283159	274196	3,17
Stripe 2 (150 ml sand)	293176	290018	1,08
Stripe 3 (100 ml sand)	288427	270701	6,15

**Συγκεντρωτικό διάγραμμα αλλοίωσης της επιφάνειας με το χρόνο των παραπάνω πειραμάτων**



**Διάγραμμα 3.6:** Διάγραμμα βελτιστοποίησης της ποσοστιαίας μείωσης με το χρόνο



## Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των πειραμάτων

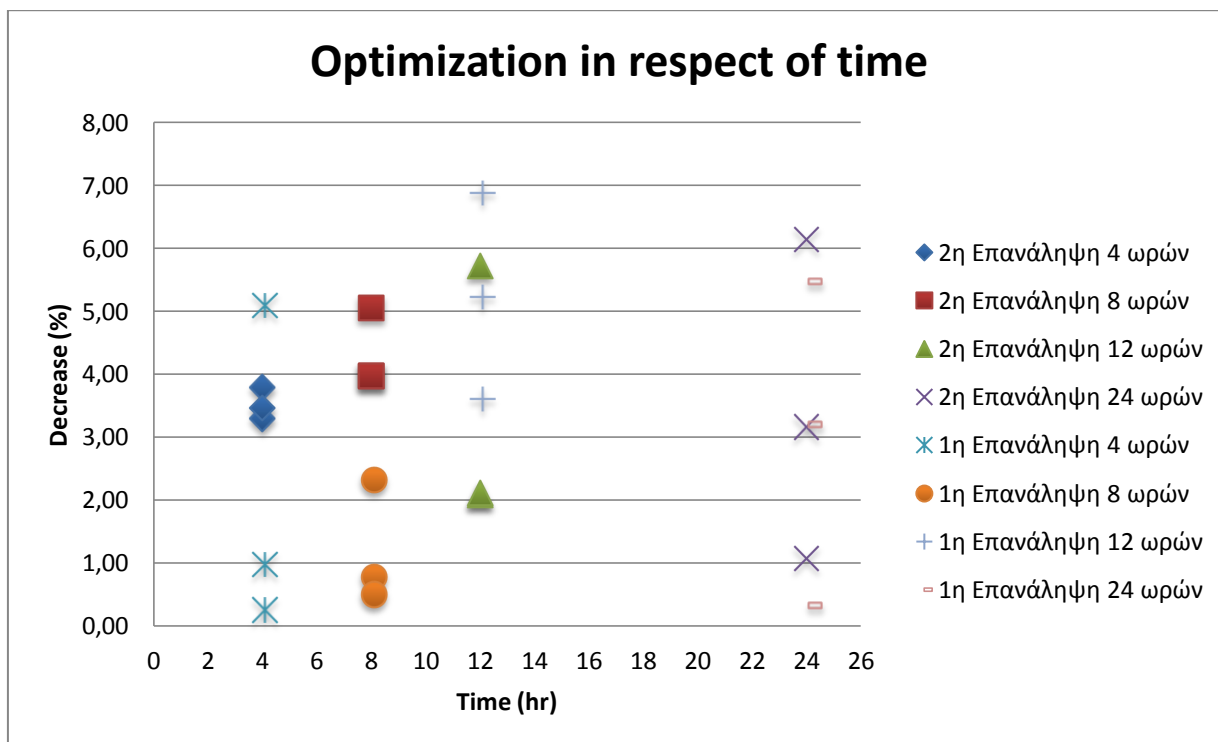
**Πίνακας 3.11:** Μέσος όρος και τυπική απόκλιση μέσου όρου

Experiments	Μέσος Όρος ( $\bar{x}$ )	Τυπική Απόκλιση ( $\sigma$ )	Τυπική Απόκλιση Μέσου Όρου ( $\sigma_{\mu.ο.}$ )
4 hours	3,52	0,25	0,14
8 hours	4,33	0,63	0,36
12 hours	3,31	2,09	1,21
24 hours	3,46	2,55	1,47

**Πίνακας 3.11.1:** Εύρος μέσου όρου

Experiments	Decrease rate (%)	
	Minimum	Maximum
4 hours	3,23	3,81
8 hours	3,61	5,05
12 hours	0,90	5,72
24 hours	0,52	6,40

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και των 2 επαναλήψεων που έγιναν για να εκτιμήσουμε την επιφανειακή αλλοίωση των πλαστικών δειγμάτων μέσω της μηχανής θρυματισμού:



**Διάγραμμα 3.7:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα της 1<sup>ης</sup> και της 2<sup>ης</sup> επανάληψης

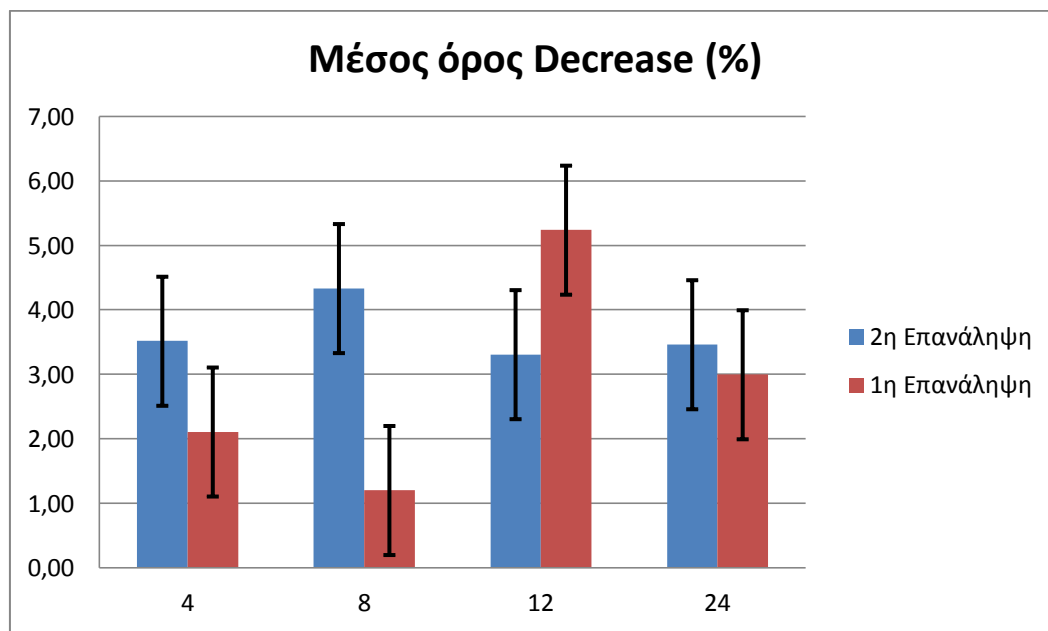


## Στατιστικά αποτελέσματα των πολυκαιρισμένων δειγμάτων με βάση το decrease rate (%)

**Πίνακας 3.12:** Συνολική στατιστική ανάλυση 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> επανάληψης

Statistical analysis on the decrease rate (%)			
Experimental set		Range of experimental set	
Experiments	Average (x)	Minimum	Maximum
4 hours	2,11	-0,91	3,62
8 hours	1,20	0,63	2,34
12 hours	5,24	3,34	7,14
24 hours	3,00	0,02	5,98

Statistical analysis on the decrease rate (%)			
Repetition set		Range of repetition set	
Experiments	Average (x)	Minimum	Maximum
4 hours	3,52	3,23	3,81
8 hours	4,33	3,61	5,05
12 hours	3,31	0,90	5,72
24 hours	3,46	0,52	6,40



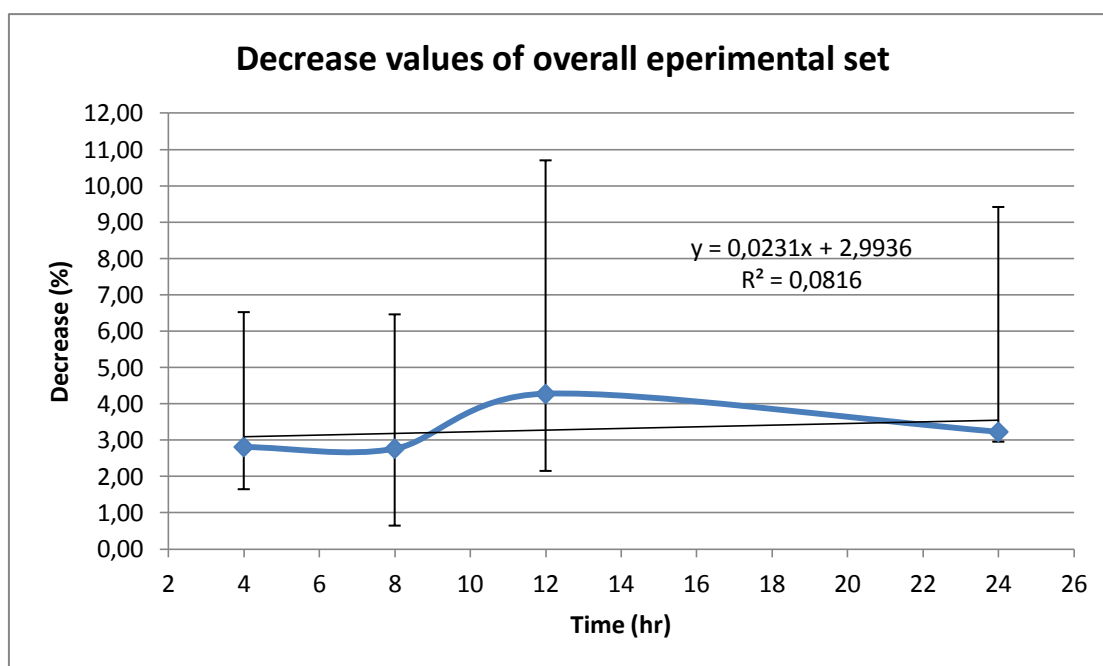
**Διάγραμμα 3.8:** Διάγραμμα μέσου όρου της 1<sup>ης</sup> και της 2<sup>ης</sup> επανάληψης



**Πίνακας 3.13:** Ενιαία στατιστική ανάλυση των επαναλήψεων

Statistical analysis on the decrease rate (%)			
Overall		Overall Range	
Experiments	Average (x)	Minimum	Maximum
4 hours	2,81	1,65	6,53
8 hours	2,77	0,65	6,47
12 hours	4,27	2,16	10,71
24 hours	3,23	2,96	9,42

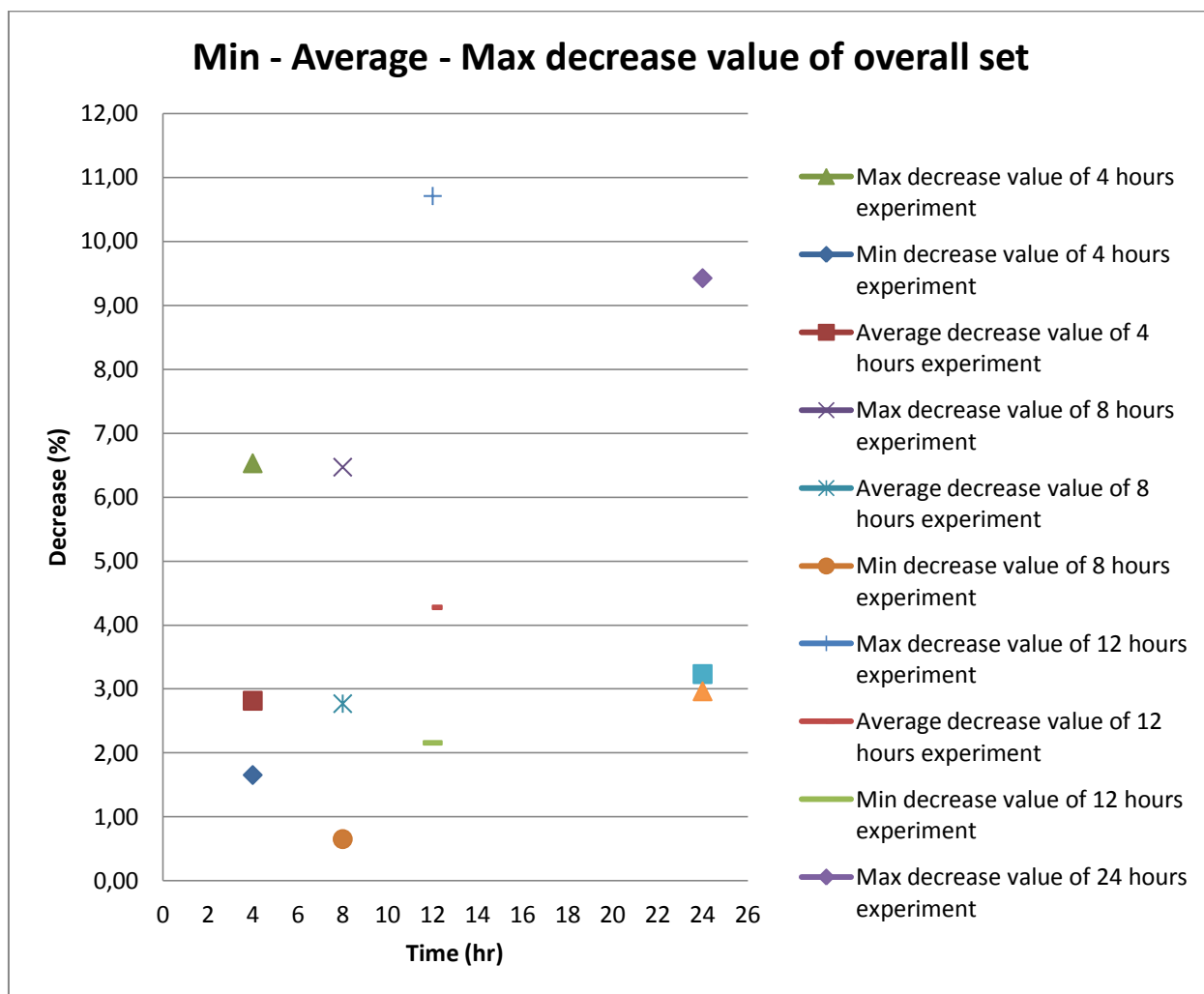
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται: ο μέσος όρος, το ελάχιστο και το μέγιστο για τις τιμές του παραπάνω πίνακα, ο οποίος παρουσιάζει τα τελικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας μείωσης της επιφάνειας των δειγμάτων που προέκυψαν από τη διαδικασία του image processing για κάθε ώρα που εκτελέστηκε:



**Διάγραμμα 3.9:** Διάγραμμα όλων των πιθανών τιμών ποσοστιαίας μείωσης ανά χρόνο



Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τις ελάχιστες, μέσες και μέγιστες τιμές ποσοστιαίας μείωσης από την αρχική τους κατάσταση που μπορεί να έχουν τα δείγματα από τις σακούλες ΥΝΚΑ των διαστάσεων που χρησιμοποιήσαμε, τα οποία είχαν πολυκαιριστεί για διάστημα 6 μηνών:



**Διάγραμμα 3.10:** Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της ποσοστιαίας μείωσης ανά χρόνο





## Στατιστικά αποτελέσματα των πολυκαιρισμένων δειγμάτων με βάση τα pixel

*Πίνακας 3.14: Στατιστικά αποτελέσματα με βάση τα pixel και για τις 2 επαναλήψεις*

1η Επανάληψη			2η Επανάληψη		
4 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	4 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)
Stripe 1 (125 ml sand)	413312	412235	Stripe 1 (125 ml sand)	308114	297948
Stripe 2 (150 ml sand)	457497	453038	Stripe 2 (150 ml sand)	321969	309771
Stripe 3 (100 ml sand)	462175	438630	Stripe 3 (100 ml sand)	285891	275995
8 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	8 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)
Stripe 1 (125 ml sand)	48527	47398	Stripe 1 (125 ml sand)	310260	297958
Stripe 2 (150 ml sand)	47826	47453	Stripe 2 (150 ml sand)	303246	291184
Stripe 3 (100 ml sand)	44092	43870	Stripe 3 (100 ml sand)	291886	277127
12 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	12 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)
Stripe 1 (125 ml sand)	451098	420045	Stripe 1 (125 ml sand)	299933	282766
Stripe 2 (150 ml sand)	409106	387716	Stripe 2 (150 ml sand)	274837	269094
Stripe 3 (100 ml sand)	410347	395565	Stripe 3 (100 ml sand)	285198	279170
24 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	24 Hours Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)
Stripe 1 (125 ml sand)	441978	440548	Stripe 1 (125 ml sand)	283159	274196
Stripe 2 (150 ml sand)	425393	411781	Stripe 2 (150 ml sand)	293176	290018
Stripe 3 (100 ml sand)	414843	392159	Stripe 3 (100 ml sand)	288427	270701

Εκτιμούμε τις μέγιστες, μέσες και ελάχιστες τιμές pixel που μπορούν να πάρουν τα πολυκαιρισμένα δείγματα πλαστικών σακούλων ΥΝΚΑ σαν να αποτελούν κοινή επανάληψη. Ο συγκεντρωτικός πίνακας παρουσιάζεται παρακάτω:

*Πίνακας 3.15: Ενιαία στατιστικά αποτελέσματα με βάση τα pixel*

Overall		
Stripes	Before (Pixels)	After (Pixels)
4 Hours Experiment		
Stripe 1 (125 ml sand)	360713	355092
Stripe 2 (150 ml sand)	389733	381405
Stripe 3 (100 ml sand)	374033	357313
8 Hours Experiment		
Stripe 1 (125 ml sand)	179394	172678
Stripe 2 (150 ml sand)	175536	169319
Stripe 3 (100 ml sand)	167989	160499
12 Hours Experiment		
Stripe 1 (125 ml sand)	375516	351406
Stripe 2 (150 ml sand)	341972	351406
Stripe 3 (100 ml sand)	347773	328405
24 Hours Experiment		
Stripe 1 (125 ml sand)	362569	357372
Stripe 2 (150 ml sand)	359285	350900
Stripe 3 (100 ml sand)	351635	331430



**Πίνακας 3.16:** Μέσος όρος και εύρος των ενιαίων αποτελεσμάτων

Experiments	Average		Range	
	Before (Pixels)	After (Pixels)	Before (Pixels)	After (Pixels)
4 hours	374826	364603	33547	33701
8 hours	174306	167498	13397	14527
12 hours	355087	343739	41403	29777
24 hours	357829	346567	12956	31183

**Πίνακας 3.17:** Δύο φορές η τυπική απόκλιση του μέσου όρου των ενιαίων στατιστικών αποτελεσμάτων

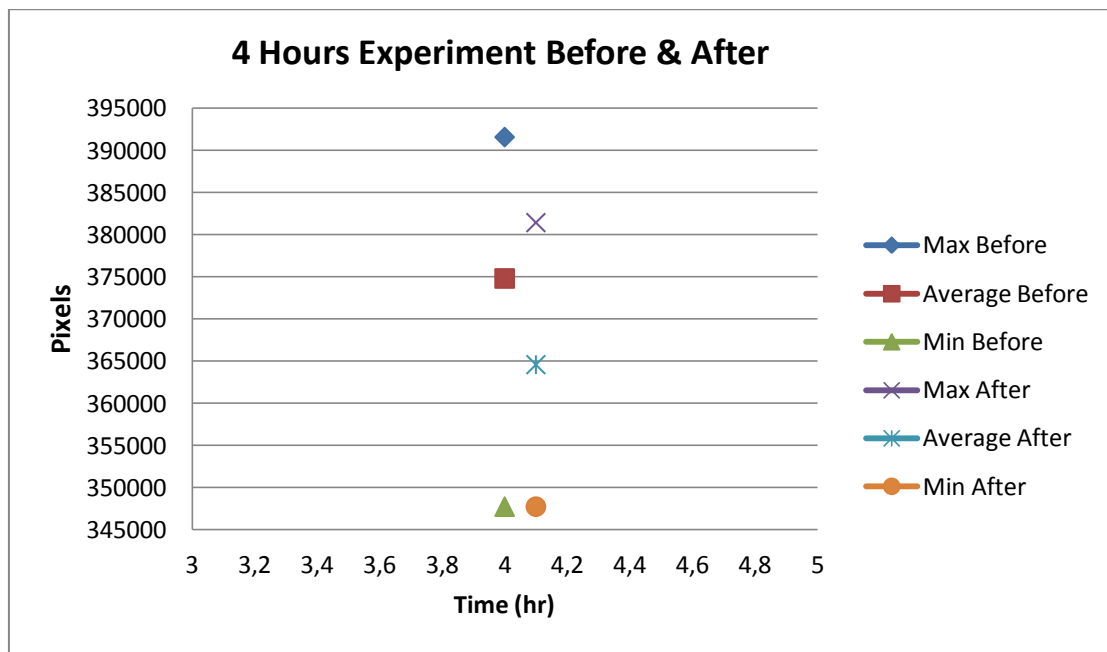
2 σ μ.ο.	
Before (Pixels)	After (Pixels)
4 hours experiment	
16773	16851
8 hours experiment	
6698	7264
12 hours experiment	
20702	15334
24 hours experiment	
6478	15592

**Πίνακας 3.18:** Μέγιστη και ελάχιστη τιμή των ενιαίων στατιστικών αποτελεσμάτων

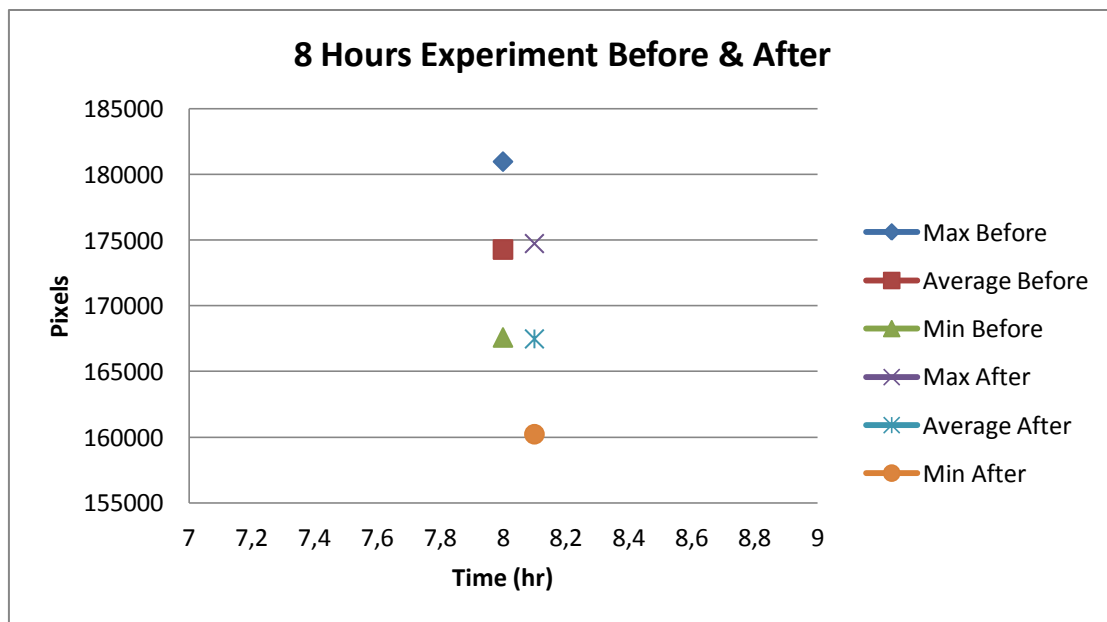
Experiments	Maximum		Minimum	
	Before (Pixels)	After (Pixels)	Before (Pixels)	After (Pixels)
4 hours	391600	381453	358053	347752
8 hours	181004	174762	167608	160235
12 hours	375788	358160	334385	328383
24 hours	364307	362159	351351	330976



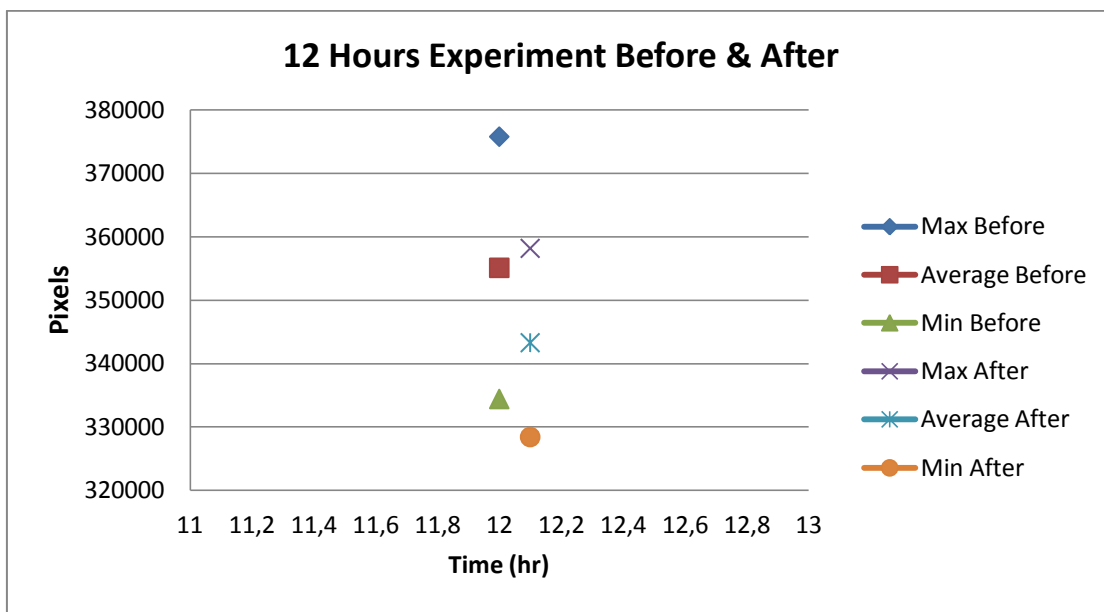
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται: ο μέσος όρος, το ελάχιστο και το μέγιστο για τις τιμές των παραπάνω πινάκων, οι οποίοι παρουσιάζουν τα τελικά αποτελέσματα των pixel των δειγμάτων πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού με τριβή σε άμμο που προέκυψαν από τη διαδικασία του image processing για κάθε ώρα που εκτελέστηκε:



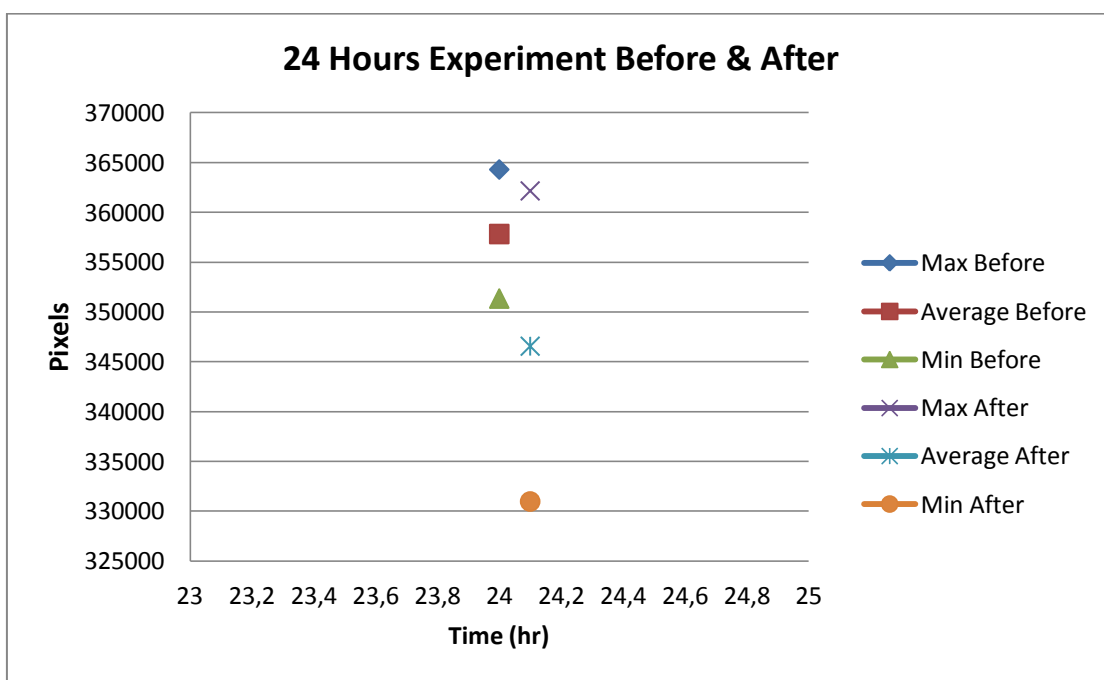
**Διάγραμμα 3.11:** Διάγραμμα των pixel για 4 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού



**Διάγραμμα 3.12:** Διάγραμμα των pixel για 8 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού



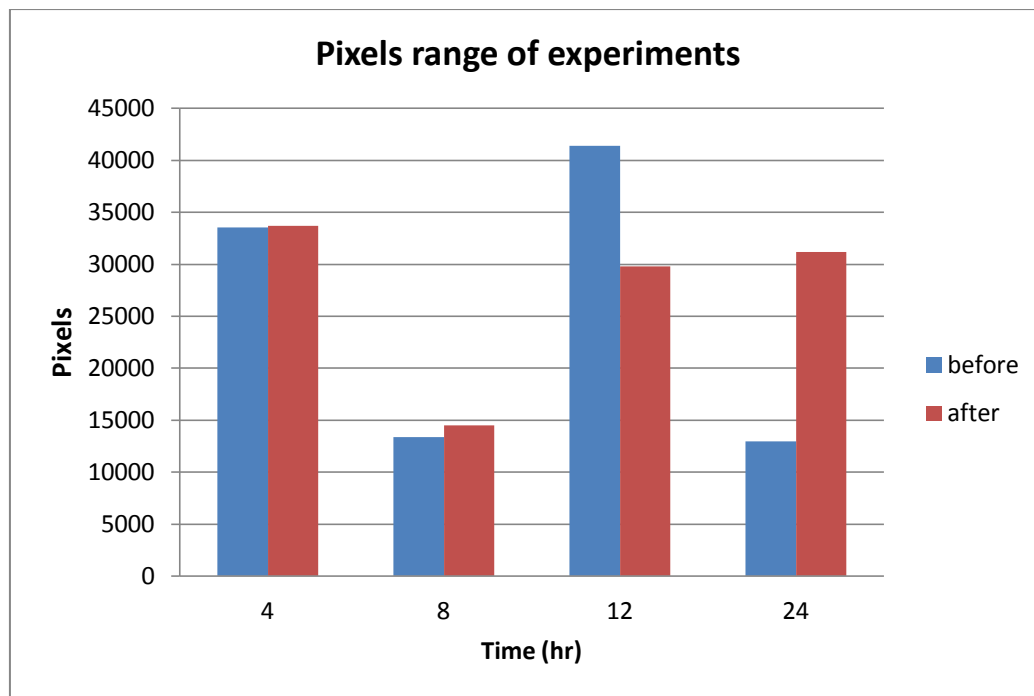
**Διάγραμμα 3.13:** Διάγραμμα των pixel για 12 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού



**Διάγραμμα 3.14:** Διάγραμμα των pixel για 24 ώρες πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού



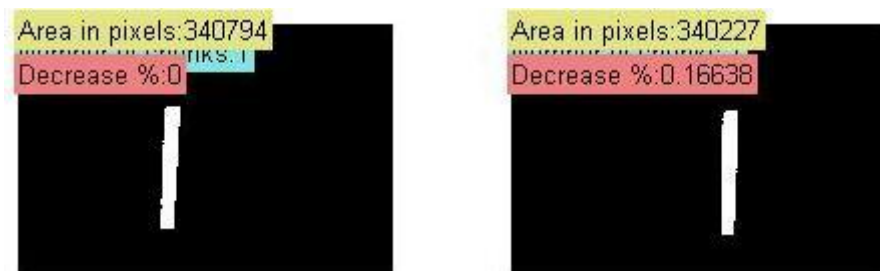
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το εύρος των τιμών των pixel των πειραμάτων που εκτελέστηκαν πριν και μετά τη συσκευή θρυμματισμού:



**Διάγραμμα 3.15:** Διάγραμμα του εύρους των pixel πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού ανά χρόνο

### Αποτελέσματα της ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας των δειγμάτων Control

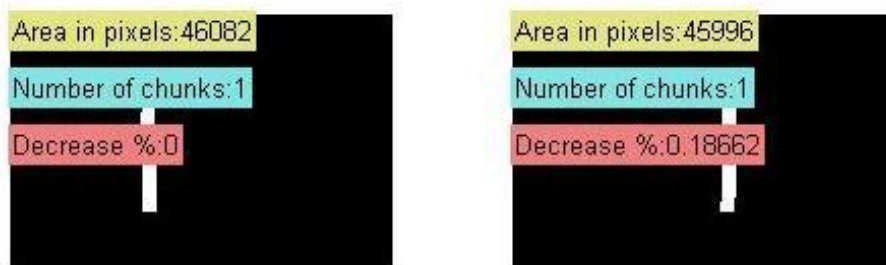
Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων είχαν τοποθετηθεί δείγματα control τα οποία δεν είχαν εκτεθεί καθόλου σε ηλιακή ακτινοβολία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον αλγόριθμο του κ. Παρτσινέβελου (Image Processing) με στόχο τη διαπίστωση της αλλοίωσης της επιφάνειας τους η οποία αναμένεται να είναι μικρή λόγω της μη έκθεσής τους σε ηλιακή ακτινοβολία. Τα δείγματα αυτά προέρχονται τόσο από σακούλες super market YNKA όσο και από δείγματα καθαρού πολυαιθυλενίου (HDPE).



**Φωτογραφία 3.9:** Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 4 ώρες



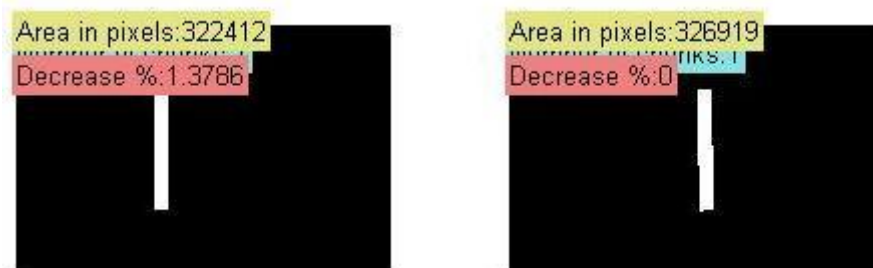
**Φωτογραφία 3.10:** Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 8 ώρες



**Φωτογραφία 3.11:** Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 12 ώρες



**Φωτογραφία 3.12:** Δείγματα control πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

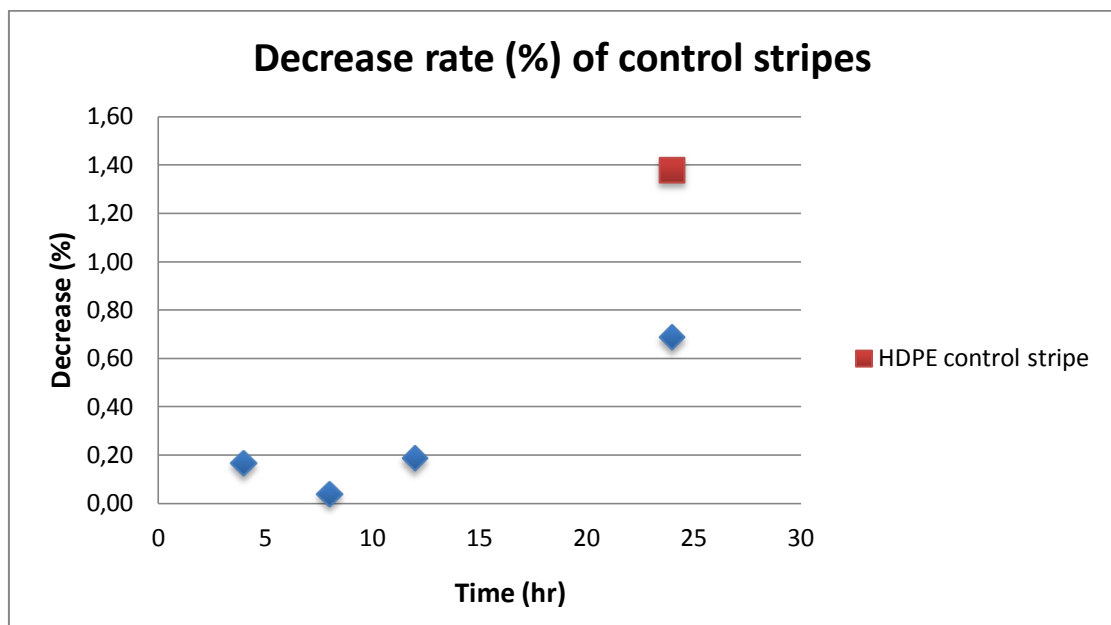


**Φωτογραφία 3.13:** Δείγματα control HDPE πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

**Πίνακας 3.19:** Οι τιμές των pixel πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού των δειγμάτων control των πολυκαυσισμένων δειγμάτων και του δείγματος HDPE

Control Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
4 Hours Experiment	340794	340227	0,17
8 Hours Experiment	330195	330070	0,04
12 Hours Experiment	46082	45996	0,19
24 Hours Experiment	309716	307588	0,69
24 Hours HDPE Experiment	326919	322412	1,38





**Διάγραμμα 3.16:** Διάγραμμα της ποσοστιαίας μείωσης των δειγμάτων control ανά χρόνο

#### **Αποτελέσματα της ψηφιακής επεξεργασίας των εικόνων των δειγμάτων από HDPE**

Μετά το πέρασμα 6 μηνών, κατά την εκτέλεση των πειραμάτων είχαν τοποθετηθεί δείγματα από πολυμερές τύπου HDPE τα οποία είχαν τοποθετηθεί στις πισίνες άμμου κάτω από λάμπες που εκπέμπαν UV-A ακτινοβολία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον αλγόριθμο του κ. Παρτσινέβελου (Image Processing) με στόχο τη διαπίστωση της αλλοίωσης της επιφάνειας τους η οποία θα συγκριθεί στη συνέχεια με την αντίστοιχη των δειγμάτων από τις σακούλες ΥΝΚΑ για να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει η καθαρότητα του υλικού και το συγκεκριμένο είδος της ηλιακής ακτινοβολίας τη διάβρωση της επιφάνειας του υλικού. Τα δείγματα αυτά τοποθετήθηκαν στη συνέχεια στη συσκευή θρυμματισμού με τριβή σε άμμο για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Τα αποτελέσματα του image processing παρουσιάζονται σε μορφή εικόνας, πινάκων και διαγραμμάτων παρακάτω:

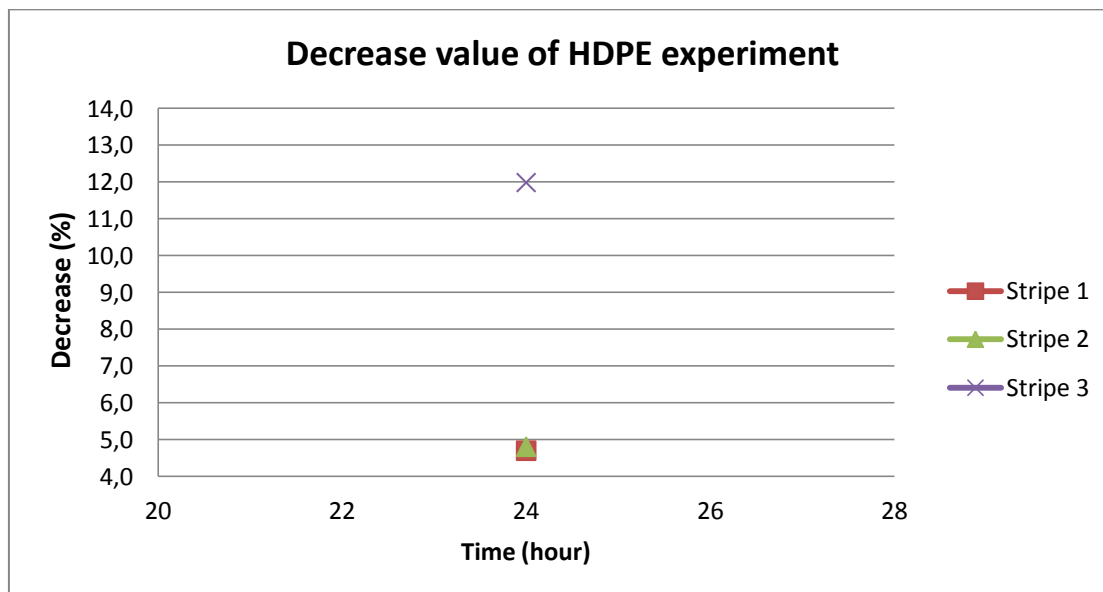


**Φωτογραφία 3.14:** Δείγμα HDPE μετά από έκθεση σε UV-A ακτινοβολία για διάστημα 6 μηνών



**Πίνακας 3.20:** Οι τιμές των pixel πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού και το ποσοστό μείωσης της επιφάνειας του HDPE δείγματος

24 Hours HDPE Experiment	Before (Pixels)	After (Pixels)	Decrease %
Stripe 1 (125 ml sand)	318399	303441	4,7
Stripe 2 (150 ml sand)	322907	307392	4,8
Stripe 3 (100 ml sand)	331016	291333	12,0

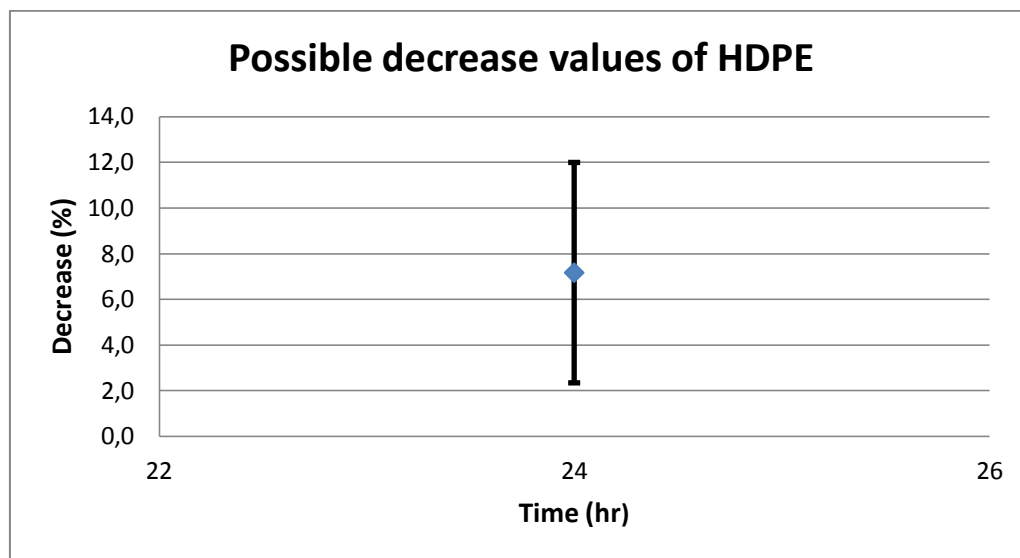


**Διάγραμμα 3.17:** Διάγραμμα της ποσοστιαίας μείωσης του δείγματος HDPE ανά χρόνο

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα με το σφάλμα, τη μέση τιμή, το μέγιστο, το ελάχιστο καθώς και το εύρος του ποσοστού μείωσης της επιφάνειας του δείγματος HDPE:

**Πίνακας 3.21:** Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης HDPE δειγμάτων

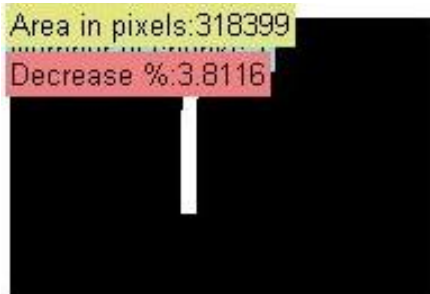
Decrease (%)	Maximum	Minimum	2 σμ.ο.	Average	Range
24 hours	12,0	2,4	4,8	7,2	9,6



**Διάγραμμα 3.18:** Διάγραμμα του εύρους της ποσοστιαίας μείωσης του δείγματος HDPE

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixel της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων HDPE κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά πριν την τοποθέτησή τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.15.1:** Πρώτο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.15.2:** Δεύτερο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτησή τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες



3.



**Φωτογραφία 3.15.3:** Τρίτο δείγμα HDPE από αριστερά πριν την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

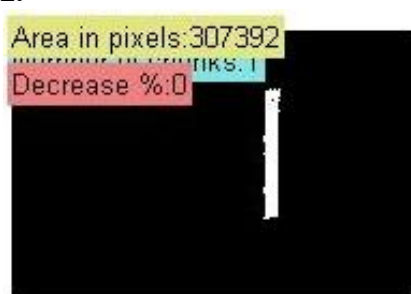
Οι φωτογραφίες που ακολουθούν προέρχονται από το περιβάλλον της Matlab και παρουσιάζουν τον αριθμό των pixels της φωτογραφίας των 3 πολυκαιρισμένων δειγμάτων HDPE κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά μετά την τοποθέτηση τους στη διάταξη θρυμματισμού:

1.



**Φωτογραφία 3.15.4:** Πρώτο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

2.



**Φωτογραφία 3.15.5:** Δεύτερο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

3.

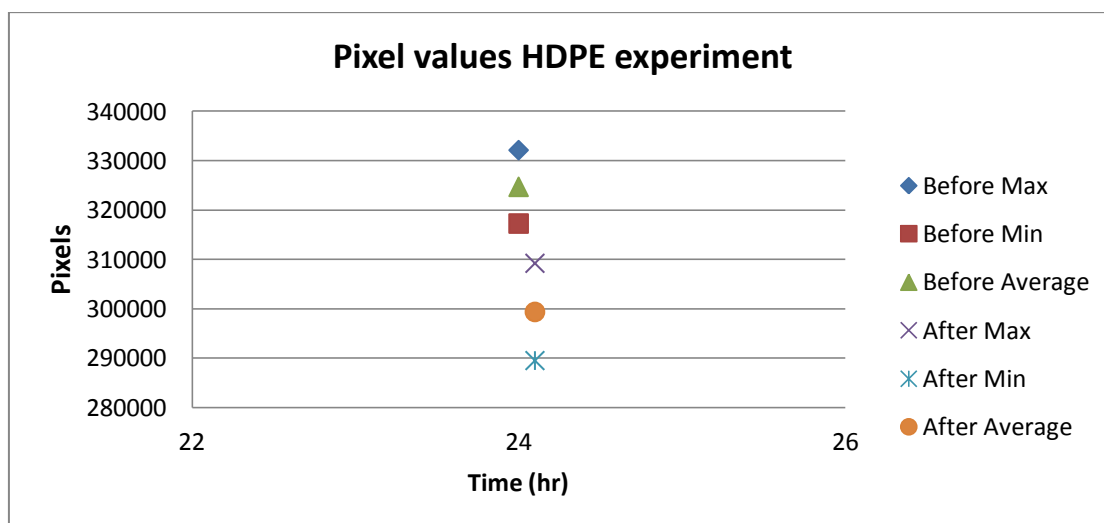


**Φωτογραφία 3.16.6:** Τρίτο δείγμα HDPE από αριστερά μετά την τοποθέτηση τους στη μηχανή θρυμματισμού για 24 ώρες

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται σε μορφή pixel τα δείγματα HDPE συγκεκριμένων διαστάσεων πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη συσκευή θρυμματισμού με σκοπό την καλύτερη αναπαράσταση των μέγιστων, μέσων και ελάχιστων τιμών pixel που μπορεί να πάρουν μέσω συγκεκριμένης σταθερής φωτογραφικής διάταξης πριν και μετά την τοποθέτηση τους στη συσκευή θρυμματισμού.

**Πίνακας 3.22:** Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης HDPE δειγμάτων σε μορφή pixel

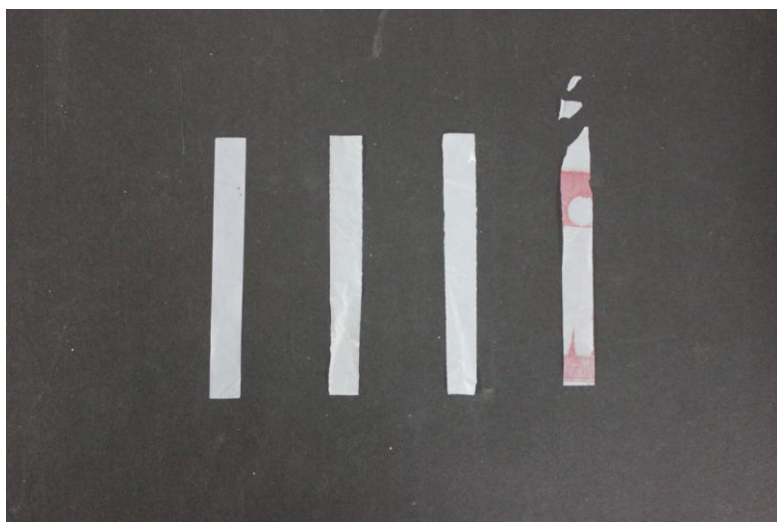
Before	Maximum	Minimum	2 σμ.ο.	Average	Range
24 hours	331016	318399	7431	324708	12617
After	Maximum	Minimum	2 σμ.ο.	Average	Range
24 hours	307392	291333	9852	299363	16059



**Διάγραμμα 3.19:** Διάγραμμα του εύρους των pixel του δείγματος HDPE πριν και μετά τη χρήση της μηχανής θρυμματισμού

### Camera focus test

Στο σημείο αυτό, διενεργήθηκε ένα πείραμα για να διαπιστωθεί το κατά πόσο επηρεάζει το autofocus της φωτογραφικής μηχανής, η οποία χρησιμοποιήθηκε για να τραβηχτούν φωτογραφία τα δείγματά μας, τη διαφορά των pixel σε 10 συνεχόμενες φωτογραφίες οι οποίες αρχικώς είχαν κάθετη διάταξη και στη συνέχεια είχαν διάταξη 90 μοιρών. Τα δείγματα έχουν από αριστερά προς τα δεξιά τους κωδικούς Α,Β,Γ,Δ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω σε μορφή πινάκων καθώς και διαγραμμάτων. Επίσης, διενεργήθηκε στατιστική ανάλυση για να διαπιστώσουμε τη διακύμανση και το εύρος των pixel σε αυτές τις διατάξεις.



**Φωτογραφία 3.17:** Διάταξη δειγμάτων για το test του autofocus της φωτογραφικής μηχανής. Από αριστερά προς τα δεξιά είναι με τη σειρά τα δείγματα Α,Β,Γ,Δ

#### Κάθετη διάταξη

**Πίνακας 3.23:** Πίνακας αποτελεσμάτων σε μορφή pixel της κάθετης διάταξης

Vertical	1	2	3	4	5
A	361988	358430	354915	356597	358730
B	361391	359880	356759	360570	362191
Γ	367192	365293	362365	368133	368087
Δ	340301	338737	335777	339267	339985
Vertical	6	7	8	9	10
A	356838	356717	361815	358592	356986
B	358581	357810	360763	358905	356538
Γ	363109	362016	364031	362288	359568
Δ	334450	332072	331233	332810	326543



### Διάταξη 90 μοιρών

**Πίνακας 3.24:** Πίνακας αποτελεσμάτων σε μορφή *rixel* της διάταξης 90 μοιρών

90 degrees	1	2	3	4	5
A	323964	324762	322845	325809	326839
B	350250	350808	350016	351654	358151
Γ	344826	344090	344086	345733	352027
Δ	345014	342908	343617	345336	352917
90 degrees	6	7	8	9	10
A	324667	326350	324695	324955	324308
B	346072	350292	349712	349169	348924
Γ	345821	344262	344021	343145	342560
Δ	351157	343611	343608	342495	341480

Στη συνέχεια έχουμε τη στατιστική ανάλυση των διατάξεων που εκτελέσαμε, η οποία μας οδηγεί στην εύρεση της τυπικής απόκλισης των μέσων όρων των δειγμάτων Α,Β,Γ,Δ, καθώς και το μέγιστο, το ελάχιστο και το εύρος τους:

**Πίνακας 3.25:** Πίνακες στατιστικών αποτελεσμάτων σε μορφή *rixel* της κάθετης διάταξης

Vertical	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Τυπική Απόκλιση Μέσου Όρου	Coefficient of Variations (%)
A	358161	2280	721	0,2
B	359339	1937	613	0,2
Γ	364208	2890	914	0,3
Δ	335118	4533	1434	0,4

Vertical	Maximum	Minimum	Range
A	359603	356719	2884
B	360564	358113	2451
Γ	366036	362380	3656
Δ	337985	332250	5734

**Πίνακας 3.26:** Πίνακας στατιστικών αποτελεσμάτων σε μορφή *rixel* της διάταξης 90 μοιρών

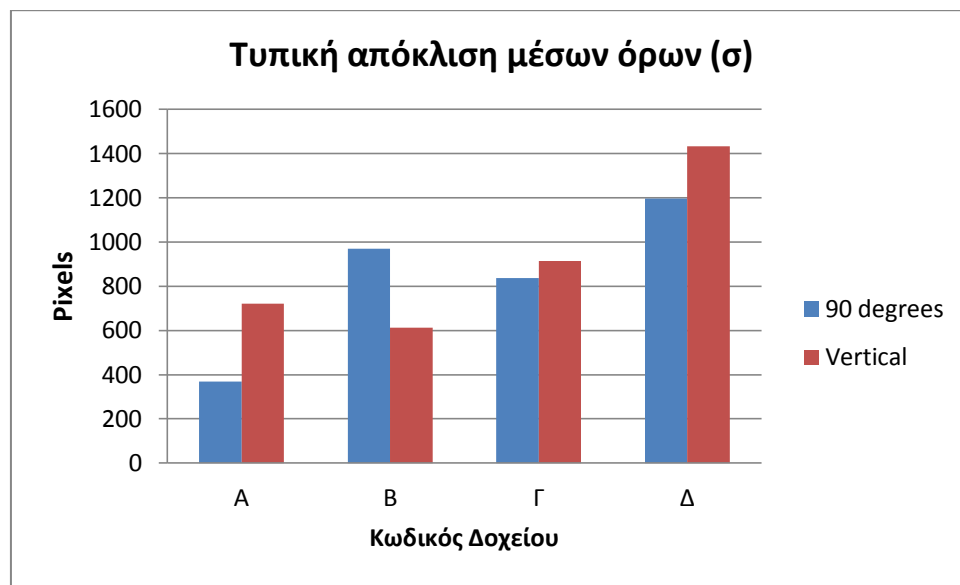
90 degrees	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Τυπική Απόκλιση Μέσου Όρου	Coefficient of Variations (%)
A	324919	1167	369	0,4
B	350505	3069	971	0,9
Γ	345057	2649	838	0,8
Δ	345214	3787	1198	1,1





90 degrees	Maximum	Minimum	Range
A	325657	324181	1476
B	352446	348564	3882
Γ	346732	343382	3351
Δ	347609	342819	4790

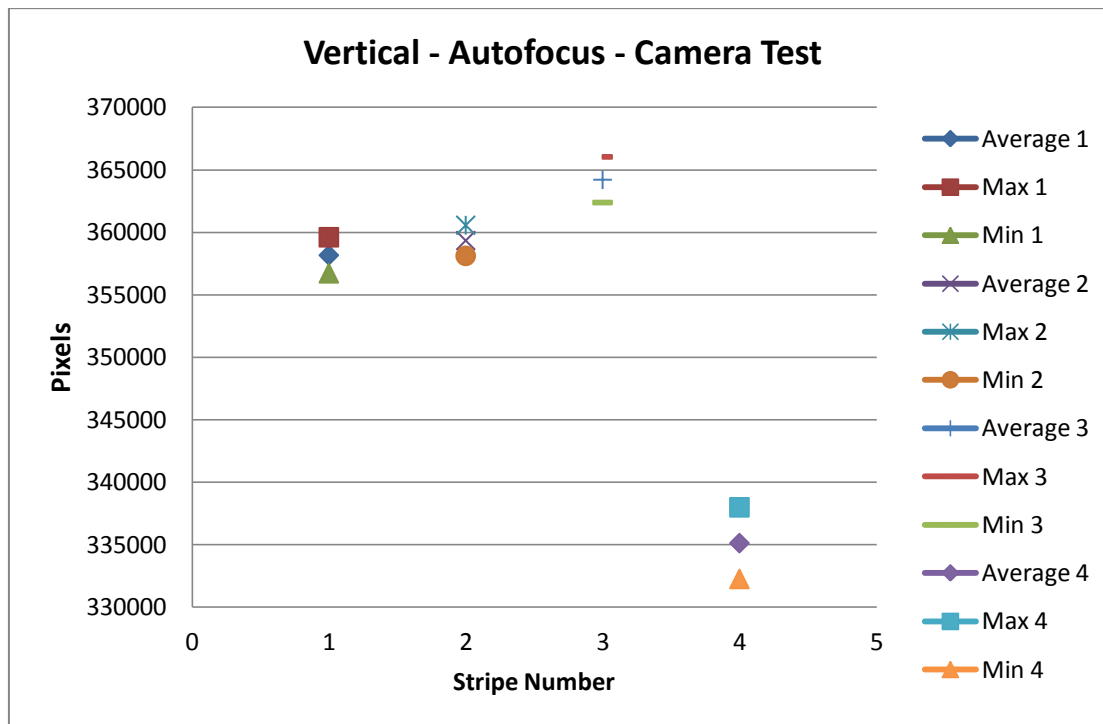
Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με την τυπική απόκλιση των μέσων όρων για κάθε διάταξη που επιλέξαμε:



**Διάγραμμα 3.20:** Διάγραμμα τυπικής απόκλισης μέσων όρων της κάθετης διάταξης και των 90 μοιρών



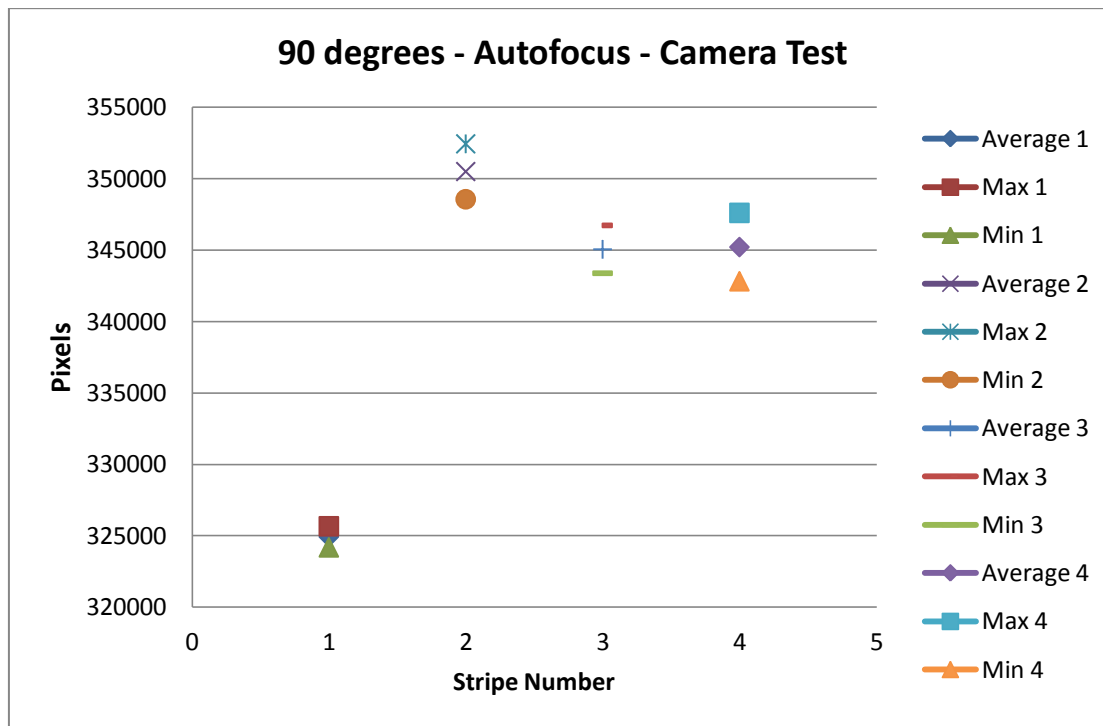
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα με την ελάχιστη, τη μέση και τη μέγιστη τιμή των pixel των κάθε ένα από τα 4 δείγματα που τοποθετήσαμε στην κάθετη διάταξη, με σκοπό να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει η θέση του δείγματος τα pixel κατά τη διαδικασία της λήψης των φωτογραφιών:



**Διάγραμμα 3.21:** Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της κάθετης διάταξης



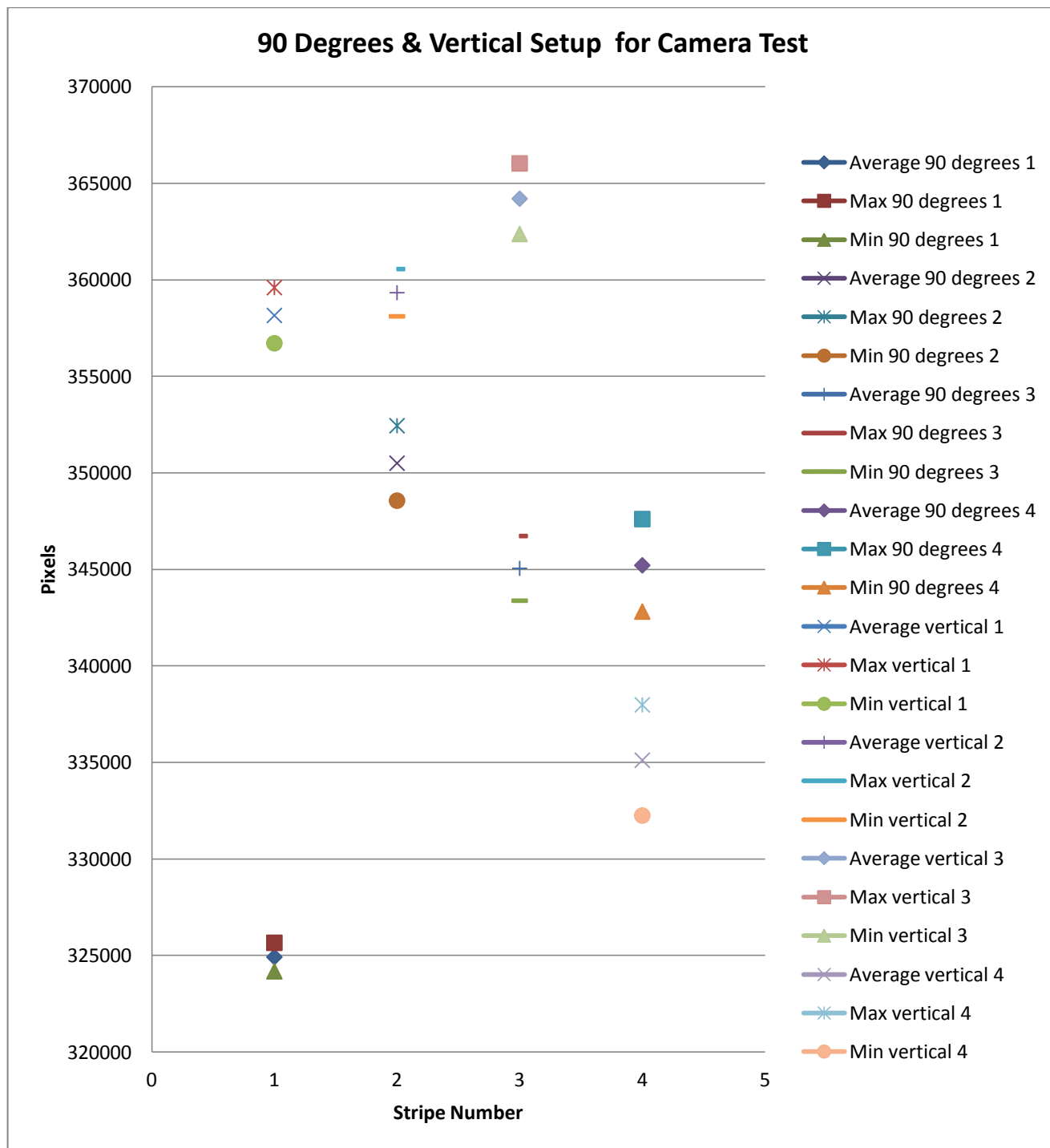
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα με την ελάχιστη, τη μέση και τη μέγιστη τιμή των pixel των κάθε ένα από τα 4 δείγματα που τοποθετήσαμε στη διάταξη των 90 μοιρών, με σκοπό να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει η θέση του δείγματος τα pixel κατά τη διαδικασία της λήψης των φωτογραφιών:



**Διάγραμμα 3.22:** Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της διάταξης 90 μοιρών



Τέλος, παρουσιάζεται το διάγραμμα με την ελάχιστη, τη μέση και τη μέγιστη τιμή των pixel των κάθε ένα από τα 4 δείγματα που τοποθετήσαμε και για τις δύο διατάξεις, με σκοπό να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει η θέση του δείγματος τα pixel κατά τη διαδικασία της λήψης των φωτογραφιών, έτσι ώστε να βρούμε τη βέλτιστη θέση:



**Διάγραμμα 3.23:** Διάγραμμα της μέγιστης, ελάχιστης και μέσης τιμής της οριζόντιας και κάθετης διάταξης



## 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα, για το οποίο γίνονται συνεχείς έρευνες με σκοπό την αντιμετώπιση τους και ειδικότερα αποτελεί μεγαλύτερο πρόβλημα το γεγονός ότι αυτά σχετικά με γρήγορους ρυθμούς αποδομούνται και μετατρέπονται σε μικροπλαστικά, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να περιοριστούν. Από τις πειραματικές αναλύσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης εργασίας, οδηγηθήκαμε σε διάφροες διαπιστώσεις.

### Συνέπειες περιβαλλοντικών συνθηκών στο πολυαιθυλένιο

Αρχικώς, όσο τα πλαστικά δείγματα εκτίθενται σε συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία, θερμοκρασία, υγρασία, αερισμός), αυξάνεται ο ρυθμός γήρανσης τους και συνεπώς μειώνεται περισσότερο η συνολική αντοχή τους. Ο θρυμματισμός των πλαστικών παρατηρήσαμε ότι επέρχεται με εξαιρετικά απότομο ρυθμό μετά από έκθεση τους από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και έπειτα (6 μήνες), είτε στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες, είτε στις εσωτερικές συνθήκες κάτω από ακτινοβολία UV-A, από όπου και ξεκινήσαμε τα πειράματά μας. Πιο συγκεκριμένα, τα πλαστικά δείγματα από τις σακούλες ΥΝΚΑ που βρίσκονταν στην εξωτερική άμμο και ήταν υπό την έκθεση της ηλιακής ακτινοβολίας δέχθηκαν περισσότερη φωτεινότητα από αυτά που ήταν κάτω από την επίδραση UVA ακτινοβολίας. Σε αυτό το συμπέρασμα οδηγηθήκαμε ύστερα από τη λήψη των δεδομένων των ωριαίων μετρήσεων από τα hobo loggers που είχαμε τοποθετήσει σε κάθε μία από τις δύο συνολικά πισίνες που είχαμε τοποθετήσει. Ειδικότερα, παρατηρήσαμε τεράστια διαφορά στη φωτεινότητα, μετρημένη σε lux, των εξωτερικών δειγμάτων σε αντίθεση με τα εσωτερικά δείγματα της τάξεως των 10000 έως 70000 lux, σε αντίθεση με τα εσωτερικά δείγματα (υπό την έκθεση UV-A ακτινοβολίας) που δέχθηκαν από 120 έως 450 lux. Και στις δύο περιπτώσεις τα δείγματα έδειξαν σημάδια ψαθυρότητας καθόλη την έκτασή τους, όμως ποιοτικά τα δείγματα από HDPE που ήταν στην εσωτερική πισίνα είχαν αλλοιωθεί περισσότερο από τα άλλα. Επομένως, μπορούμε να προβούμε εύλογα στο συμπέρασμα ότι γενικότερα η αλλοίωση των πλαστικών δειγμάτων δεν εξαρτάται τόσο από την ποσότητα της φωτεινότητας που δέχονται όσο από το είδος της ακτινοβολίας στο οποίο εκτίθενται. Σαφώς, αυτό δεν αποτελεί κάποιο είδους νέας ανακάλυψης, όμως λόγω των πειραμάτων που διενεργήθηκαν μπορούμε να αντιληφθούμε ότι ακόμα και εάν η ένταση ενός μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως είναι για παράδειγμα η ακτινοβολία UV-A, είναι ακόμα και 156 φορές μικρότερη από ότι η ένταση της έκθεσης σε όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, μπορεί να προκαλέσει στο πολυαιθυλένιο ίδια ή και πολύ μεγαλύτερη φθορά. Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η θερμοκρασία και στις δύο πισίνες (εξωτερική και εσωτερική) παρατηρήθηκε όμοια σε γενικές γραμμές. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η εσωτερική πισίνα είχε καλυφθεί από αλουμίνιο, το οποίο λειτούργησε θερμομονωτικά.



#### Αποτελέσματα από τη βελτιστοποίηση στη διάταξη θρυμματισμού

Μέσω της βελτιστοποίησης της διάταξης θρυμματισμού οδηγηθήκαμε στο αποτέλεσμα ότι ο καλύτερος χρόνος για τον τελικό θρυμματισμό είναι οι 12 ώρες. Δηλαδή, πέραν του χρόνου αυτού δεν παρουσιάζεται σημαντική περεταίρω υποβάθμιση της επιφάνειας των δειγμάτων πολυαιθυλενίου. Συγκεκριμένα, η μέση ποσοστιαία μείωση της επιφάνειας των δειγμάτων σε σχέση με την αρχική τους κατάσταση για το χρόνο αυτό είναι της τάξεως του 4,27%. Επιπλέον, σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση που διενεργήθηκε η ελάχιστη ποσοστιαία μείωση μπορεί να λάβει την τιμή του 2,16%, ενώ μπορεί να φτάσει στη μέγιστη τιμή του 10,71%. Ακόμη, μπορούμε με ασφάλεια να καταλήξουμε στο γεγονός ότι η βέλτιστη ποσότητα της άμμου στο χρησιμοποιούμενο δοχείο ανέρχεται στο 50% του όγκου του, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε 125ml άμμου. Αυτό, προκύπτει από το γεγονός ότι στην 1<sup>η</sup> επανάληψη το ποσοστό της επιφανειακής μείωσης για το δείγμα που βρισκόταν σε 125ml άμμου για 12 ώρες ήταν 6,88% και στην 2<sup>η</sup> επανάληψη ήταν 5,72%. Τα ποσοστά αυτά είναι εμφανώς μεγαλύτερα από αυτά των άλλων δύο δειγμάτων που βρισκόντουσαν σε 100ml και 150ml άμμου.

#### Αποτελέσματα από το πείραμα των δειγμάτων HDPE στη διάταξη θρυμματισμού

Όσον αφορά στα πλαστικά δείγματα που αποτελούνται από καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) και τοποθετήθηκαν στη διάταξη θρυμματισμού για 24 ώρες, καταλήγουμε στο γεγονός ότι είναι λιγότερο ανθεκτικά από τα δείγματα του πλαστικού που προέρχονται από σακούλες YNKA για το ίδιο χρονικό διάστημα, των οποίων η σύσταση βασίζεται στο πολυαιθυλένιο που όμως περιέχει και αρκετές προσμίξεις. Ειδικότερα, η ποσοστιαία επιφανειακή μείωση των δειγμάτων HDPE μεσοσταθμικά κυμάνθηκε στο 7,2% ενώ για τις σακούλες από το supermarket YNKA ανήλθε στο 3,2%. Έτσι, παρατηρούμε ότι οι προσμίξεις στο πολυαιθυλένιο το μετατρέπουν σε ένα πιο ανθεκτικό υλικό από ότι είναι στην πραγματικότητα. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούμε στο γεγονός ότι η βέλτιστη ποσότητα άμμου για το πείραμα με τα δείγματα HDPE είναι 100ml, δηλαδή το 40% της χωρητικότητας του δοχείου στα οποία τα είχαμε τοποθετήσει.

#### Αποτελέσματα από το πείραμα των δειγμάτων Control στη διάταξη θρυμματισμού

Στη συνέχεια, αφού δουλέψαμε τα δείγματα από τις σακούλες YNKA και HDPE αντίστοιχα στη διάταξη θρυμματισμού, χρησιμοποιήσαμε τα δείγματα control που είχαμε από τα δύο είδη ξεχωριστά με σκοπό να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει η διάταξη θρυμματισμού την επιφανειακή φθορά που παρατηρούμε στα πολυκαιρισμένα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, η επιφανειακή ποσοστιαία μείωση των δειγμάτων control από τις σακούλες YNKA κυμαίνεται από 0,04% έως 0,69% και των δειγμάτων control από τις σακούλες από HDPE ανέρχεται στο 1,38%. Συνεπώς, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά αυτά είναι σημαντικά πιο μικρά από αυτά των πολυκαιρισμένων δειγμάτων και άρα συμπεραίνουμε ότι η διάταξη θρυμματισμού δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην επιφανειακή φθορά που παρατηρούμε, αλλά η εξολοκλήρου υπεύθυνη για αυτή τη φθορά είναι η έκθεση των δειγμάτων στην ηλιακή ακτινοβολία. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η διάταξη θρυμματισμού, η οποία λειτουργεί ως προσομοίωση των κινήσεων στην



άμμο μίας παραλίας, ουσιαστικά αποτελεί την κινητήριο δύναμη για να γίνει εμφανής ο θρυμματισμός που έχει υποστεί το πλαστικό.

#### Αποτελέσματα που προκύπτουν από το autofocus test της φωτογραφικής μηχανής

Τέλος, επειδή θέλαμε να περιορίσουμε τα σφάλματα της όλης μεθόδου που εκτελέσαμε για να εκτιμήσουμε τη δημιουργία μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον, έπρεπε να βεβαιωθούμε ότι η φωτογραφική μηχανή που χρησιμοποιήσαμε μας δημιουργούσε σφάλματα κατά τη λήψη λόγω της αυτόματης εστίασης που έκανε (autofocus) ούτως ώστε να προσαρμωθεί στη φωτεινότητα του περιβάλλοντα χώρου. Για το λόγο αυτό τραβήξαμε 10 συνεχόμενες φωτογραφίες για δύο διαφορετικές διατάξεις, μία τα δείγματα να φαίνονται κάθετα και μία οριζόντια. Ειδικότερα, παρατηρήσαμε ότι οι τυπικές αποκλίσεις των δειγμάτων της οριζόντιας διάταξης στις ίδιες θέσεις για τις 10 φωτογραφίες δεν διέφεραν μεταξύ τους κατά πολύ, δηλαδή κυμαίνονται από 369 pixel έως 1198 pixel, ομοίως και για την κάθετη διάταξη που κυμαίνονται από 721 pixel έως 1434 pixel. Όμως, το παράδοξο είναι ότι ανάμεσα στις δύο διαφορετικές διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε παρατηρήσαμε ότι η θέση του κάθε δείγματος επηρεάζει τη λήψη ανάλογα με τη διάταξη. Στη 1<sup>η</sup> θέση και στη 3<sup>η</sup> θέση, κωδικοί δείγματος Α και Γ αντίστοιχα, τα pixel διαφέρουν αρκετά, ενώ στη 2<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> θέση, κωδικοί δείγματος Β και Δ αντίστοιχα, οι αποκλίσεις ήταν εμφανώς μικρότερες.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 1. Συμπέρασμα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τον πολυκαιρισμό των δειγμάτων μας

Το πολυαιθυλένιο είτε με προσμίξεις είτε χωρίς παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στην ακτινοβολία UV-A από ότι εάν εκτεθεί στην ηλιακή ακτινοβολία, ανεξαρτήτως της έντασης αυτών. Δηλαδή, ακόμα και μικρότερη ένταση να έχει η ακτινοβολία UV-A μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερη φθορά στις μακροαλυσίδες του πολυαιθυλενίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροπλαστικών.

### 2. Συμπέρασμα από τη βελτιστοποίηση στη διάταξη θρυμματισμού

Η βέλτιστη διάταξη θρυμματισμού δειγμάτων πολυαιθυλενίου σε μορφή φιλμ (1cm X 9cm) έχει ως εξής: αρχικά λαμβάνουμε μία φωτογραφία των δειγμάτων πριν την τοποθέτηση αυτών σε δοχείο χωρητικότητας 250 ml, το οποίο περιέχει ποσότητα άμμου 125 ml για 12 ώρες συνεχόμενης ανάδευσης στη συσκευή θρυμματισμού που χρησιμοποιούμε, η οποία προέρχεται από τη σειρά Shaking Incubators Mini Incubators, είναι το μοντέλο Hybridisation Incubator 7601, και ο κατασκευαστής της είναι η Gesellschaft fur Labortechnik (GFL), η οποία εδρεύει στη Γερμανία. Στη συνέχεια, κάνουμε πάλι άλλη μία φωτογραφική λήψη αυτών και τοποθετούνται τα δύο φωτογραφικά αρχεία, τα οποία παρουσιάζουν τα δείγματα σε κάθετη διάταξη, η οποία αποδείχθηκε η βέλτιστη για την επεξεργασία αυτών στο περιβάλλον της matlab και συγκεκριμένα στον αλγόριθμο που χρησιμοποιήσαμε με κατάλληλη ρύθμιση της ευαισθησίας του ώστε να διαπιστώσουμε επακριβώς το ποσοστό μείωσης της επιφάνειας των δειγμάτων, η οποία προκλήθηκε από την ηλιακή ακτινοβολία που έχουν δεχθεί.





### 3. Συμπέρασμα από το πείραμα του δειγμάτος HDPE

Αφού βρέθηκε η βέλτιστη διάταξη θρυμματισμού του πολυαιθυλενίου, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υψηλής πυκνότητας αυτού του είδους του πολυμερούς (HDPE) και προέκυψε το γεγονός ότι η φθορά που είχαν μετά τον πολυκαιρισμό τους (6 μήνες), λόγω της σύστασής τους και λόγω του είδους της ακτινοβολίας που ήταν εκτεθημένα (UV-A), ήταν πολύ μεγαλύτερη, περίπου 2,3 φορές, από τη φθορά των δειγμάτων από κοινές σακούλες supermarket YNKA.

## 6. 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
- Barnes et al. , 2009
- Thompson et al., 2009; Andrady, 2011; Engler, 2012
- Lobelle & Cunliffe, 2011
- Engler, 2012
- Shah et al. , 2008
- Stefatos et al., 1999
- Laist, 1987
- Sabir, 2004
- Derraik, 2002



Ribic et al., 2010

Watson et al., 2006

Timmers et al., 2005; Klust, 1982

Ribic et al., 2010

Hinojosa and Thiel, 2009

Gregory, 1996 ; Doyle et al., 2011 ; Ogata et al., 2009

Goldberg, 1995

Quayle, 1992

Arthur et al., 2009

Obbard, 2006; Barnes et al., 2009

Corcoran et al., 2009

R.D. Deanin, 2008

Muthukumar et al., 2011

Premraj & Doble, 2004

Kaczmarek et al. , 1999

Guillet , 1972

Geuskens & M. S. Kabamba , 1981

Rabek, 1996 ; Liu et al., 1995

Alan N. Gent , 2001

Geuskens & David 1979a, 1979b ; Trozzolo and Winslow 1968

Ranby and Rabek 1981; Carlsson et al. 1976; Mc Kellar & Allen 1979 ; Ranby and Lucki 1980

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

Marcus Eriskien, Laurent C. M Lebreton , Henry S. Carson, Martin Thiel



Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan

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.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://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://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://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4320144/>

<http://www.slideshare.net/wessamer/pharmaceutical-chem-i-uv>

<https://scholar.google.gr/>