



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων
Αποβλήτων**

Διπλωματική εργασία

**"Μελέτη της τετραβρωμοδισφαινόλης Α (ΤΒΒΡΑ) σε
πλαστικά ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων
(ΑΗΗΕ)"**

Ιωάννης Λιαροκάπης

Τριμελής Επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, Επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)

Χανιά, 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Μελέτη της τετραβρωμοδισφαινόλης Α (ΤΒΒΡΑ) σε πλαστικά ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (ΑΗΗΕ)» που εκπονήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας του προπτυχιακού διπλώματος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της με οποιοδήποτε τρόπο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Ευάγγελο Γιδάρακο, για την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία που μου έδωσε να κατανοήσω βαθύτερα το θέμα της διαχείρισης των Ηλεκτρονικών Αποβλήτων, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών Αποβλήτων Πολυτεχνείου Κρήτης ως ένα μείζων πρόβλημα της σύγχρονης κοινωνίας. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και τον επίκουρο καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα καίρια και πολύτιμη υπήρξε η καθοδήγηση και οι κατευθυντήριες οδηγίες που έλαβα από τις υποψήφιες διδάκτορες κα. Αθανασία Κουσαίτη και κα. Βασιλική Σαββιλωτίδου, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης που συνέβαλαν στην επιτυχή διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας. Η βοήθειά τους ήταν σημαντική, καθώς ήταν πάντα διαθέσιμες προκειμένου να ασχοληθούν σε οτιδήποτε αφορούσε την παρούσα διπλωματική. Ακόμη, κατά την εκπόνηση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω μέλη του εργαστηρίου για τη συνεισφορά τους, τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Ιωάννη Μουκαζή και τη συμφοιτήριά μου Μαρία-Μάρθα Τσόκα για τη συνεργασία μας.

Για την εκπόνηση της μελέτης συνέβαλε καθοριστικά η διεπιστημονική συνεργασία του Πολυτεχνείου Κρήτης, με το Πολυτεχνείο της Δανίας (DTU) και συγκεκριμένα της αντίστοιχης Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τέλος, ιδιαιτέρως ευχαριστώ το επιστημονικό διδακτικό προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας - Μικρορύπανσης, τη Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά και την επιστημονική υποστήριξη του καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας εκφράζω την εκτίμησή μου για τις πολύτιμες υποδείξεις τους και την αμέριστη υπομονή και καθοδήγησή τους κατά την εκπόνηση των αναλύσεων.

*Ιωάννης Λιαροκάπης
Χανιά, 2017*

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	II
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	III
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΡΑΒΔΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	III
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	IV
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	IV
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	V
ABSTRACT	VI
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 Τα πλαστικά στη ζωή μας	3
2.2 Παραγωγή, κατανάλωση και διάρκειας ζωής πλαστικών	4
2.3 Είδη πλαστικών	5
2.4 Τρόποι διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων	7
2.5 Πλαστικά απόβλητα από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό	9
2.5.1 Η παρουσία τοξικών ουσιών στα πλαστικά από ΗΗΕ	12
2.5.1.1 Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs)	12
2.5.2 TBPPA.....	14
2.5.3 Πηγές απελευθέρωσης BFRs στο περιβάλλον	15
2.5.4 Τοξικότητα των BFRs	17
2.6 Διαχείριση πλαστικών από ΑΗΗΕ.....	18
2.6.1 Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των ΑΗΗΕ	18
2.6.2 Οδηγία RoHs για την χρήση επικίνδυνων ουσιών στα ΑΗΗΕ.....	19
2.6.3 Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων από ΗΗΕ σε βιομηχανικό επίπεδο	20
2.6.4 Αξιολόγηση πλαστικών αποβλήτων από ΗΗΕ σε εργαστηριακό επίπεδο	22
2.6.5 Ποσοτικός προσδιορισμός BFRs σε ΑΗΗΕ.....	22
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
3.1 Στόχοι της μελέτης.....	24
3.2 Συλλογή δειγμάτων.....	25
3.3 Προεπεξεργασία των δειγμάτων.....	27
3.3.1 Τεμαχισμός δειγμάτων	27
3.3.2 Μείωση μεγέθους με χρήση υγρού αζώτου.....	28
3.4 Υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης.....	29
3.4.1 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπέρηχους.....	29
3.4.2 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα.....	30
3.5 Μεθοδολογία προσδιορισμού με χρήση οργάνου HPLC	31
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	33
4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	34
4.1.1 Σύσταση πολυμερών σε TBPPA.....	39
4.1.2 Απόδοση μεθόδων εκχύλισης.....	40
4.1.3 Συγκριτική αξιολόγηση με προγενέστερη έρευνα.....	44
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	46
5.1 Συμπεράσματα μελέτης.....	46
5.1.1 Γενικότερα συμπεράσματα –συστάσεις	48
5.2 Μελλοντική έρευνα.....	50
6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	52

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Είδη θερμοπλαστικών και εφαρμογές	6
Πίνακας 2: Είδη θερμοσκληρυνόμενων και εφαρμογές.....	6
Πίνακας 3: Είδη ελαστομερών και εφαρμογές.....	7
Πίνακας 4:Τυπικές εφαρμογές πλαστικών πολυμερών σε ΗΗΕ.....	10
Πίνακας 5: Κύρια πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συνηθέστερων ειδών	11
Πίνακας 6: Συνοπτική παρουσίαση των σημαντικότερων επιβραδυντών φλόγας που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ΗΗΕ.....	13
Πίνακας 7: Ιδιότητες της TBBPA.	15
Πίνακας 8: Τοξικά χαρακτηριστικά των TBBPA, DecaBDE, OctaBDE, PentaBDE, HBCD	17
Πίνακας 9: Κατηγορίες ΑΗΗΕ και οι σχετικοί βαθμοί ανάκτησης / ανακύκλωσης, όπως θεσπίζονται από την Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, 2012.....	19
Πίνακας 10: Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης για τις επικίνδυνες ουσίες όπως αυτές ορίζονται από την Οδηγία ROHs στον ΗΗΕ.....	19
Πίνακας 12: Παράμετροι προσδιορισμού TBBPA με χρήση μεθόδων εκχύλισης σε διάφορα πολυμερή από απόβλητα ΗΗΕ.	23
Πίνακας 13: Κωδικοί πλαστικών δειγμάτων και είδος των πολυμερών.	26
Πίνακας 14: Παράμετροι αξιολόγηση πειραματικής διαδικασίας	33
Πίνακας 15: Αποτελέσματα συγκέντρωσης TBBPA με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους χρησιμοποιώντας διαφορετικό εκχυλιστικό μέσο και με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη μικροκύματα σε (ng/g).....	35
Πίνακας 16: Μη αλογονούχα επιβραδυντικά φλόγας για πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε εξοπλισμό ΕΕ	48

Ευρετήριο Ραβδόγραμμάτων

Ραβδόγραμμα 1: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από ηλεκτρικές σκούπες.	36
Ραβδόγραμμα 2: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από φούρνους μικροκυμάτων.	37
Ραβδόγραμμα 3: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από ηλεκτρικά σίδερα.	38
Ραβδόγραμμα 4: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών από συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας.....	38
Ραβδόγραμμα 5: Ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBBPA συναρτήσει της μεθόδου εκχύλισης υποβοηθούμενης από μικροκύματα (MAE) και από υπερήχους (UAE). 42	
Ραβδόγραμμα 6: Συγκριτικό ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBBPA με εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους (UAE) χρησιμοποιώντας διαφορετικό μέσο εκχύλισης.....	43

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση TBBPA σε ng/g στα πολυμερή ABS, PP με προσμίξεις και PC με προσμίξεις.....	40
Διάγραμμα 2: Παρουσία της TBBPA σε συσκευές από πλαστικά ΑΗΗΕ (σύγκριση με Τσόκα, (2017)).....	45

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Χρήσεις πλαστικού σε διάφορους τομείς	3
Εικόνα 2: Αύξηση της χρήσης των πλαστικών υλικών.....	4
Εικόνα 3: Σύγκριση κατά κεφαλήν κατανάλωσης πλαστικού (kg/ έτος) σε διάφορες χώρες του κόσμου κατά τα έτη 1980, 2000, 2010.....	5
Εικόνα 4: Ετήσια πρόοδος στην διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων (mt/έτος).....	8
Εικόνα 5: Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 2014.....	9
Εικόνα 6: Κατηγορίες Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/EK	18
Εικόνα 7: Αναλυτικά βήματα πειραματικής διαδικασίας.....	25
Εικόνα 8: Δείγματα από πλαστικά περιβλήματα από φούρνο μικροκυμάτων, ηλεκτρική σκούπα, ηλεκτρικό σίδερο και συσκευή παραγωγής ήχου και εικόνας	25
Εικόνα 9: Διαδικασία προεπεξεργασίας δειγμάτων	28
Εικόνα 10: Χρήση υγρού αζώτου.....	28

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η ταχύριθμη ανάπτυξη της τεχνολογίας οδήγησε στην παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Εστιάζοντας στο πλαστικό των αποβλήτων, εκτιμάται ότι αποτελεί ένα από τα κύρια πρόβλήματα στη διαχείριση των ΑΗΗΕ, καθώς περιλαμβάνει επιβραδυντές φλόγας (FRs) που παρίστανται αρχικά σε αυτό για να προσδώσουν κάποια χαρακτηριστικά στη λειτουργία των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, ωστόσο προκαλούν μετέπειτα σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση κατά τη διάρκεια μεθόδων επεξεργασίας και διαχείρισης που εφαρμόζονται σε μονάδες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ (όπως κατά την εφαρμογή θερμικών μεθόδων). Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι ο διαχωρισμός και η ταξινόμηση των ετερογενών πλαστικών ΑΗΗΕ, καθώς και ο εντοπισμός της παρουσίας των FRs και συγκεκριμένα των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (BFRs), είναι βασικά βήματα που πρέπει να προηγούνται της ανακύκλωσης χρησιμοποιώντας εξειδικευμένες τεχνολογίες ανίχνευσης.

Ως εκ τούτου, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους παραμένει κρίσιμος, η παρούσα εργασία μελετά την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών αναγνώρισης, προκειμένου να ανιχνευθούν οι BFRs, αφού πρώτα διαπιστωθεί σε ποια πολυμερή απαντώνται. Τα πλαστικά περιβλήματα που αποτελούν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, προήλθαν από τέσσερα είδη ηλεκτρικών συσκευών. Οι συσκευές που εξετάστηκαν ήταν: φούρνοι μικροκυμάτων, ηλεκτρικές σκούπες, ηλεκτρικά σίδερα και συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας.

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τη συλλογή των δειγμάτων, την απαραίτητη προεπεξεργασία και στη συνέχεια την εφαρμογή των μεθόδων εκχύλισης. Διερευνήθηκε τόσο η δυνατότητα εκχύλισης της ουσίας εξετάζοντας το διαλυτικό μέσο /συνδυασμό διαλυτών και το είδος του πολυμερούς, όσο και οι παράμετροι που επηρεάζουν τον προσδιορισμό της ουσίας με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης – HPLC (High-Performance Liquid Chromatography), μεταξύ των οποίων καθοριστική κρίθηκε η μέθοδος εκχύλισης που εφαρμόζεται (μικροκύματα ή υπέρηχοι). Η εργασία επικεντρώθηκε στην παρουσία τετραβρωμοδισφαινόλης Α, καθώς αποτελεί το πιο κοινό επιβραδυντή φλόγας σε πλαστικά από ΑΗΗΕ. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία και ανίχνευσή της εξαρτάται (α) από το είδος του πολυμερούς από το οποίο είναι κατασκευασμένο το πλαστικό, καθώς επίσης σημαντικό ρόλο κατέχει (β) το εκχυλιστικό μέσο, (γ) η μέθοδος εκχύλισης, (δ) το ίδιο το απόβλητο.

ABSTRACT

During the last decades, due to the continual improvements in technology, the lifespan of the Electrical and Electronic Equipment (EEE) has been really shortened. As a consequence of the increasing market demands, older models are outdated each year leading to a rapidly growing waste stream, also known as e-waste. Beyond from the large volume of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), concern arises about toxic substances associated with the e-waste, as it contains flame retardants (FRs) that can have an adverse impact on human health and the environment. Review studies state that the release of FRs occurs during the processing and management methods applied in WEEE recycling units (e.g. during the application of thermal methods).

According to the aforementioned, we can assume that the distinction and the classification of the heterogeneous WEEE plastics as well as the detection of FRs in e-waste stream, become a crucial matter. Several techniques have been developed for the semiquantitative detection of the halogen content in e-scrap plastic. In this aspect, the thesis focused on the presence of tetrabromobisphenol A, as it is the most abundant brominated flame retardant that is used in EEE, in certain e-waste categories. Four different electric devices were examined and include microwaves, hoovers, irons and CD/DVD players represented three different categories of 2012/19/EC Directive, large household appliances, small household appliances and consumer equipment.

The experimental procedure included the samples' collection, the necessary pretreatment and then the application of the extraction methods. Therefore, during experimental procedure, the extraction potential of the substance is examined by investigating the solvent solution in combination with the type of the polymer and the applied method for the extraction. Limitations, also, observed during the analytic technique for the quantification of TBBPA by using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). According to the above, it was concluded that the most effective extraction was achieved by using microwave extraction with solvent mixture of isopropanol-hexane. In general, it was concluded that the detection of TBBPA in WEEE plastics depends on a) the polymeric matrix, b) the extraction solvent, c) the extraction method and most important d) the type of the e-waste plastic examined.

1

Εισαγωγή

Ως αποτέλεσμα της σημαντικής τεχνολογικής ανάπτυξης κατά τις τελευταίες δεκαετίες, ο Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός (HHE) έχει γίνει ένα αναπόσπαστο στοιχείο της ανθρώπινης ζωής, που έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η συνεχής ανάπτυξή του HHE προκάλεσε μείωση των τιμών και, συνεπώς, μείωση της διάρκειας ζωής του. Ως εκ τούτου, σήμερα, τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), γνωστά με την αγγλική συντομογραφία «e-waste», είναι ένα από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ρεύματα αποβλήτων. Η σημασία του ρεύματος των ΑΗΗΕ δεν περιορίζεται μόνο στη ποσότητα που αντιπροσωπεύει, αλλά και στο περιεχόμενό του, καθώς περιέχει μια ποικιλία πολύτιμων υλικών, όπως μέταλλα και πλαστικά, καθώς και επικίνδυνες ουσίες, όπως βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας (BFRs). Συνεπώς, οποιαδήποτε έλλειψη κατάλληλης επεξεργασίας θα μπορούσε να προκαλέσει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και απώλεια σημαντικού δυναμικού ανακύκλωσης (Cui and Forssberg, 2003).

Σύμφωνα με τους Ongondo et al. (2011) και Wäger et al. (2010) στο ρεύμα αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (HHE) η κατά βάρος σύσταση σε πλαστικά εκτιμάται ότι ανέρχεται σε ποσοστό 20-21% παρουσιάζοντας διακυμάνσεις μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών ΑΗΗΕ. Αναλυτικότερα, το ποσοστό μάζας των πλαστικών κυμαίνεται από 3% για την κατηγορία 5 στην οποία ανήκει ο εξοπλισμός φωτισμού, και έως 73% στην κατηγορία 7 στην οποία ανήκουν τα παιχνίδια, ο εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού. Σχετικά με τις μεγάλες οικιακές συσκευές, οι οποίες αποτελούν το σημαντικότερο κλάσμα των ΑΗΗΕ με περίπου 28% κ.β., έχουν μερίδιο σε περιεχόμενο πλαστικού περίπου 19% (Wäger & Hischier, 2015).

Όσον αφορά τους επιβραδυντές φλόγας που περιέχονται στα πλαστικά των ηλεκτρικών συσκευών, μελέτες έχουν δείξει ότι η παγκόσμια κατανάλωση επιβραδυντών φλόγας ανέρχεται σε περίπου 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως, εκ των οποίων το 35% ανήκουν στην κατηγορία των βρωμιούχων και των οργανοφωσφορικών επιβραδυντών (Iqbal et al., 2017). Σύμφωνα με τον Janssen

(2005) πάνω από 175 διαφορετικές ενώσεις επιβραδυντών φλόγας απαντώνται σε διάφορα καταναλωτικά είδη.

Προκειμένου να θεσπιστούν διατάξεις που προωθούν την ορθή διαχείριση των ΑΗΗΕ και προάγουν την ανακύκλωσή τους, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) εισήγαγε δύο Οδηγίες, τις Οδηγίες 2002/96/ΕΚ και 2002/95/ΕΚ, καθώς και τις αντίστοιχες αναδιατυπώσεις τους. Η πρώτη είναι γνωστή με τον τίτλο «Οδηγία για τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού» ή «Οδηγία ΑΗΗΕ» και οι κύριοι στόχοι της είναι η πρόληψη των ΑΗΗΕ και η προώθηση της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2003α). Η Οδηγία σχετικά με τα ΑΗΗΕ ανανεώθηκε πρόσφατα με την αναδιατύπωση της, Οδηγία 2012/19/ΕΕ. Αναφορικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού η Οδηγία 2002/95/ΕΚ, γνωστή και ως "Οδηγία RoHS", τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουλίου 2006 και η αναδιατύπωσή της περιλαμβάνεται στην Οδηγία 2011/65/ΕΕ. Με τις νομοθετικές αυτές διατάξεις καθορίστηκαν τα ανώτατα όρια συγκέντρωσης που περιλάμβαναν τέσσερα τοξικά μέταλλα και δύο BFRs. Όπως καθορίζει η Οδηγία, για την περιεχόμενη σύσταση των ΗΗΕ, οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ανέρχονται σε 100 ppm για τα πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBBs), τους πολυβρωμιωμένους διφαινυλαιθέρες (PBDEs) και επίσης 100 ppm για τα τοξικά μέταλλα μόλυβδο (Pb), υδράργυρο (Hg), εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) και κάδμιο (Cd) (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2003α; Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2003β; Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2011; Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2012).

Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία καλείται να εστιάσει στην ανίχνευση των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας και συγκεκριμένα στην αξιολόγηση της σύστασης σε τετραβρωμοδισφαινόλη Α (TBBPA) σε διάφορους τύπους πολυμερών από ΑΗΗΕ. Η εξεταζόμενη ουσία δεν έχει συμπεριληφθεί στην Οδηγία «RoHS», παρόλα αυτά σχετίζεται με το σχηματισμό διοξινών και φουρανίων. Η μελέτη αυτή αναμένεται να ενισχύσει την προσπάθεια ταυτοποίησης συγκεκριμένων BFRs σε απόβλητα από ΑΗΗΕ και να συνεισφέρει στην προσπάθεια προσδιορισμού της ποσοτικής σύστασης για τις κατηγορίες 1, 2 και 4 των ΑΗΗΕ που ανήκουν οι μεγάλες οικιακές συσκευές, οι μικρές οικιακές συσκευές και τα καταναλωτικά είδη, αντίστοιχα, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των διαφυγών από τοξικούς επίμονους ρύπους στο περιβάλλον μέσω παραπροϊόντων στις μονάδες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.

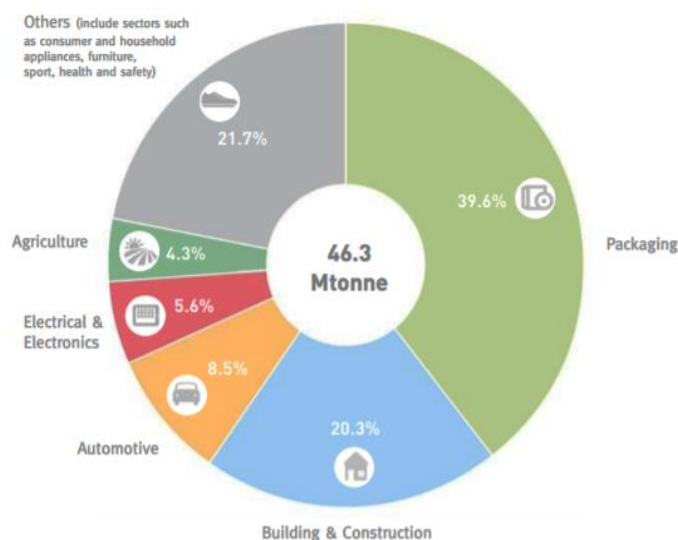
2

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Τα πλαστικά στη ζωή μας

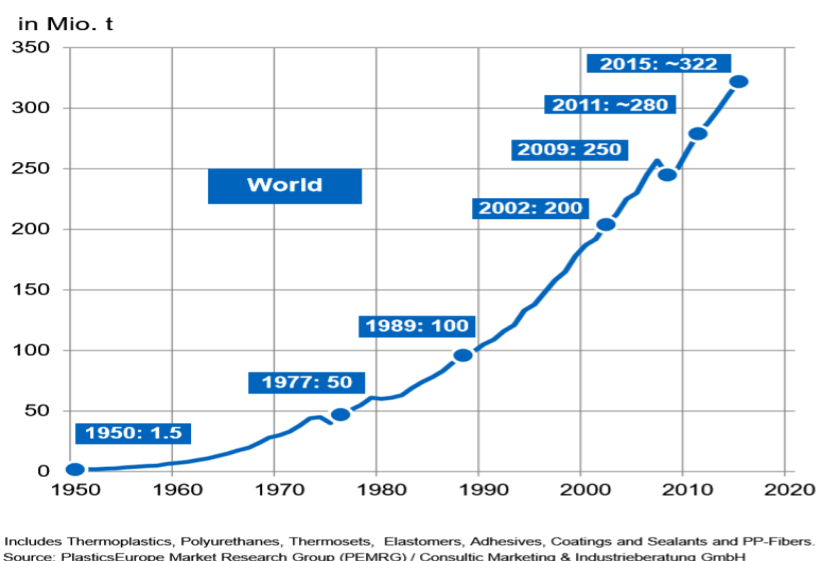
Τα πλαστικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο μέρος ενός σύγχρονου τρόπου ζωής. Καθώς εξυπηρετούν τις ανθρώπινες ανάγκες απαντώνται σε όλα τα καταναλωτικά αγαθά από τα ρούχα έως τον τεχνολογικό εξοπλισμό, από τη μεταφορά έως την επικοινωνία και από την ψυχαγωγία έως την υγειονομική περίθαλψη.

Τα πλαστικά είναι πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Η πολυμορφία των πολυμερών και η ευελιξία των ιδιοτήτων τους είναι χαρακτηριστικά που επιτρέπουν τη δημιουργία μιας ευρείας σειράς προϊόντων στους τομείς της ιατρικής, τεχνολογικής προόδου και της εξοικονόμησης ενέργειας προσφέροντας πολλά άλλα κοινωνικά οφέλη (Andrady et al., 2009). Επιπλέον, απαντώνται συχνά σε πολλούς τομείς της καθημερινότητάς μας σύμφωνα με έρευνα που έχει εκπονηθεί από τον Οργανισμό «Plastics Europe» (2015) και η χρήση σε διάφορους τομείς παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. Σύμφωνα με την έρευνα το 5,6% χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών συσκευών.



Εικόνα 1: Χρήσεις πλαστικού σε διάφορους τομείς (Plastics Europe, 2015)
(Building & Construction: Κτίρια και Κατασκευές, Packaging: Συσκευασίες Τροφίμων,
Automotive: Αυτοκίνητα, Electrical & Electronics: Ηλεκτρικές και Ηλεκτρονικές συσκευές,
Agriculture: Γεωργία, Others: Άλλες χρήσεις)

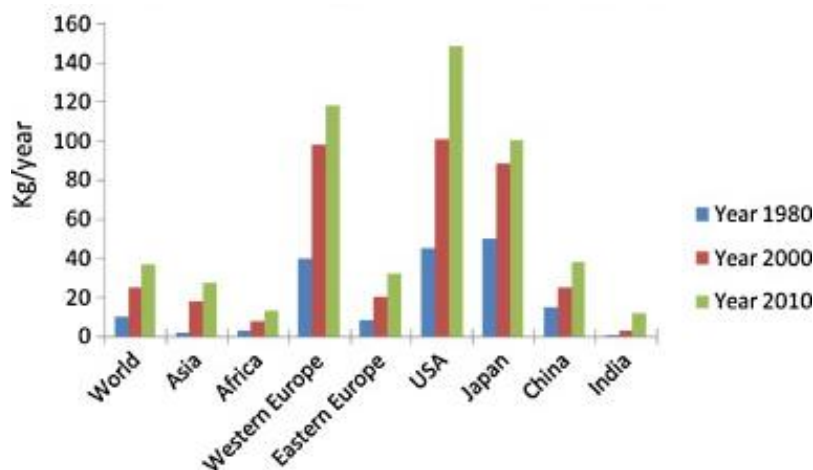
Ως εκ τούτου η εκτεταμένη χρήση τους, αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για το περιβάλλον καθώς αποτελούν ιδιαίτερα ανθεκτικές ενώσεις με μεγάλους χρόνους παραμονής λόγω του αργού ρυθμού αποσύνθεσής τους (Pruter, 1987; Laist, 1987). Η ομάδα των πλαστικών που ανήκουν τα θερμοπλαστικά, οι πολυουρεθάνες, τα θερμοσκληρόμενα, τα ελαστομερή, οι κόλλες, τα επικαλυπτικά, οι σιλικόνες, οι ίνες πολυπροπυλενίου, υπολογίζεται πως σε μία εικοσαετία η παραγωγή ανήλθε από 200 χιλ. τόνους σε 322 εκατ. τόνους (Εικόνα 2) (Plastics Europe, 2016).



Εικόνα 2:Αύξηση της χρήσης των πλαστικών υλικών (θερμοπλαστικά, πολυουρεθάνες, θερμοσκληρόμενα, ελαστομερή, κόλλες, επικαλυπτικά, σιλικόνες, ίνες πολυπροπυλενίου) σε συνάρτηση με το χρόνο (1950 -2020) σε εκατομμύρια τόνους (Plastics Europe, 2016).

2.2 Παραγωγή, κατανάλωση και διάρκεια ζωής πλαστικών

Είναι εύκολο να γίνει αντιληπτό, ότι η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας επιφέρει και τη συνεχή αύξηση της παραγωγής πλαστικού. Δεν είναι τυχαίο ότι ετησίως, έχουμε αύξηση της παραγωγής κατά 10% από το 1950. Η ανάλυση της κατανάλωσης πλαστικών σε κατά κεφαλήν βάση (Εικόνα 3), δείχνει ότι έχει αυξηθεί σε πάνω από 100 kg / έτος στη Βόρεια Αμερική και στη Δυτική Ευρώπη, με δυνατότητα να φθάσει έως και 130 kg / έτος έως το 2010 (Plastic Europe, 2008). Το υψηλότερο δυναμικό ανάπτυξης παρατηρείται στις ταχέως αναπτυσσόμενες περιοχές της Ασίας, όπου σήμερα η κατά κεφαλήν κατανάλωση ανέρχεται σε 20 kg / έτος (Panda et al., 2010).



Εικόνα 3: Σύγκριση κατά κεφαλήν κατανάλωσης πλαστικού (kg/ έτος) σε διάφορες χώρες του κόσμου κατά τα έτη 1980, 2000, 2010 (Panda et. al., 2010).

Η ακριβής διάρκεια ζωής των απορριφθέντων πλαστικών εξαρτάται από τη χημική φύση του υλικού και από τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο εναποτίθεται (Andrady et al., 2009). Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των πλαστικών (πλαστικοποιητές κα.) είναι δύσκολο να διαρρεύσουν στο περιβάλλον και ο μοναδικός τρόπος για να απελευθερωθούν είναι με φθορά, συμπεριλαμβανομένης της αποσύνθεσης υπό την επίδραση των καιρικών συνθηκών (παρουσία UV ακτινοβολίας, θερμοκρασία κα.).

2.3 Είδη πλαστικών

Με τον όρο πλαστικό περιγράφεται μια ευρεία ποικιλία συνθετικών ή ημισυνθετικών οργανικών στερεών υλικών στην οποία ανήκουν αποκλειστικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους που ενδέχεται να περιέχουν πρόσθετα, όπως ενισχυτικές ίνες, πλαστικοποιητές, χρωστικές ουσίες, σταθεροποιητές, επιβραδυντές φλόγας κα (Deanin, 1975), για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους (μηχανική αντοχή, εμφάνιση, χρώμα κλπ). Κύριο συστατικό παρασκευής τους είναι οι συνθετικές ρητίνες που διακρίνονται σε "εποξειδικές" και "ακρυλικές" (Shen et al., 2009).

Βάσει της μηχανικής και θερμικής συμπεριφοράς διακρίνονται οι εξής κατηγορίες¹:

¹ Διαδικτυακή πλατφόρμα Πανεπιστημίου Πατρών:
<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CIV1502/12%20polymers.pdf>

- **Θερμοπλαστικά πολυμερή:** Η μοριακή τους δομή, χαρακτηρίζεται από τη διάταξη όμοιων μακρομορίων σε δέσμες και παρασκευάζονται κυρίως με τη μέθοδο του πολυμερισμού. Τα είδη και οι εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Είδη θερμοπλαστικών και εφαρμογές

<i>Πολυμερές</i>	<i>Εφαρμογές</i>
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες σωλήνες
Πολυπροπυλένιο (PP)	Σωλήνες, καλύμματα
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά
Θερμοπλαστικός Πολυεστέρας (PET)	Ίνες, μαγνητικές ταινίες
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	Βαλίτσες, ηλεκτρικές συσκευές
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon)	Υλικά στεγανοποίησης, έδρανα, φλάντζες

- **Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:** Διακρίνονται σε γραμμικά ή διακλαδόμενα και αναπτύσσουν διασταυρωνόμενες συνδέσεις, κατά την τελική φάση της επεξεργασίας τους, με τη βοήθεια θερμότητας. Η κατεργασία της θερμοσκλήρυνσης δεν είναι επαναληπτική όπως στα θερμοπλαστικά, ενώ τα προϊόντα είναι ανθεκτικά στη θερμότητα. Τα είδη και οι εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Είδη θερμοσκληρυνόμενων και εφαρμογές

<i>Πολυμερές</i>	<i>Εφαρμογές</i>
Πολυουρεθάνη	Σωλήνες, ίνες, αφρώδη υλικά
Φαινολικά	Ηλεκτρολογικός-ηλεκτρονικός εξοπλισμός
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεύδη	Πιάτα, ελάσματα
Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	Επικαλύψεις, σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού
Εποξικές ρητίνες	Κόλλες, επικαλύψεις

- Ελαστομερή: Είναι τα πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιμήκυνση, όταν επιπονηθούν σε εφελκυσμό. Όταν σταματήσει η επιπόνηση, παρουσιάζουν πλήρη επαναφορά στην αρχική τους κατάσταση. Τα είδη και οι εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Είδη ελαστομερών και εφαρμογές

<i>Πολυμερές</i>	<i>Εφαρμογές</i>
Πολυβουταδένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων
Πολυισοπρένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων
Πολυχλωροπρένιο	Πυράντοχα αφρώδη υλικά
Σιλικόνη	Κόλλες

2.4 Τρόποι διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων

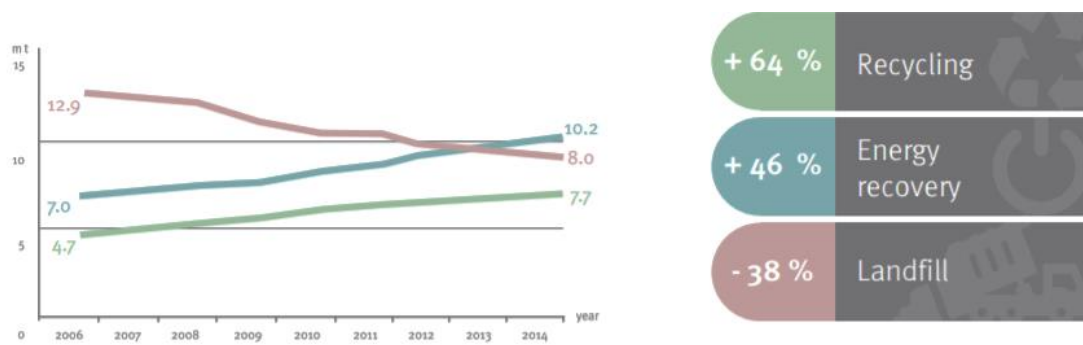
Η δυσκολία αποδόμησης των πλαστικών, σε συνδυασμό με το μεγάλο όγκο που καταλαμβάνουν στα απόβλητα, οδήγησε στην αναζήτηση αποδοτικών λύσεων για την ορθή και βιώσιμη διαχείρισή τους. Τα πλαστικά χρειάζονται μεγάλους χρόνους για να αποδομηθούν, με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον επιθυμητή η εναπόθεσή τους στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (XYTA). Αποδοτικότερη μέθοδος διαχείρισης κρίνεται η ανακύκλωση.

Η ανακύκλωση πλαστικού διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με το είδος της διεργασίας (**Hopewell et al., 2009**):

- Πρωτογενής, ή εσωτερική ανακύκλωση (primary recycling): Ορίζεται ως η μετατροπή του υπολειμματικού προϊόντος κατά την παραγωγή των πλαστικών (scrap product) με συμβατικές μεθόδους παραγωγής, σε προϊόντα που είναι εφάμιλλα σε ποιότητα με αυτά από παρθένο υλικό.
- Δευτερογενής ανακύκλωση ή φυσική μηχανική ανακύκλωση (secondary mechanical): Ορίζεται ως η μετατροπή, με μία ή με συνδυασμό διεργασιών, των μετακαταναλωτικών πλαστικών (post consuming products), οι εφαρμογές των οποίων απαιτούν ίδιες ή λιγότερες απαιτήσεις όσο αφορά στην ποιότητα.
- Τριτογενής ανακύκλωση ή χημική ανακύκλωση (tertiary or chemical): Ορίζεται ως το σύνολο των διεργασιών που ανακτούν χημικά συστατικά με χρήση μετακαταναλωτικών πλαστικών.

- Τεταρτογενής ανακύκλωση ή θερμική ανακύκλωση (quaternary or thermal) με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας: Ορίζεται ως το σύνολο των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή θερμικής ενέργειας από τα μετακαταναλωτικά πλαστικά.

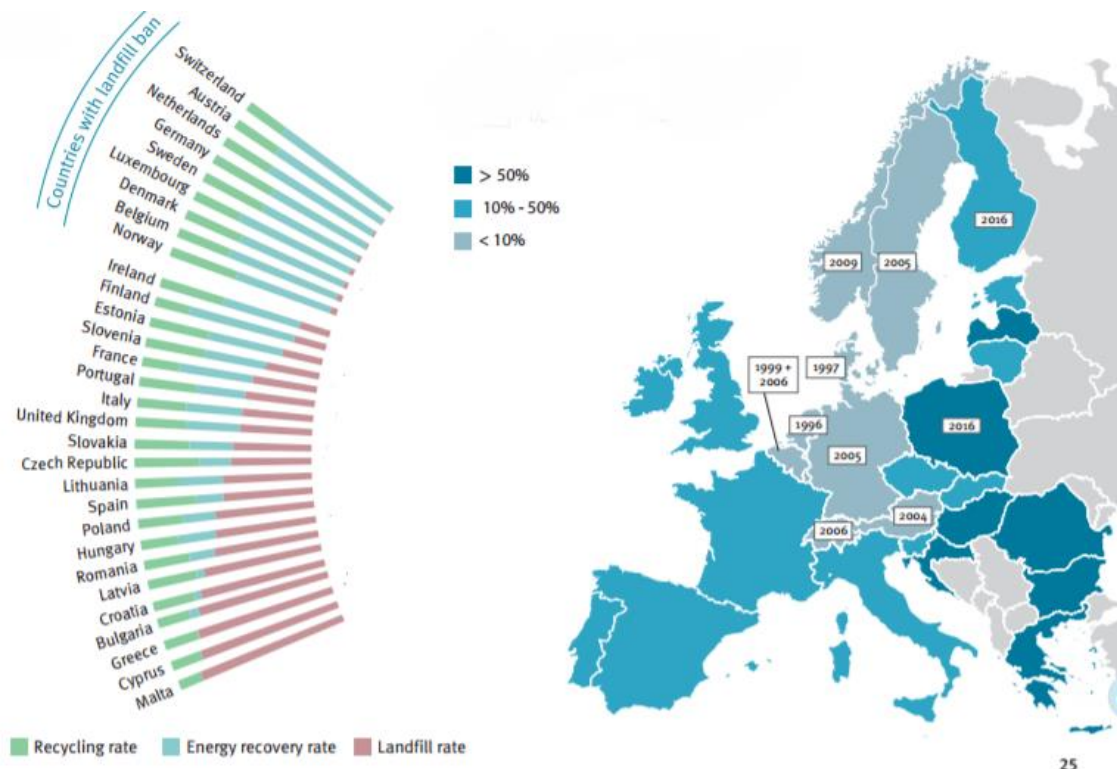
Από στοιχεία που προκύπτουν από την **Plastic Europe, (2016)** το 2014, υπολογίζεται ότι 25,8 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών αποβλήτων μετά την κατανάλωσή τους κατέληξαν στο απορριφθέν ρεύμα μετά το τέλος ζωής των προϊόντων. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η ετήσια πρόοδος στην διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων όπου παρατηρείται μια αύξηση 64% στο ρεύμα της ανακύκλωσης, 46% στο ρεύμα ανάκτησης ενέργειας μέσω της χρήσης των πλαστικών αποβλήτων και μια μείωση 38% στην υγειονομική ταφή.



Εικόνα 4: Ετήσια πρόοδος στην διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων (mt/έτος) (Plastic Europe, 2016) (Recycling: Ανακύκλωση, Energy recovery:Ανάκτηση ενέργειας, Landfill:Υγειονομική ταφή)

Παρ' όλα αυτά η εναπόθεση των πλαστικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής επιλέχθηκε ως πρώτη επιλογή για το έτος 2014 όσο αφορά στη διαχείριση των πλαστικών, σε πολλές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Εικόνα 5) σύμφωνα με στοιχεία της **Plastics Europe, (2016)**.

Τελευταία ανάμεσα στις χώρες της Ευρώπης είναι η Ελλάδα αφού στον τομέα της ανακύκλωσης πλαστικών, το ποσοστό των αποβλήτων που ανακυκλώνεται «αγγίζει» μόλις το 18 με 20%, σε αντίθεση με την εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής που το ποσοστό ξεπερνάει το 50%. Το χαμηλό ποσοστό συλλογής οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ανεπαρκή γνώση κι ευαισθητοποίηση σε ειδικά περιβαλλοντικά θέματα μεγάλης μερίδας πολιτών και εμπλεκομένων φορέων στην ανακύκλωση.



Εικόνα 5: Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 2014 (Plastic Europe,2016)(Recycling rate:Ποσοστό ανακύκλωσης,Energy recovery rate:Ποσοστό ανάκτησης ενέργειας,Landfill rate:Ποσοστό υγειονομικής ταφής,Countries with landfill ban:Χώρες με απαγόρευση υγειονομικής ταφής)

2.5 Πλαστικά απόβλητα από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό

Το ποσοστό των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) αυξάνεται με ραγδαίο ρυθμό, με τεράστιες ποσότητες νέων ηλεκτρονικών προϊόντων (Widmer et al., 2005). Σύμφωνα με έκθεση του περιβαλλοντικού προγράμματος των Ηνωμένων Εθνών (UNEP, 2009) η παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ ανέρχεται περίπου σε 40 εκατομμύρια τόνοι ετησίως. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, αυτά τα απόβλητα αυξάνονται τρεις φορές γρηγορότερα σε σχέση με τις μέσες ποσότητες παραγόμενων αστικών αποβλήτων (Luda et al., 2010, Moltó et al., 2009).

Τα πλαστικά σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές αποτελούν το 20-30% περίπου (Sodhi et al., 2001) του συνολικού όγκου των ΑΗΗΕ. Συνεπώς, το πρόβλημα με την διαχείριση των πλαστικών στα ΑΗΗΕ γίνεται όλο και πιο έντονο αφού καταλαμβάνει

ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού ρεύματος αποβλήτων ΗΗΕ και συμβάλει και αυτό αθροιστικά στην αύξηση της συνολικής παραγόμενης ποσότητας πλαστικών.

Σύμφωνα με μελέτες η σύστασή τους περιέχει επιβλαβή στοιχεία, και η μη ορθή διαχείρισή τους μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους, ενέχει κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία λόγω της παρουσίας τοξικών ενώσεων όπως οι επιβραδυντές φλόγας (**Darnerud, 2003**). Παρόλα αυτά περιέχουν πολυάριθμα οργανικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν, είτε για την δημιουργία καύσιμης ύλης, είτε για τη δημιουργία χημικών πρώτων υλών, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία (**Hall et al., 2007**).

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται οι τυπικές εφαρμογές των πολυμερών σε ΗΗΕ, καθώς επίσης και μια συνοπτική απεικόνιση των ποσοστών χρήσης των πολυμερών (Πίνακας 5) που απαντώνται συχνότερα σε είδη ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, σύμφωνα με μελέτη του **Delgado et al., (2007)**.

Πίνακας 4:Τυπικές εφαρμογές πλαστικών πολυμερών σε ΗΗΕ (Plastic waste in the environment, European Commission DG ENV, April 2011)

<i>Πολυμερές</i>	<i>Εφαρμογές</i>
ABS - Ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο	Περιβλήματα και χύτευση τηλεφώνων, μικρές οικιακές συσκευές, φούρνοι μικροκυμάτων, οθόνες φωτισμού και ορισμένες οθόνες
PS (ή HIPS) - Πολυστυρένιο ή πολυστυρένιο υψηλής αντοχής	Στοιχεία εσωτερικών ψυγείων (επένδυση, ράφια), περιβλήματα μικρών οικιακών συσκευών, επεξεργασία δεδομένων, και ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης
PC - Πολυανθρακικό	Περιβλήματα εξοπλισμού επικοινωνιών και οικιακών συσκευών, φωτισμός
PP - Πολυπροπυλένιο	Εξαρτήματα για πλυντήρια ρούχων και πλυντήρια πιάτων, προϊόντα χύτευσης μικρών οικιακών συσκευών (καφετιέρες, σίδερα κ.λπ.)
PPO - οξείδιο πολυφαινυλενίου (μείγμα πολυστυρένιο υψηλής αντοχής με οξείδιο πολυφαινυλενίου - HIPS/PPE)	Περιβλήματα καταναλωτικών ηλεκτρονικών (τηλεοράσεις), οθόνες ηλεκτρονικών υπολογιστών, ορισμένες μικρές οικιακές συσκευές (π.χ. στεγνωτήρες μαλλιών), εξαρτήματα τηλεόρασης, ηλεκτρονικών υπολογιστών, εκτυπωτών και φωτοαντιγραφικών συσκευών
PC/ABS	Περιβλήματα εξοπλισμού επικοινωνιών, περιβλήματα ορισμένων μικρών οικιακών συσκευών (π.χ. βραστήρες, ξυριστικές μηχανές)

Πίνακας 5: Κύρια πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συνηθέστερων ειδών ΗΗΕ (Delgado et al., 2007) (SAN: Στυρενική ρητίνη ακρυλονιτριλίου, POM: Πολυοξυμεθυλένιο, PA: Πολυαμίδιο, PBT: Τερεφθαλικό πολυβουτυλένιο, PU: Πολυουρεθάνη)

<i>ΗΗΕ</i>	<i>Σύνθεση πολυμερούς</i>
Εκτυπωτές / Συσκευές Τηλεομοιότυπου	PS (80%), HIPS (10%), SAN (5%), ABS (2,5%), PP (2,5%)
Εξοπλισμός τηλεπικοινωνιών	ABS (80%), PC/ABS (13%), HIPS (4%), POM (3%)
Τηλεοράσεις	PPE/PS (63%), PC/ABS (32%), PET (5%)
Παιχνίδια	ABS (70%), HIPS (10%), PP (10%), PA (5%), PVC (5%)
Οθόνες	PC/ABS (90%), ABS (5%), HIPS (5%)
Υπολογιστές	ABS (50%), PC/ABS (35%), HIPS (15%)
Μικρές οικιακές συσκευές	PP (43%), PA (19%), ABS-SAN (17%), PC (10%), PBT (3%), POM (4%), Άλλα (4%)
Ψυγεία	PS&EPS (31%), ABS (26%), PU (22%), UP (9%), PVC (6%)
Πλυντήρια πιάτων	PP (69%), PS (8%), ABS (7%), PVC (5%)

Διαπιστώνεται από βιβλιογραφικά δεδομένα ότι σε ΗΗΕ απαντάται μεγάλο ποσοστό ABS κυρίως για τις κατηγορίες του εξοπλισμού πληροφορικής/τηλεπικοινωνιών και των παιχνιδιών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ότι στις περισσότερες ηλεκτρικές συσκευές χρησιμοποιούνται πολλά και διαφορετικά είδη πολυμερών ή μείγματα αυτών, όπως HIPS, ABS/PC και PP και συνεπώς το ποσοστό χρήσης τους σε πολυμερή από ΗΗΕ συνδέεται με την παρουσία επιβραδυντών φλόγας (Freegard et al., 2006). Η ευρεία χρήση των HIPS, PP και ABS/PC οφείλεται στις ιδιότητές τους οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε κρούση, εύκολη επεξεργασία και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες η οποία ενισχύεται με την προσθήκη FRs για την ενίσχυση των προδιαγραφών χρήσης τους σε υλικά και εφαρμογές.

2.5.1 Η παρουσία τοξικών ουσιών στα πλαστικά από HHE

Οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές χαρακτηρίζονται από ετερογένεια καθώς αποτελούνται από διαφορετικά υλικά και πρόσθετες ενώσεις. Πολλά από αυτά περιέχουν τοξικά βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το χρώμιο (Cr), το κάδμιο (Cd), το αντιμόνιο (Sb) καθώς και χημικές ενώσεις, όπως οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs) (Schlummer et al., 2007). Οι BFRs αποτελούν μια κατηγορία συνθετικών οργανικών ουσιών και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα από πλαστικό (Tang et al., 2014). Με βάση τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν έχουν την ιδιότητα να καθυστερούν τις φυσικοχημικές διεργασίες καύσης, όπως για παράδειγμα την προθέρμανση, την πτητικοποίηση/αποσύνθεση, την καύση κ.α. (Brits et al., 2016).

2.5.1.1 Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs)

Την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας έχει αποσπάσει μία ομάδα ουσιών, οι επιβραδυντές φλόγας καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των πολυμερών όπως την αύξηση της αντοχής στη θέρμανση (Bergman et al., 2012).

Οι τέσσερις κυριότερες ομάδες χημικών που δρουν ως επιβραδυντές φλόγας είναι: οι ανόργανοι όπως το αντιμόνιο (Sb), οι αλογονωμένοι οργανικοί, οι οργανοφωσφορικοί, και οι επιβραδυντές φλόγας με βάση το άζωτο, που αντιστοιχούν στο 50, 25, 20 και >5% της ετήσιας παραγωγής (Alaee et al., 2003).

Στους αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας ανήκουν οι βρωμιούχοι, που μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (aromatic carbon hydrogens), όπου περιλαμβάνονται οι: τετραβρωμοδισφαινόλη Α (TBBPA), πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs) και πολυβρωμιούχα διφαινύλια (PBBs) .
- Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (aliphatic carbon hydrogens), όπως η τριβρωμονεοπεντυλαλκοόλη (TBNPA) που χρησιμοποιούνται πιο σπάνια.
- Κυκλοαλειφατικοί υδρογονάνθρακες (cycloaliphatic carbon hydrogens), όπως το εξαβρώμοκυκλοδωδεκάνιο (HBCD).

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας, ανάλογα με τον τρόπο ενσωμάτωσής τους στα πολυμερή, χωρίζονται σε τρεις υποομάδες: σε βρωμιούχα πολυμερή, στους

αντιδραστικούς και στους πρόσθετους. Οι πρόσθετοι επιβραδυντές φλόγας, στους οποίους περιλαμβάνονται οι πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs) και το εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνιο (HBCD), απλά αναμειγνύονται με τα πολυμερή. Ως εκ τούτου, παρουσιάζουν μεγαλύτερη πιθανότητα να διαρρέυσουν από τα καταναλωτικά προϊόντα σε όλη τη φάση του κύκλου ζωής των συσκευών, από την κατασκευή τους σε βιομηχανικό επίπεδο μέχρι την απόσυρσή τους (Darnerud, 2003). Αντιθέτως, οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας που λειτουργούν ως αντιδρώντα, σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα πολυμερή και παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Σε αυτήν την υποομάδα των αντιδρώντων επιβραδυντών ανήκει και η ένωση TBBPA. Τέλος, ορισμένες πολυμερείς ενώσεις που φέρουν στο μόριο τους το στοιχείο βρώμιο καταχωρούνται, επίσης, ως βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι ιδιότητές τους, όπως τα υψηλά μοριακά τους βάρη, η χαμηλή μεταβλητότητα, η χαμηλή βιοδιαθεσιμότητά τους, η χαμηλή τοξικότητα και ο εύκολος χειρισμός τους (Smith et al., 1996). Σε αυτή την υποομάδα ανηκεί το βρωμιωμένο πολυστυρένιο (Brominated Polystyrene – BPS) το οποίο έχει αντικατασταθεί από νέους επιβραδυντές φλόγας, λόγω περιβαλλοντικών ζητημάτων.

Ακολούθως, στον Πίνακα 6, παρατίθενται ορισμένα στοιχεία για τους σημαντικότερους βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας που χρησιμοποιούνται στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.

Πίνακας 6: Συνοπτική παρουσίαση των σημαντικότερων επιβραδυντών φλόγας που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ΗΗΕ.

<i>Επιβραδυντής φλόγας</i>	<i>Παράγωγα</i>	<i>Χημικός Τύπος</i>
PBBs	hexa-BB	C ₁₂ H ₄ Br
	octa-BB	C ₁₂ H ₂ Br ₈
	nona-BB	C ₁₂ HBr ₉
	deca-BB	C ₁₂ Br ₁₀
PBDEs	tetra-BDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O
	penta-BDE	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O
	octa-BDE	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O
	deca-BDE	C ₁₂ Br ₁₀ O
HBCD	α-HBCD	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆
	β-HBCD	-
	γ-HBCD	-
TBBPA	-	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂

2.5.2 TBBPA

Η TBBPA είναι ο πιο κοινός απαντώμενος επιβραδυντής φλόγας με τον υψηλότερο όγκο παραγωγής, καλύπτοντας περίπου το 60% της συνολικής παγκόσμιας αγοράς BFR (Law et al., 2006). Η συνολική ζήτηση της παγκόσμιας αγοράς για την TBBPA ανήλθε σε πάνω από 170.000 τόνους το 2004 (Mäkinen et al., 2009). Είναι πιθανό ότι οι αριθμοί αυτοί συνεχίζουν να αυξάνονται τα τελευταία χρόνια, καθώς η TBBPA θεωρείται υποκατάστατο ορισμένων PBDEs όπως τα εμπορικά παράγωγά τους Octa και Penta BDEs.

Η τετραβρωμοδισφαινόλη Α χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως επιβραδυντικό φλόγας σε εποξειδικές, πολυανθρακικές και φαινολικές ρητίνες. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ευρέως σε πολυμερή όπως ABS, HIPS, ABS/PC αλλά και για την κατασκευή πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (Covaci et al., 2009).

Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει τη βρωμίωση της διφαινόλης-Α (BPA) παρουσία ενός διαλύτη, όπως μεθανόλη ή αλογονάνθρακα κα (Covaci et al., 2009). Λόγω της φύσης της διαδικασίας και των υποπροϊόντων (υδροβρωμικό οξύ και το βρωμιούχο μεθύλιο) που μπορούν να σχηματιστούν, η διαδικασία παραγωγής σε μεγάλο βαθμό λαμβάνει χώρα σε κλειστά συστήματα.

■ Ιδιότητες της TBBPA

Η τετραβρωμοδισφαινόλη-Α είναι υπόλευκη κρυσταλλική σκόνη στους 20 ° C, και περιέχει 58,4% βρώμιο. Οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες της TBBPA παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Ιδιαίτερη σημασία έχει η δομή της TBBPA που το μόριο της περιέχει 2 φαινολικές υδροξυλικές ομάδες με τιμές σταθεράς διάσπασης οξέως, pK_{a1} και pK_{a2}, 7.5 και 8.5 αντίστοιχα (Abdallah, 2016). Η ιδιότητα αυτή έχει σημαντική επίδραση στην συμπεριφορά της TBBPA σε βιοτικούς και αβιοτικούς παράγοντες καθώς υποδεικνύει ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος, η διάσταση της ένωσης θα είναι μικρότερη και κατά συνέπεια διασπάται πιο δύσκολα στα χημικά στοιχεία που την απαρτίζουν. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα της TBBPA στο νερό αυξάνεται με την αύξηση του pH και είναι υψηλότερη από εκείνη που καταγράφηκε για άλλα BFRs όπως το εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνιο (HBCD) (Abdallah et al., 2015) ή τους πολυβρωμιωμένους διφαινυλαιθέρες (PBDEs) σε ουδέτερο pH.

Ως εκ τούτου, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της TBBPA θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά κατά τη μελέτη της τύχης σε διάφορα περιβάλλοντα, καθώς και κατά την ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό της σε διάφορα βιοτικά και αβιοτικά δείγματα (Abdallah, 2016).

Πίνακας 7: Ιδιότητες της TBBPA (Abdallah, 2016).

Χημική φόρμουλα	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂
Αριθμός CAS	79-94-7
Μοριακό βάρος	543,9 g mol ⁻¹
Σημείο βρασμού	~ 316 °C (αποσυντίθεται στους 200–300 °C)
Σημείο τήξης	181–182 °C
Πυκνότητα	2,12 g cm ⁻³
Πίεση ατμών	6,24 × 10 ⁻⁶ Pa στους 25 °C
Υδατοδιαλυτότητα	pH 5: 0,148 mg/L στους 25 °C pH 7: 1,26 mg/L στους 25 °C pH 9: 2,34 mg/L στους 25 °C καθαρό νερό: 0,063 mg/L στους 21 °C και 0,24 mg/L στους 25 °C
Σταθερά του Henry	< 0,1 Pa m ³ /mol στους 20–25 °C
Log Kow	5,90
Σταθερές διάστασης οξέος	pK _{a1} = 7.5 pK _{a2} = 8.5

Όσο αφορά στην εκτίμηση κινδύνου ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) πρόσφατα αναβάθμισε αυτό το επιβραδυντικό φλόγας στην ομάδα 2A δηλαδή, σε πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο (Grosse et al., 2016). Η ταξινόμηση του IARC για την TBBPA, βασίστηκε σε επαρκή στοιχεία καρκινογένεσης σε πειραματόζωα.

2.5.3 Πηγές απελευθέρωσης BFRs στο περιβάλλον

Σχετικά με την περιβαλλοντική συμπεριφορά των BFRs, οι ενώσεις με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βρώμιο είναι πιο πτητικές, περισσότερο υδατοδιαλυτές και κατ' επέκταση χαρακτηρίζονται από υψηλότερη τάση βιοσυσσώρευσης (Watanabe et al., 2003). Ως εκ τούτου, με βάση τις ιδιότητές τους, δύναται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον είτε κατά τη διάρκεια των διεργασιών παρασκευής και επεξεργασίας των πολυμερών, είτε κατά τη διάρκεια ζωής των ηλεκτρονικών προϊόντων, ειδικά για τους πρόσθετους επιβραδυντές (Nnorom et al., 2008). Κατά κύριο λόγο όμως, η

απελευθέρωσή τους λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της διαχείρισης των ΑΗΗΕ, στο τέλος του κύκλου ζωής τους.

Συνοπτικά παρατίθενται μελέτες / έρευνες που αναλύουν τις πηγές απελευθέρωσης:

- *Διεργασίες παραγωγής των χημικών ενώσεων:* Κατά την παρασκευή των ενώσεων PBDEs σε βιομηχανικό επίπεδο, δημιουργείται ένα μείγμα διφαινυλαιθέρων (**Alaee et al., 2003**) το οποίο μπορεί να υποβαθμιστεί σε λιγότερο βρωμιωμένες και περισσότερο τοξικές συγγενείς ουσίες κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Μελέτες που διεξήχθησαν στην Κίνα από τους **Jin et al. (2009)** σε χώρους παραγωγής PBDEs, έδειξαν υψηλά επίπεδα αυτών των παράγωγων ενώσεων στα φυτά, το έδαφος και τον αέρα.
- *Διαχείριση ΑΗΗΕ:* Το στάδιο της διαχείρισης προϊόντων που περιέχουν BFRs όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων και πλαστικά από οικιακές συσκευές, ενισχύουν τη δυνατότητα αναδιανομής και κυκλοφορίας αυτών των ενώσεων, στο περιβάλλον. Βάσει βιβλιογραφικών αναφορών, η αποσυναρμολόγηση και μετέπειτα η μείωση του μεγέθους των πλαστικών αποβλήτων, με σκοπό την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση, οδηγεί στην απελευθέρωση των BFRs από εγκαταστάσεις ανακύκλωσης ΑΗΗΕ, ειδικά όταν λαμβάνουν χώρα άτυπες διαδικασίες. Σύμφωνα με μελέτες στη Σουηδία από τους **Sjödin et al. (1999)**, προέκυψε ότι οι εργαζόμενοι στα εργοστάσια αποσυναρμολόγησης ΑΗΗΕ, εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις έως και 70 φορές υψηλότερες.
- *Διεργασίες καύσης αποβλήτων:* Η καύση του πλαστικού οδηγεί στον σχηματισμό πολύ τοξικών ενώσεων όπως το υδροβρώμιο (HBr), το υδροχλώριο (HCl) κα. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από την **US EPA, (2009)** αποδεικνύουν το σχηματισμό βρωμιωμένων διοξινών και φουρανίων ή άλλων υποπροϊόντων, παρουσία TBBPA κατά τις διεργασίες καύσης. Οι **Watanabe et al. (2008)** και οι **Sakai et al. (2001)** επιβεβαιώνουν το σχηματισμό βρωμιωμένων, χλωριωμένων και μεικτών αλογονωμένων διοξινών και φουρανίων, σε εγκατάσταση ανάκτησης μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων που περιέχουν επιβραδυντές φλόγας.

2.5.4 Τοξικότητα των BFRs

Καθώς η χρήση των BFRs διευρύνεται τις τελευταίες δεκαετίες, πολλές μελέτες έχουν δημοσιεύσει πορίσματα σχετικά με τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, το πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι, ενώ είναι βέβαιη η τοξική δράση των BFRs στον άνθρωπο, δεν είναι εφικτή η εκτενής μελέτη των μηχανισμών δράσης τους με σκοπό να καθορισθούν τα ανώτατα ανεκτά όρια έκθεσης (Watanabe et al., 2003; Wang et al., 2016). Πρόσφατες δημοσιεύσεις τοξικολογικών δεδομένων που έχουν πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακό επίπεδο και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8, υποδηλώνουν ότι ορισμένοι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας δύναται να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, παρέχοντας ενδείξεις για την επίδρασή τους στις θυροειδικές ορμόνες και στα οιστρογόνα με δράση ανάλογη με εκείνη των διοξινών (Bergman et al., 2001). Οι κύριες οδοί έκθεσης των ανθρώπων σε BFRs είναι μέσω της προσληψής τροφής (Puype et al., 2015) και της εισπνοής, ενώ η δερματική έκθεση δεν θεωρείται σημαντικός παράγοντας. Σε γενικές γραμμές, το HBCD, η TBBPA και οι PBDEs έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς.

Πίνακας 8: Τοξικά χαρακτηριστικά των TBBPA, DecaBDE, OctaBDE, PentaBDE και HBCD (Janssen, 2005; United States Environmental Protection Agency, 2014)

<i>Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας</i>	<i>Τοξικότητα</i>
<i>TBBPA</i>	<ul style="list-style-type: none">• Ενδείξεις τοξικότητας στα ηπατικά και ανοσοποιητικά κύτταρα. Μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη δράση της θυρεοειδούς ορμόνης• Αναστολή των νευροδιαβιβαστών του εγκεφάλου
<i>DecaBDE</i>	<ul style="list-style-type: none">• Στοιχεία νευροαναπτυξιακής βλάβης σε ποντίκια• Στοιχεία για εμφάνιση όγκων του ήπατος και του θυρεοειδούς σε μελέτες τρωκτικών
<i>OctaBDE</i>	<ul style="list-style-type: none">• Περιορισμένα δεδομένα τοξικότητας σε ζώα• Μπορεί να είναι ένα πιθανό τερατογόνο
<i>PentaBDE</i>	<ul style="list-style-type: none">• Στοιχεία τοξικότητας στο νευρικό σύστημα σε πειραματόζωα• Μειώνει τα επίπεδα θυρεοειδικών ορμονών• Ανοσοκατασταλτικός παράγοντας• Καθυστέρηση της αναπαραγωγικής ανάπτυξης των ανδρών και των γυναικών σε υψηλές δόσεις
<i>HBCD</i>	<ul style="list-style-type: none">• Παρεμβολή των νευροδιαβιβαστών του εγκεφάλου σε μελέτες σε πειραματόζωα• Στοιχεία τοξικότητας στο νευρικό σύστημα

2.6 Διαχείριση πλαστικών από ΑΗΗΕ

2.6.1 Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των ΑΗΗΕ

Με γνώμονα ένα βιώσιμο σχέδιο διαχείρισης των ΑΗΗΕ, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο δημοσίευσε την Οδηγία 2012/19/ΕΚ, «σχετικά με τα απόβλητα ειδών Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)», η οποία αποτελεί την αναδιατύπωση της προηγούμενης Οδηγίας 2002/96/ΕΚ και τέθηκε σε ισχύ τον Αύγουστο του 2012. Στόχος της Οδηγίας είναι, πρωτίστως, η πρόληψη της δημιουργίας ΑΗΗΕ, και επιπλέον η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης, της ανακύκλωσης και άλλων μορφών αξιοποίησης αυτών ώστε να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς διάθεση. Οι ελάχιστοι στόχοι που τέθηκαν σε ισχύ από τις 15 Αυγούστου 2015 έως τις 14 Αυγούστου 2018, σχετικά με τις κατηγορίες που αναφέρονται στην Εικόνα 6, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9:

A/A	Κατηγορίες	Συντομογραφίες
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές (Large household appliances)	Large HH
2	Μικρές οικιακές συσκευές (Small household appliances)	Small HH
3	Εξοπλισμός πληροφορικής & τηλεπικοινωνιών (Technology (IT) & telecommunications equipment)	ICT
4	Καταναλωτικά είδη (Consumer equipment)	CE
5	Φωτιστικά είδη (Lighting equipment)	Lighting
6	Ηλεκτρικά & ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων) (Electrical & electronic tools (with the exception of large-scale stationary industrial tools))	E & E Tools
7	Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας & αθλητισμού (Toys, leisure & sports equipment)	Toys
8	Ιατροτεχνολογικές συσκευές (εξαιρουμένων όλων των εμφυτεύσιμων & μολυσμένων προϊόντων) (Medical devices (with the exception of all implanted & infected products))	Medical equipment
9	Όργανα παρακολούθησης & ελέγχου (Monitoring & control instruments)	M & C
10	Συσκευές αυτόματης διανομής (Automatic dispensers)	Dispensers

Εικόνα 6: Κατηγορίες Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΚ

Η νομοθεσία της ΕΕ δεν εξετάζει συγκεκριμένα τα πλαστικά απόβλητα από ΑΗΗΕ. Η Οδηγία πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα θέτει ένα γενικό στόχο ανακύκλωσης των οικιακών αποβλήτων που καλύπτει, μεταξύ άλλων υλικών, και τα πλαστικά απόβλητα από ΑΗΗΕ. Η Οδηγία ορίζει τη διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού ως βασική αρχή της διαχείρισης αποβλήτων.

Ωστόσο, έντονη παραμένει η αντίθεση μεταξύ των νομοθετικών απαιτήσεων και της πραγματικής διαχείρισης των αποβλήτων στην πράξη.

Πίνακας 9: Κατηγορίες ΑΗΗΕ και οι σχετικοί βαθμοί ανάκτησης / ανακύκλωσης, όπως θεσπίζονται από την Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, 2012.

<i>Κατηγορίες ΑΗΗΕ</i>	<i>Βαθμός ανάκτησης</i>	<i>Βαθμός επαναχρησιμοποίησης-ανακύκλωσης</i>
ΑΗΗΕ που υπάγονται στις κατηγορίες 1 ή 10	80 %	75%
ΑΗΗΕ που υπάγονται στις κατηγορίες 3 ή 4	75 %	65 %
ΑΗΗΕ που υπάγονται στις κατηγορίες 2, 5, 6, 7, 8 ή 9	70 %	50 %
Λαμπτήρες εκκένωσης αερίων	-	80 %

2.6.2 Οδηγία RoHS για την χρήση επικίνδυνων ουσιών στα ΑΗΗΕ

Μέχρι σήμερα οι Οδηγίες που αφορούν τα ΑΗΗΕ επικεντρώνεται κατά κύριο λόγο σε τοξικές ουσίες και μέταλλα. Συγκεκριμένα η Οδηγία RoHS, η οποία θεσπίστηκε στις 27 Ιανουαρίου 2003, αναφέρεται στο περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών στον Ηλεκτρικό και Ηλεκτρονικό Εξοπλισμό και ρυθμίζει την περιεκτικότητα για συσκευές που εμπίπτουν στις κατηγορίες 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 και 10 της Οδηγίας σχετικά με τα ΑΗΗΕ. Σύμφωνα με την Οδηγία RoHS της Ευρωπαϊκής Ένωσης (έναρξη ισχύος 1η Ιουλίου, 2006) καθιερώνονται μέγιστες τιμές συγκέντρωσης για ορισμένες επικίνδυνες ουσίες στα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού». Σύμφωνα με την Οδηγία ο ΗΗΕ που διατίθεται στο εμπόριο δεν θα πρέπει να περιέχει στοιχεία όπως κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), μόλυβδο (Pb), υδράργυρο (Hg), πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (polyBBS) και πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (polyBDEs) πάνω από τις καθορισμένες μέγιστες τιμές συγκέντρωσης (Πίνακας 10).

Πίνακας 10: Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης για τις επικίνδυνες ουσίες όπως αυτές ορίζονται από την Οδηγία RoHS στον ΗΗΕ.

<i>Ουσία</i>	<i>Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (% κατά βάρος)</i>
Εξασθενές χρώμιο	0,1 %
Κάδμιο	0,01 %
Μόλυβδος	0,1 %
Υδράργυρος	0,1 %
Πολυβρωμοδιφαινύλια (PBB)	0,1 %
Πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE)	0,1 %

2.6.3 Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων από ΗΗΕ σε βιομηχανικό επίπεδο

Οι έρευνες για την ανακύκλωση των πλαστικών από ΗΗΕ έχουν μεγάλη σημασία για την περιβαλλοντική και ενεργειακή κρίση που αντιμετωπίζει η σημερινή κοινωνία (Yang et al., 2013). Οι βασικότερες μέθοδοι διαχείρισης σε βιομηχανικό επίπεδο είναι:

- ✓ η υγειονομική ταφή (landfilling),
- ✓ η μηχανική ανακύκλωση (mechanical recycling),
- ✓ η ανάκτηση ενέργειας (energy recovery) και η ανακύκλωση πρώτων υλών (feedstock recycling).

Έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες που αφορούν στην υιοθέτηση των παραπάνω μεθόδων για την αποφυγή της διάθεσης των πλαστικών από ΗΗΕ οι οποίες εστιάζουν στην ανίχνευση και μετέπειτα στην ορθή διαχείριση αποβλήτων που περιέχουν BFRs. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται στοιχεία αναφορικά με τις βασικές μεθόδους διαχείρισης πλαστικών από ΗΗΕ που περιλαμβάνουν την επαναχρησιμοποίησή τους είτε ως πρώτες ύλες, είτε για την ανάκτηση ενέργειας ή υλικών ως μία σύγχρονη τάση διαχείρισης:

- *Υγειονομική ταφή (landfilling)*: Ο χώρος υγειονομικής ταφής είναι μια συμβατική προσέγγιση για τη διαχείριση των αποβλήτων. Παρόλα αυτά, ενέχουν μακροπρόθεσμοι κίνδυνοι ρύπανσης των εδαφών και των υπόγειων υδάτων, λόγω του πολυμερισμού των πλαστικών και της δυνατότητας έκπλυσης ορισμένων πρόσθετων και υποπροϊόντων διάσπασης των πλαστικών τα οποία μπορούν να καταστούν ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι (Oehlmann et al., 2009, Teuten et al., 2009). Επιπλέον, ως επί των πλείστον πρόσθετοι βρωμιούχοι επιβραδυντές όπως PBDE και HBCD παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση απελευθέρωσης, σύμφωνα με μελέτη που προέκυψε από τους Deng et al. (2007).
- *Μηχανική ανακύκλωση (mechanical recycling)*: Η μηχανική ανακύκλωση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επανεπεξεργασία των πλαστικών από ΗΗΕ με σκοπό τη δημιουργία νέων προϊόντων χωρίς σημαντική μεταβολή των εγγενών ιδιοτήτων του υλικού. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μηχανικών διεργασιών όπως πλύση, διαχωρισμό, ξήρανση και ανάμιξη. Στη μηχανική ανακύκλωση το ενδιαφέρον έγκειται στα

θερμοπλαστικά υλικά, δηλαδή στα πολυμερή τα οποία εύκολα τήκονται και υφίστανται εκ νέου επεξεργασία και ανακυκλώνονται. Από την άλλη, τα θερμοσκληρυνόμενα δεν μπορούν να επανεπεξεργασθούν κατ'αυτόν τον τρόπο, αλλά να ανακυκλωθούν με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας (energy recovery) ή με σκοπό την αξιοποίηση των προϊόντων αποτέφρωσης (feedstock recycling). Ωστόσο, πρωταρχικό απαραίτητο στάδιο αποτελεί ο διαχωρισμός και η ταξινόμηση των ετερογενών πλαστικών ΑΗΗΕ καθώς και ο εντοπισμός της παρουσίας των BFRs που προηγούνται της μηχανικής ανακύκλωσης με την εφαρμογή διαφόρων τεχνολογιών ανίχνευσης και διαλογής. Σύμφωνα με μελέτη των **Nnorom et al. (2008)**, πολυβρωμιωμένες, διβενζοδιοξίνες και διβενζοφουράνια (Polybrominated Dibenzodioxin / Dibenzofuran PBDD/Fs) δύναται να απελευθερωθούν από τις διεργασίες. Συνεπώς, η μηχανική ανακύκλωση περιορίζεται ουσιαστικά στα πολυμερή που δεν περιέχουν BFRs και έχουν διαχωριστεί, πρωτίστως, από το συνολικό ρεύμα ανακύκλωσης (**Schlummer et al., 2006**).

■ *Ανακύκλωση πολυμερών για ανάκτηση ενέργειας (energy recovery) ή προϊόντων αποτέφρωσης (feedstock recycling)*: Η ανάκτηση ενέργειας έχει ως στόχο την εκμετάλλευση της υψηλής ενεργειακής αξίας των πολυμερών, θεωρώντας τα ως εναλλακτικά καύσιμα. Σύμφωνα με τους **Schlummer et al. (2007)**, μία διεργασία καύσης μεικτών πλαστικών από ΑΗΗΕ μπορεί να παράξει ενέργεια από 18 έως 46 MJ/kg. Η αποτέφρωση μειώνει σημαντικά το ποσοστό των πλαστικών που οδηγούνται προς διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, ωστόσο ο κίνδυνος απελευθέρωσης επικίνδυνων ουσιών στην ατμόσφαιρα παραμένει σημαντικός περιορισμός για την εφαρμογή της μεθόδου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, λόγω της παρουσίας αλογόνων π.χ (Cl, Br) σε πρόσθετες ουσίες (π.χ. πλαστικοποιητές, επιβραδυντές φλόγας κα.) στα απόβλητα πλαστικών, σχηματίζονται οξέα ή τοξικά αέρια όπως υδροχλωρικό οξύ, υδροβρώμιο, αμμωνία κα. κατά τις διεργασίες της ανακύκλωσης (**Wang & Zhang, 2012, Oleszek et al., 2013**). Οι ουσίες αυτές, υπό συνθήκες, αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για τη δημιουργία πολυαλογομένων διοξινών (PCDD/ PBDD και PCDF /PBDF) και φουρανίων (PXDD/PXDF) οι οποίες απελευθερώνονται έπειτα στο περιβάλλον (**Schlummer et al., 2006, Wang & Zhang, 2012**). Για το λόγο αυτό η διαδικασία της πυρόλυσης πρέπει να γίνεται σε δύο στάδια. Η πυρόλυση δύο σταδίων αποσκοπεί στην αρχική αποδέσμευση υδριδίων αλογόνου με εφαρμογή χαμηλής θερμοκρασίας κατά τη διεργασία και μετέπειτα στην αποσύνθεση των πολυμερών πλεγμάτων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η παραγωγή προϊόντων

ελαίου, ελεύθερων από αλογονωμένες ενώσεις (Yang et al., 2013). Η ανακύκλωση πρώτων υλών περιλαμβάνει τη μετατροπή πολυμερών με τη εφαρμογή θερμικών ή χημικών παραγόντων, αποσκοπώντας στην παραγωγή υδρογονανθράκων που έπειτα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων πολυμερών ή βελτιωμένων χημικών ουσιών ή καυσίμων (Aguado et al., 1999; Tukker 2002). Για την παραγωγή των παραπάνω νέων υλικών εφαρμόζονται μέθοδοι αποπολυμερισμού, αεριοποίησης, θερμικής πυρόλυσης και καταλυτικής μετατροπής του αρχικού υλικού.

2.6.4 Αξιοποίηση πλαστικών αποβλήτων από HHE σε εργαστηριακό επίπεδο

Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί σε εργαστηριακό επίπεδο με σκοπό την ανάπτυξη και την ανάδειξη μεθόδων και τεχνικών διαχείρισης πλαστικών από AHHE με γνώμονα την επαναχρησιμοποίησή τους. Ορισμένες από αυτές αποσκοπούν στην εφαρμογή τους ως πρόσθετα για την παρασκευή σκυροδέματος, κονιαμάτων, ασφαλικών υλικών (Colbert, 2012) και άλλων δομικών υλικών (Akram et al., 2015), ενώ άλλες εστιάζουν στην προσθήκη τους ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία μπρικετών (briquettes) καυσίμου (Garrido et al., 2017).

2.6.5 Ποσοτικός προσδιορισμός BFRs σε AHHE

Οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό των BFRs μέσω αναλυτικών μεθόδων, περιλαμβάνουν, αρχικά, την ανάπτυξη τεχνικών εκχύλισης του στερεού δείγματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι επικρατέστερες μέθοδοι είναι υγρή-υγρή εκχύλιση, η εκχύλιση στερεάς φάσης, η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet και η εκχύλιση με υπερήχους (Brits, 2016) και μικροκύματα (Bart, 2005), με χρήση οργανικών διαλυτών. Έχουν αναπτυχθεί και προταθεί, επίσης, μέθοδοι που χρησιμοποιούν υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SC-CO₂). Σε ορισμένες περιπτώσεις, το εκχύλισμα πρέπει να υποβληθεί σε ένα βήμα καθαρισμού, χρησιμοποιώντας κάποια στήλη χρωματογραφίας για να αφαιρεθούν ουσίες όπως χρωστικές και λοιπά πρόσθετα και να ανακτηθεί η υπό μελέτη ουσία. Σε επόμενο στάδιο το εκχύλισμα αναλύεται με αέρια είτε υγρή χρωματογραφία, χρησιμοποιώντας όργανα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (Gas Chromatography-Electron Capture Detector, GC-ECD), ή όργανα υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζων

(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS). Συν αυτών, ακόμη μία τεχνική για την ταυτοποίηση των BFRs με χρήση συστήματος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (High Performance Liquid Chromatography – Diode Array, HPLC-DAD) ή συζευμένης με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, HPLC-MS) ή με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας (High Performance Liquid Chromatography-Ultra Violet, HPLC-UV).

Στον Πίνακα 11 συγκεντρώνονται συνοπτικά, οι παράμετροι διερεύνησης που έχουν εξεταστεί σε παρόμοιες μελέτες με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της TBBPA, σε πλαστικά από ΑΗΗΕ και στις οποίες στηρίχθηκε η ανάπτυξη της πειραματικής μεθοδολογίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 11: Παράμετροι προσδιορισμού TBBPA με χρήση μεθόδων εκχύλισης σε διάφορα πολυμερή από απόβλητα ΗΗΕ.

<i>Απόβλητο</i>	<i>Εξεταζόμενο πολυμερές</i>	<i>Μέθοδος εκχύλισης</i>	<i>Τεχνική προσδιορισμού</i>	<i>Επιβραδυντές που προσδιορίστηκαν</i>	<i>Πηγές</i>
Τηλεοράσεις, υπολογιστές	ABS, PS, HIPS, ABS/PC	n-προπανόλη ή τολουόλιο για 4 ώρες με χρήση εκχύλισης Soxhlet.	HPLC-UV GC-MS	TBBPA	Altwaiq et al., 2003
Μικρές οικιακές συσκευές	HIPS	ισοπροπανόλη-μεθανόλη(1:1) Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	HPLC-UV	TBBPA	Vilaplana et al., 2008
Τηλεοράσεις, οθόνες υπολογιστών	HIPS, ABS	ισοπροπανόλη Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	HPLC-UV	TBBPA	Pohlein et al., 2005
Περιβλήματα υπολογιστών, Πλαστικό από κινητά τηλέφωνα, πλαστικά περιβλήματα από οθόνες υπολογιστών	PC, HIPS, ABS	χλωροφόρμιο,εξάνιο. Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	GC-MS	TBBPA	Chen et al., 2012
Πλαστικά απόβλητα	PP	εξάνιο, ισοπροπανόλη Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα	HPLC-MS	TBBPA	Pivnenko et al., 2017
Οικιακές συσκευές ΗΗΕ	HIPS, ABS, ABS/PC, PPO/PS	τετραϋδροφουράνιο. Επιταχυνόμενη εκχύλιση με iso-οκτάνιο.	HPLC-UV/MS GPC-HPLC-UV	TBBPA	Schlummer et al., 2005

3

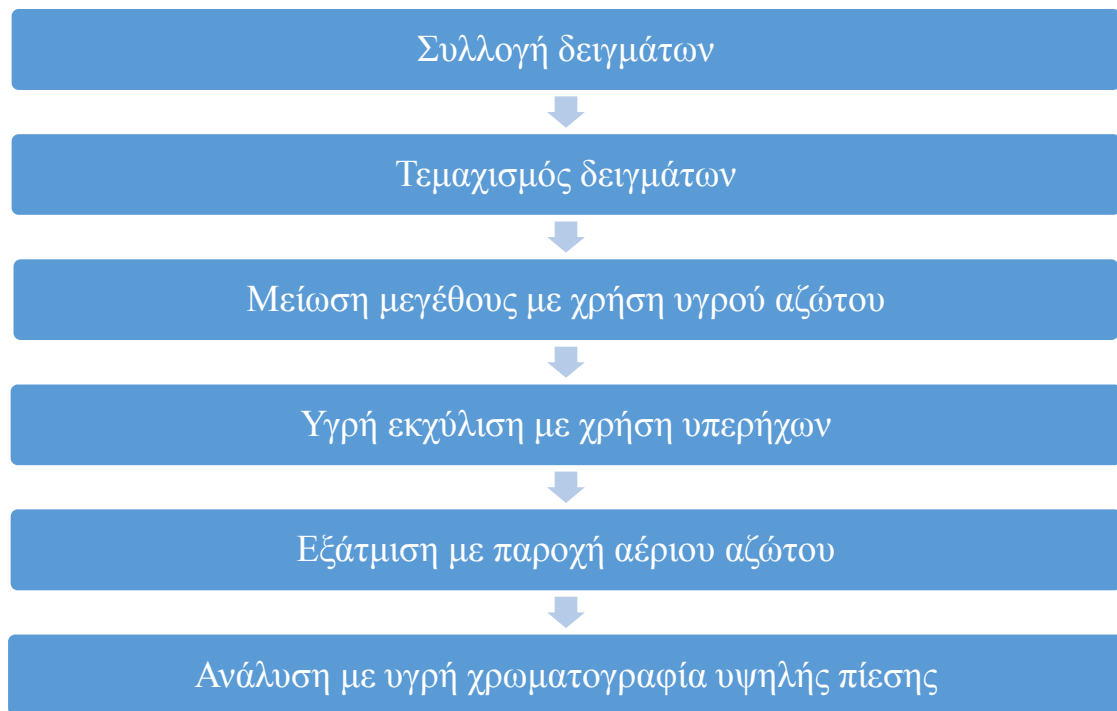
Πειραματικό Μέρος

3.1 Στόχοι της μελέτης

Τα πλαστικά απόβλητα από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό επικίνδυνων ουσιών (**Lundgren, 2012**), στις οποίες περιλαμβάνονται οι επιβραδυντές φλόγας. Η εν δυνάμει επικινδυνότητά τους οφείλεται στο γεγονός ότι μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα σε περίπτωση ακατάλληλης διαχείρισης κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης πλαστικού ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων. Παράδειγμα αποτελεί η πιθανή απελευθέρωση εξαιρετικά δραστικών ριζών βρωμίου που προκύπτουν από τη θερμική αποδόμηση της τετραβρωμοδισφαινόλης Α (**Oleszek et al. 2013**). Για την αποφυγή τέτοιου είδους ρύπανσης, καθίσταται πολύτιμη η έρευνα που αφορά στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων επιβραδυντών φλόγας.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η περιεχόμενη συγκέντρωση τετραβρωμοδισφαινόλης-Α σε ηλεκτρονικά απόβλητα οικιακού τύπου. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν πλαστικά τεμάχια από μεγάλες οικιακές συσκευές όπως φούρνοι μικροκυμάτων, μικρές οικιακές συσκευές, όπως ηλεκτρικό σίδερο και ηλεκτρική σκούπα και λοιπά καταναλωτικά είδη, όπως συσκευή παραγωγής ήχου και εικόνας για να εκτιμηθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός σε επιβραδυντές φλόγας. Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνουν μέθοδο υγρής εκχύλισης στερεάς φάσης και μετέπειτα ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού της περιεκτικότητας της TBBPA στο υγρό εκχύλισμα με χρήση οργάνου Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC) συζευγμένη με φασματοφωτόμετρο (MS).

Το αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Αναλυτικά βήματα πειραματικής διαδικασίας

3.2 Συλλογή δειγμάτων

Τα δείγματα, που επιλέχθηκαν, αποτελούν πλαστικά μέρη ηλεκτρικών αποβλήτων και προέρχονται από 4 είδη ηλεκτρικών συσκευών. Συγκεκριμένα, προέρχονται από τις κατηγορίες 1, 2 και 4 όπως αναφέρονται στη σχετική Οδηγία RoHS για τα ΑΗΗΕ και προμηθεύτηκαν από μια εταιρεία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ, *DRZ (Dismatling and Recycling Center)* στη Βιέννη. Παραδείγματα από τις συσκευές που συλλέχθηκαν απεικονίζονται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Δείγματα από πλαστικά περιβλήματα από φούρνο μικροκυμάτων, ηλεκτρική σκούπα, ηλεκτρικό σίδερο και συσκευή παραγωγής ήχου και εικόνας

Εξετάστηκαν 16 δείγματα ηλεκτρικής σκούπας (Vacuum cleaner) που φέρουν την κωδική ονομασία «V», 9 δείγματα από φούρνους μικροκυμάτων (Microwave) με κωδικό ονομασίας «M», 7 δείγματα από ηλεκτρικά σίδερα (Iron) με κωδικό ονομασίας «I» και τέλος 4 δείγματα από συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας με κωδικό ονομασίας «CD» (CD-DVD player). Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ΑΗΗΕ με τον αναγραφόμενο κωδικό τους και το πολυμερές από το οποίο είναι κατασκευασμένο το κάθε δείγμα.

Πίνακας 12: Κωδικοί πλαστικών δειγμάτων και είδος των πολυμερών.

<i>A/A</i>	<i>Όνομα δείγματος</i>	<i>Πολυμερές</i>
1	V1	ABS
2	V2	PP
3	V3	ABS
4	V4	ABS
5	V5	PP
6	V6	ABS
7	V7	PP TD10
8	V8	ABS
9	V9	ABS
10	V10	ABS
11	V11	ABS
12	V12	PP
13	V13	ABS
14	V14	ABS
15	V15	PP
16	V16	ABS
17	M1	ABS
18	M2	ABS
19	M3	ABS
20	M4	ABS
21	M5	PP
22	M6	ABS
23	M7	PC/ABS
24	M8	PP-MD20
25	M9	PP-MD20
26	IR1	PP
27	IR2	PC
28	IR3	PP
29	IR4	PP
30	IR5	PP
31	IR6	PP
32	IR7	PP
33	CD1	ABS
34	CD2	ABS
35	CD3	ABS
36	CD4	ABS

Για τον χαρακτηρισμό του κάθε υλικού λήφθηκε υπόψη η σήμανση που αυτά έφεραν από τον κατασκευαστή τους. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούνται από ABS, PP, PC και προσμίξεις του PP με άλλα πολυμερή. Σύμφωνα με προγενέστερες μελέτες έχει διαπιστωθεί η κυριαρχία του πολυμερούς ABS και PP σε μικρά οικιακά ηλεκτρονικά απόβλητα σε ποσοστά 28 και 20%. Αντίστοιχα, έχουν εκτιμηθεί ποσοστά που ανέρχονται σε 11 και 6% σε μείγματα ABS και PP με άλλα πολυμερή (Kolias, 2016).

Αναφορικά με τα δείγματα των φούρνων μικροκυμάτων, M8 και M9 που φέρουν τη σήμανση PP-MD20, αποτελούνται από ρητίνη πολυπροπυλενίου εμπλουτισμένη με μέταλλα σε ποσοστό 20%. Επιπλέον, το δείγμα της ηλεκτρικής σκούπας με ονομασία V7 αποτελεί μια μίξη πολυπροπυλενίου με σκόνη τάλκη (ορυκτό που προσδίδει αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν αναφλέγεται και έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα) σε ποσοστό 10% το οποίο αναγράφεται σύμφωνα με το ISO 1043-1:2011 ως 1043-4:2011 ως PP TD10. Τέλος, το δείγμα M7 αποτελείται από ένα μείγμα πολυανθρακικού και ακρυλονιτρίλιου-βουταδιένιου-στυρενίου (PC/ABS).

3.3 Προεπεξεργασία των δειγμάτων

3.3.1 Τεμαχισμός δειγμάτων

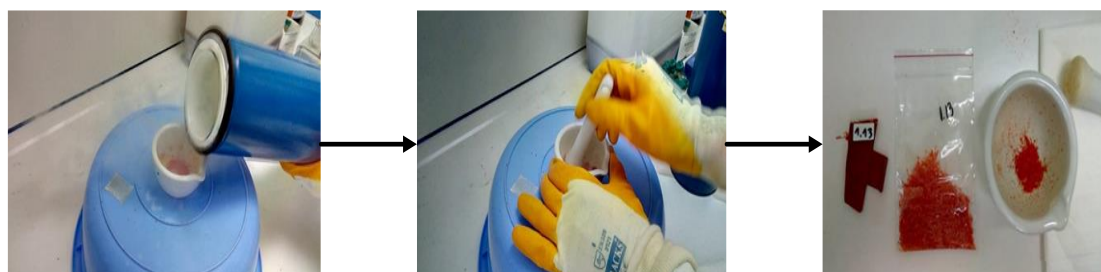
Ο τεμαχισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χειρωνακτικό τρόπο, λόγω της ελαστικότητας που παρουσιάζουν τα υλικά, αλλά και για τον περιορισμό της απελευθέρωσης επιβραδυντών φλόγας από το υλικό μας. Κατά τη φάση του τεμαχισμού, για την αποφυγή προσμίξεων από δείγμα σε δείγμα τα εργαλεία πλένονταν με απιονισμένο νερό πριν από κάθε χρήση. Η διαδικασία έλαβε χώρα με χρήση εξοπλισμού ασφαλείας, όπως γάντια εργασίας και γυαλιά. Παραδείγματα των εργαλείων χρήσης και των δειγμάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9: Διαδικασία προεπεξεργασίας δειγμάτων

3.3.2 Μείωση μεγέθους με χρήση υγρού αζώτου

Σε συνέχεια της διαδικασίας προεπεξεργασίας, τα τεμαχισμένα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε υγρό άζωτο, ώστε να μειωθεί περαιτέρω το μέγεθός τους. Ο χρόνος επαφής των σωματιδίων με το εκχυλιστικό μέσο είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη διάμετρό τους και την αύξηση του ιξώδους της ουσίας που εκχυλίζεται (**Chen et al., 2012**). Ως επί το πλείστον, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια η οποία έρχεται σε επαφή με το υγρό μέσο εκχύλισης, σε αντίθεση με τα μεγαλύτερης διαμέτρου σωματίδια, για τα οποία απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής τους μέσα στο υγρό (**Kosson et al., 2002**) προκειμένου να είναι αποτελεσματική η εκχύλιση. Το υγρό άζωτο είναι ένα κρυογονικό υγρό που μπορεί να προκαλέσει γρήγορη ψύξη κατά την επαφή του με το υλικό με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύθραυστο. Σύμφωνα με τους **Vilaplana et al. (2008)** η επιθυμητή κοκκομετρία του υλικού είναι απαραίτητη πριν από τη διαδικασία της εκχύλισης τόσο με χρήση συσκευής μικροκυμάτων, όσο και υπερήχων. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10: Χρήση υγρού αζώτου

3.4 Υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης

Η υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης πραγματοποιήθηκε με χρήση δύο μεθόδων. Η πρώτη αφορούσε υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους και η δεύτερη υγρή εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων. Σκοπός της ανάπτυξης διαφορετικών μεθόδων ήταν η μεταφορά της εξεταζόμενης ουσίας από τα πλαστικά δείγματα στο υγρό εκχύλισμα και η σύγκριση της αποδοτικότητάς τους ως προς την απόδοση της εκχύλισης. Και οι δύο μέθοδοι χαρακτηρίζονται ως προς τον εύκολο χειρισμό τους, τη γρήγορη απόδοση σε συνδυασμό με μικρή κατανάλωση ενέργειας και διαλυτών (**Song et al., 2016**) σε σχέση με συμβατικές μεθόδους εκχύλισης, όπως η μέθοδος Soxhlet (**Li et al., 2009**).

3.4.1 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους

Σύμφωνα με τους **Mingwu et al. (2010)** η χρήση υγρής εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους αποτελεί μια γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο για τη μεταφορά επιβραδυντών φλόγας, όπως η TBBPA, από το πολυμερές στο υγρό εκχύλισμα, δεδομένου ότι επιτρέπει την αργή διείσδυση του διαλύτη στο υλικό.

Για τη μέγιστη διαλυτοποίηση των ουσιών χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια με τα πολυμερή των πλαστικών (**Vilaplana et al., 2009**). Από κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε 1 g στο οποίο προστέθηκε διάλυμα 30 mL ισοπροπανόλης (**Zhang, 2012**) ή μείγματος ισοπροπανόλης/εξανίου σε αναλογία 1:1 (**Vilaplana et al., 2008**). Στη συνέχεια, τα δείγματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες εμβαπτισμένα στο μείγμα διαλυτών (**Chen et al., 2012**). Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων, με σκοπό την ενίσχυση της διαλυτοποίησης της TBBPA στο εκχυλιστικό μέσο (**Pöhlein et al., 2008**). Καθώς η αποδόμηση της TBBPA ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (**Barontini et al., 2004**) και την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (**Han et al., 2007**), η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια διάρκειας 30 λεπτών το καθένα με σκοπό την ελαχιστοποίηση των απωλειών κατά τη μέθοδο.

Σε συνέχεια της διαδικασίας εκχύλισης, τα υγρά δείγματα αφού βγήκαν από το λουτρό υπερήχων, διηθήθηκαν με φίλτρο 25 mm (τύπου glass fiber) και μεταφέρθηκαν σε

γυάλινα φιαλίδια για την εξάτμιση του εκχυλιστικού μέσου (**Olukunle et al., 2015**). Για την επίτευξη της εξάτμισης του διαλύτη, τα γυάλινα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε συσκευή επώασης με παροχή αέριου αζώτου. Αφού οι διαλύτες εξατμίζονται πλήρως, προστίθεται, αμέσως, στο φιαλίδιο 1 mL ακετονντριλίου (HPLC grade). Μετά το πέρας της διαδικασίας εκχύλισης, τα υγρά δείγματα διατηρούνται στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους στην HPLC (**Zhu et al., 2014**), σε συνθήκες σκίασης για την αποφυγή ενδεχόμενης φωτοαποδόμησης της ένωσης (**Tollbäck et al., 2006**).

3.4.2 Υγρή εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Όσον αφορά την υγρή εκχύλιση στερεάς φάσης με χρήση μικροκυμάτων, σύμφωνα με τους **Zhang et al. (2012)**, οι βασικότεροι παράγοντες της διαδικασίας εκχύλισης είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος έκθεσης, σε αντίθεση με το μέγεθος των σωματιδίων και με το διαλυτικό μέσο. Ακόμα, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα κρίνεται ως ιδιαίτερα αποδοτική καθώς εγγυάται υψηλές αποδόσεις σε περιπτώσεις εκχύλισης από σύνθετα υλικά (**Li et al., 2009**), όπως τα πολυμερή στη δεδομένη εργασία.

Ως εκ τούτου από κάθε εξεταζόμενο δείγμα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 1g στο οποίο προστέθηκε διάλυμα 20 mL μείγματος εξανίου/ισοπροπανόλης σε αναλογία 1:1 κ.ο. Η διαδικασία της εκχύλισης σε συσκευή μικροκυμάτων, έλαβε χώρα για 60 λεπτά στους 100 °C και ακολούθησε σταδιακή ψύξη του υλικού (**Pivnenko et al., 2017**). Μετέπειτα, τα εκχυλίσματα, φυγοκεντρίθηκαν στα 2500 rpm για 5 λεπτά και ακολούθησε συμπίκνωση του δείγματος μέχρι τον όγκο των 1,5 ml με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C με σκοπό τη σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη. Τέλος, ακολούθησε φίλτρανση του εκχυλίσματος με φίλτρο πολυπροπυλενίου 0,2 μm και τα δείγματα τοποθετήθηκαν για ανάλυση σε συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) συζευγμένη με φασματοφωτόμετρο (MS).

3.5 Μεθοδολογία προσδιορισμού με χρήση οργάνου HPLC

Η μέθοδος ανάλυσης με χρήση HPLC–MS επιτρέπει το διαχωρισμό και ταυτοποίηση των ενώσεων σε χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης, και ως εκ τούτου, εφαρμόζεται συχνά για την ανίχνευση των BFRs σε πλαστικά ΑΗΗΕ (Vilaplana et al., 2007).

Οι αναλύσεις των εκχυλισμάτων των πλαστικών που περιέχουν BFRs διεξήχθησαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή φωτοδιόδων Diode Array DAD (2996 PDA Detector). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των BFRs επιτεύχθηκε με τη χρήση της στήλης τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4.6 mm και της προ-στήλης (Security guard) διαστάσεων 4 x 3 mm της Phenomenex. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 35°C και ο όγκος εισαγωγής ήταν 100 μ L. Η κινητή φάση για την έκλυση αποτελούνταν από οξικό αμμώνιο (ammonium acetate) και ακετονιτρίλιο σε pH 7,8 με βαθμιαία αλλαγή της σύστασής της σύμφωνα με τις συνθήκες που παρατίθενται:

Χρόνος (min)	Ροή (ml/min)	Διαλύτης-Οξικό αμμώνιο (%)	Διαλύτης-Ακετονιτρίλιο (%)
0	1	20	80
10	1	0	100
12	1	0	100
12,10	1	20	80
15	1	20	80

Οι αρχικές χρωματογραφικές παράμετροι (στήλη, κινητή φάση, κινητή ροή, θερμοκρασία) είχαν αρχικά επιλεγεί απευθείας από προηγούμενα βιβλιογραφικά αποτελέσματα (Vilaplana et al., 2009) και περαιτέρω προσαρμογές διεξήχθησαν για να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για την επιτυχή εκχύλιση και ανίχνευση. Το μήκος κύματος του κύριου ανιχνευτή καθορίστηκε στα 220 nm. Η ποσοτικοποίηση των BFRs πραγματοποιήθηκε από εξωτερική βαθμονόμηση, χρησιμοποιώντας 7 καμπύλες βαθμονόμησης επτά σημείων που λαμβάνονται με ένεση πρότυπων διαλυμάτων που περιέχουν 50-1000 μ g/L των πρότυπων ουσιών επιβραδυντών φλόγας. Στην μέθοδο κατά την οποία τα δείγματα εκχυλίστηκαν με τη βοήθεια συσκευής υπερήχων, το κατώτερο όριο ανίχνευσης Limit of Detection – LOD της TBBPA είναι τα 250 ng/g.

Αντίστοιχα, στα δείγματα τα οποία εκχυλίστηκαν με χρήση συσκευής μικροκυμάτων οι μετρήσεις στην HPLC, πραγματοποιήθηκαν με χρήση ισοκρατικού διαλύματος μεθανόλης / ακετόνης στην κινητή φάση με ροή 0,2 mL / min. Σε αυτή την περίπτωση, το κατώτερο όριο ανίχνευσης, LOD, είναι ίσο 5 ng/g για την TBBPA.

4

Αποτελέσματα & Συζήτηση

Με βάση την ανάπτυξη τόσο των μεθόδων εκχύλισης, όσο και της μεθόδου του ποσοτικού προσδιορισμού στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων αναφορικά με τη σύσταση των εξεταζόμενων ΑΗΗΕ σε τετραβρωμοδισφαινόλη Α.

Προκειμένου να γίνει διεξοδική διερεύνηση, λαμβάνει χώρα συσχετισμός των ποσοτήτων που ανιχνεύονται ανά είδος πολυμερούς από το οποίο κατασκευάζεται το κάθε απόβλητο. Εξετάζονται δύο μέθοδοι εκχύλισης και χρησιμοποιούνται διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα, με σκοπό να εξακριβωθεί η συνεισφορά του εκχυλιστικού μέσου σε συνάφεια με το είδος του πολυμερούς. Παρατίθεται, επίσης, σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

Να σημειωθεί ακόμα ότι για την ασφαλή σύγκριση της αποτελεσματικότητας των δύο μεθόδων εκχύλισης (εκχύλιση με μικροκύματα και εκχύλιση με υπερήχους) χρησιμοποιείται το ίδιο εκχυλιστικό μέσο, το οποίο αποτελεί μείγμα διαλυτών ισοπροπανόλης-εξανίου.

Στον Πίνακα 13 που ακολουθεί, παρατίθενται οι βασικές παράμετροι αξιολόγησης της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 13: Παράμετροι αξιολόγησης πειραματικής διαδικασίας

Μέθοδος εκχύλισης	<ul style="list-style-type: none">• Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα• Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους
Εκχυλιστικό μέσο	<ul style="list-style-type: none">• Μείγμα ισοπροπανόλης-εξανίου• Ισοπροπανόλη
Πολυμερές	<ul style="list-style-type: none">• ABS• PP, PP-TD10, PP-MD20• PC, PC/ABS
Είδος αποβλήτου	Ηλεκτρικές σκούπες, Φούρνοι μικροκυμάτων, Ηλεκτρικά σίδερα, Συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας

4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περιεχόμενης σύστασης σε TBBPA για τα στερεά δείγματα που εξετάστηκαν με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction – UAE) και με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από μικροκύματα (Microwave Assisted Extraction – MAE).

Αναλυτικότερα, στον Πίνακα 14, από τα 36 δείγματα επιλέχθηκαν τα 7 για να εκχυλιστούν με τη μέθοδο των μικροκυμάτων. Τα δείγματα αυτά προέρχονταν από ηλεκτρικές σκούπες, φούρνους μικροκυμάτων και ηλεκτρικά σίδερα και φέρουν τις κωδικές ονομασίες V5, V15, M1, M4, M5, M7 και IR1.

Από την άλλη, τα δείγματα με κωδικές ονομασίες V6, V8, V9, V10, V11, V13, V14, V16, M2, M3, M6, M9, IR2, IR3, IR4, IR5, CD1, CD2, CD3 και CD4, που προέρχονταν από ηλεκτρικές σκούπες, φούρνους μικροκυμάτων, ηλεκτρικά σίδερα και συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας, αντίστοιχα, επιλέχθηκαν για να εκχυλιστούν με τη μέθοδο των υπερήχων.

Επιπλέον 3 δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από ABS και 4 δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από PP και PP με προσμίξεις, εκχυλίστηκαν και με τους δύο προτεινόμενους τρόπους εκχύλισης προκειμένου να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό εκχυλίζει η κάθε μέθοδος την ουσία που εξετάζεται (α) στην περίπτωση του ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου και (β) στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου.

Τέλος, επιλέχθηκαν 6 δείγματα από ABS, 5 δείγματα από PP με προσμίξεις και 1 δείγμα από PC για να εκχυλιστούν με την μέθοδο των υπερήχων, χρησιμοποιώντας διαφορετικό εκχυλιστικό μέσο ((i) μείγμα ισοπροπανόλης-εξανίου, (ii) ισοπροπανόλη). Αυτό πραγματοποιήθηκε με σκοπό να διερευνηθεί ποιος διαλύτης είναι πιο αποδοτικός ως προς την ανίχνευση της TBBPA.

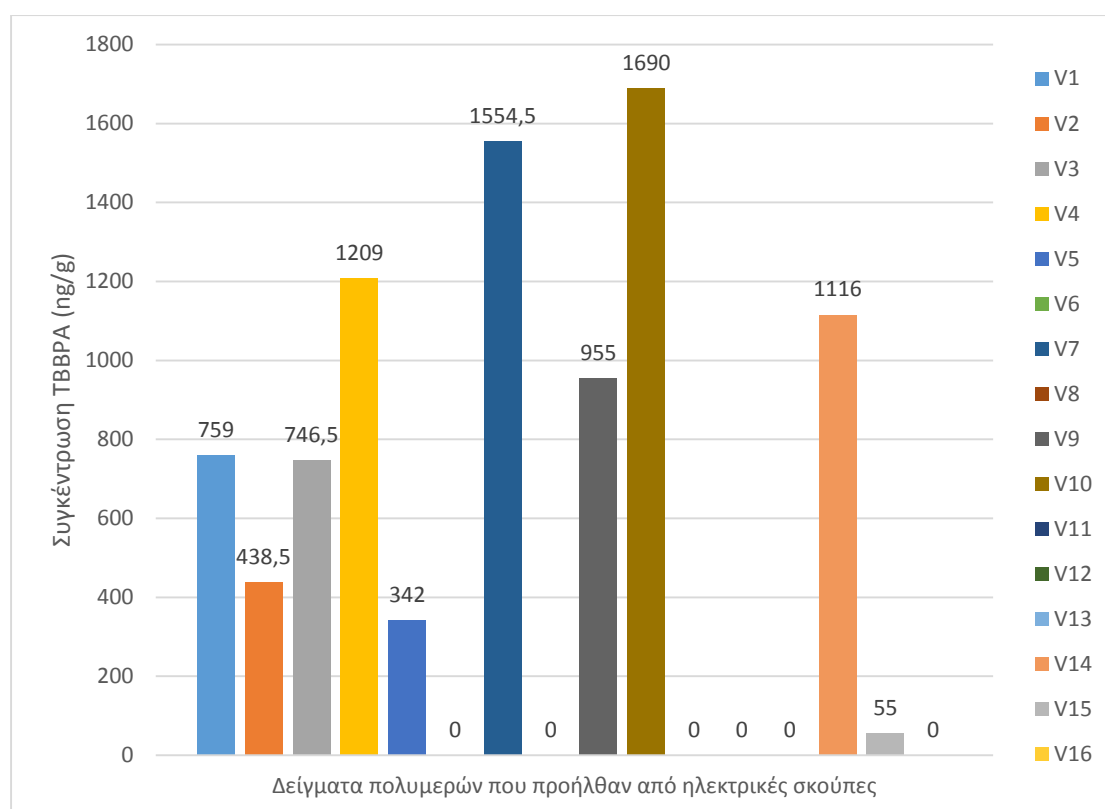
Πίνακας 14: Αποτελέσματα συγκέντρωσης TBBPA με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους χρησιμοποιώντας διαφορετικό εκχυλιστικό μέσο και με τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη μικροκύματα σε (ng/g)

Α/Α	Όνομα δείγματος	Σήμανση	TBBPA (ισοπροπανόλη-εξάνιο) (ng/g)	TBBPA (ισοπροπανόλη-εξάνιο) (ng/g)	TBBPA (ισοπροπανόλη) (ng/g)
			Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα	Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους
1	V1*	ABS	1518	<DL**	<DL
2	V2	PP	283	594	320
3	V3	ABS	874	619	594
4	V4	ABS	1493	925	451
5	V5	PP	342	-	-
6	V6	ABS	-	<DL	-
7	V7*	PP-TD10	<DL	3109	866
8	V8	ABS	-	<DL	-
9	V9	ABS	-	955	-
10	V10	ABS	-	1690	-
11	V11	ABS	-	<DL	-
12	V12	PP	<DL	<DL	-
13	V13	ABS	-	<DL	-
14	V14	ABS	-	1116	-
15	V15	PP	55	-	-
16	V16	ABS	-	<DL	-
17	M1	ABS	<DL	-	-
18	M2	ABS	-	<DL	<DL
19	M3	ABS	-	<DL	<DL
20	M4	ABS	<DL	-	-
21	M5	PP	217	-	-
22	M6	ABS	-	1516	1215
23	M7	PC/ABS	<DL	-	-
24	M8	PP- MD20	140	<DL	<DL
25	M9	PP- MD20	-	325	<DL
26	IR1	PP	<DL	-	-
27	IR2	PC	-	<DL	<DL
28	IR3	PP	-	654	-
29	IR4	PP	-	451	<DL
30	IR5	PP	-	<DL	-
31	IR6	PP	-	1053	542
32	IR7	PP	-	-	<DL
33	CD1	ABS	-	890	-
34	CD2	ABS	-	1512	-
35	CD3	ABS	-	2515	-
36	CD4	ABS	-	510	-

* V1, V7: Για τα δείγματα V1 και V7, ο μέσος όρος που αφορά τη συγκέντρωση TBBPA, μετά από τη χρήση εκχύλισης με μικροκύματα και εκχύλισης με υπερήχους, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί με προσοχή καθώς η συγκέντρωση προερχόμενη από υπερήχους για το δείγμα V1 και από μικροκύματα για το δείγμα V7 δεν ανιχνεύθηκε από το όργανο.

** <DL: κάτω από το όριο ανίχνευσης.

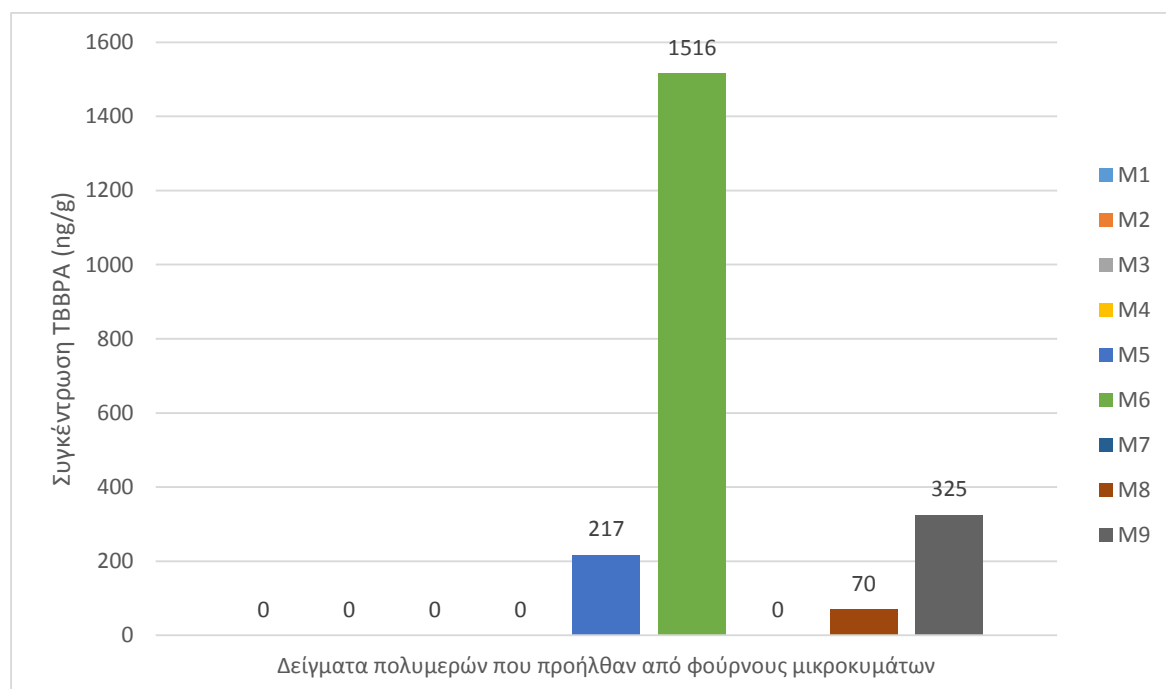
Στη συνέχεια παρουσιάζεται με γραφήματα η συγκέντρωση της TBBPA ανά εξεταζόμενη συσκευή. Για δείγματα που έχουν εκχυλιστεί και με τις δύο μεθόδους έχει ληφθεί υπόψη η μέση συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε.



Ραβδόγραμμα 1: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από ηλεκτρικές σκούπες.

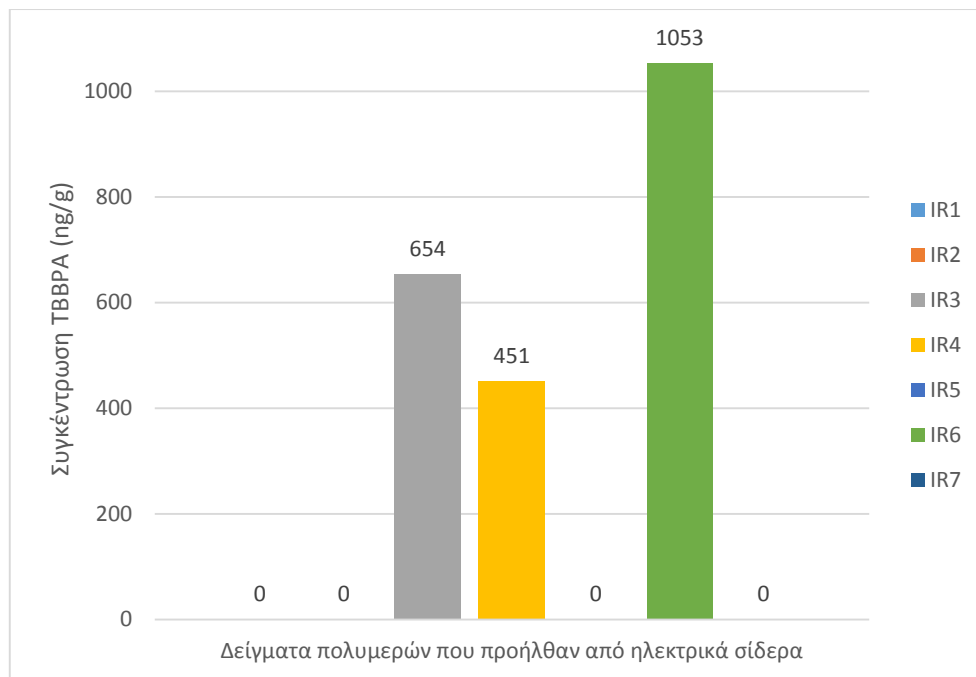
Το ραβδόγραμμα 1 απεικονίζει την ποσοτική σύσταση της TBBPA (ng/g) για τα δείγματα που προήλθαν από ηλεκτρικές σκούπες. Από τα 16 δείγματα που εξετάστηκαν, στα 10 ανιχνεύθηκε η TBBPA σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 55 ng/g μέχρι 1690 ng/g, αντίστοιχα.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση TBBPA ανιχνεύθηκε στο δείγμα με κωδικό ονομασίας V10 (1690 ng/g), το οποίο είναι κατασκευασμένο από ABS, ενώ η μικρότερη ανιχνεύθηκε για το δείγμα V15 (55 ng/g) το οποίο είναι κατασκευασμένο από PP. Σε αντίθεση, τα δείγματα V6, V8, V11, V12, V13 και V16 παρουσίασαν συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης. Στην πλειοψηφία οι ηλεκτρικές σκούπες στις οποίες δεν ανιχνεύτηκε η TBBPA αποτελούνταν από ABS και μόνο μία από πολυμερές PP.



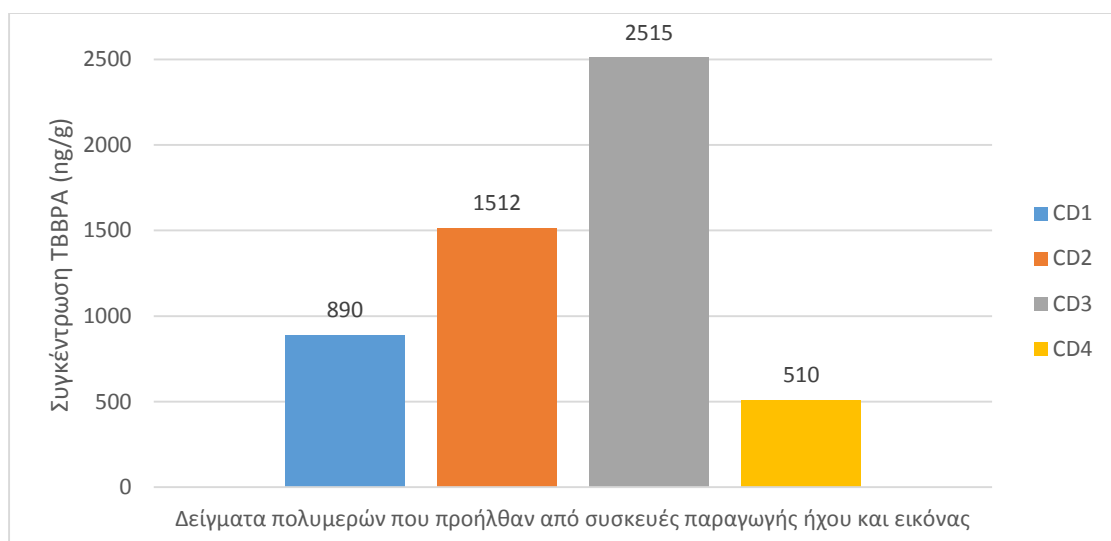
Ραβδόγραμμα 2: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από φούρνους μικροκυμάτων.

Το ραβδόγραμμα 2 απεικονίζει την ποσοτική σύσταση της TBBPA (ng/g) για τα δείγματα των πολυμερών που προέρχονται από απόβλητους φούρνους μικροκυμάτων. Από τα 9 δείγματα που εξετάστηκαν, μόνο στα 4 ανιχνεύτηκε η ουσία TBBPA πάνω από το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα με κωδικό ονομασίας M6 που είναι κατασκευασμένο από ABS παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ίση με 1516 ng/g σε αντίθεση με το δείγμα M8 που παρουσίασε τη μικρότερη συγκέντρωση ίση με 70 ng/g. Στην πλειοψηφία οι φούρνοι μικροκυμάτων που παρουσίασαν τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης αποτελούνταν από το πολυμερές ABS, ενώ το δείγμα M7 αποτελούνταν από PC/ABS.



Ραβδόγραμμα 3: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών που από ηλεκτρικά σίδερα.

Στο ραβδόγραμμα 3 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ποσοτική σύσταση της TBBPA σε ng/g για τα δείγματα που προήλθαν από το ηλεκτρικά σίδερα. Παρατηρούμε ότι από τα 7 δείγματα που εξετάστηκαν τα 3 έδειξαν συγκεντρώσεις πάνω από το όριο ανίχνευσης. Το δείγμα που παρουσίασε την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το IR6 ίση με 1053 ng/g, σε αντίθεση με το δείγμα IR4 που παρουσίασε την μικρότερη συγκέντρωση ίση με 451 ng/g. Σχετικά με τα δείγματα που παρουσίασαν τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης παρατηρούμε ότι κατά πλειοψηφία ήταν κατασκευασμένα από PP, ενώ μόνο ένα ήταν κατασκευασμένο από PC.



Ραβδόγραμμα 4: Συγκέντρωση TBBPA σε δείγματα πολυμερών από συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας.

Το ραβδόγραμμα 4 απεικονίζει την συγκέντρωση της TBBPA σε ng/g για τις συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας. Παρατηρούμε ότι το δείγμα με κωδικό ονομασίας CD3 παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση ίση με 2515 ng/g, ενώ τη μικρότερη παρουσίασε το δείγμα CD4 ίση με 510 ng/g. Όλα τα δείγματα που εκχυλίστηκαν ήταν κατασκευασμένα από ABS.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων πλαστικού περιβλήματος των διαφόρων ηλεκτρικών συσκευών που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι

- ✓ τη μεγαλύτερη κατά μέσο όρο συγκέντρωση σε TBBPA την παρουσιάζουν οι συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας ίση με 1356 ng/g,
- ✓ η μικρότερη κατά μέσο όρο συγκέντρωση TBBPA προσδιορίστηκε στους φούρνους μικροκυμάτων (236 ng/g).

Συμπερασματικά, στα ηλεκτρονικά απόβλητα που ήταν κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο και προσμίξεις, διαπιστώθηκε πως η σύστασή τους σε TBBPA κυμάνθηκε σε συγκεντρώσεις από 55 έως 500 ng/g. Σε αντίθεση, πλαστικά δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από ABS και ABS με προσμίξεις παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις TBBPA πάνω από 500 ng/g. Επίσης, στην παρούσα διπλωματική σε πολυμερή τύπου PC ή PC/ABS, δεν ανιχνεύτηκε ποσότητα TBBPA στα εξεταζόμενα απόβλητα. Σε αντίθεση η μέση περιεχόμενη σύσταση TBBPA σε δείγματα πλαστικών από PC/ABS με προσθήκη επιβραδυντή τύπου FR(40) βρέθηκε ίση με 6383 ng/g, στα πλαίσια προγενέστερης έρευνας (Τσόκα, 2017).

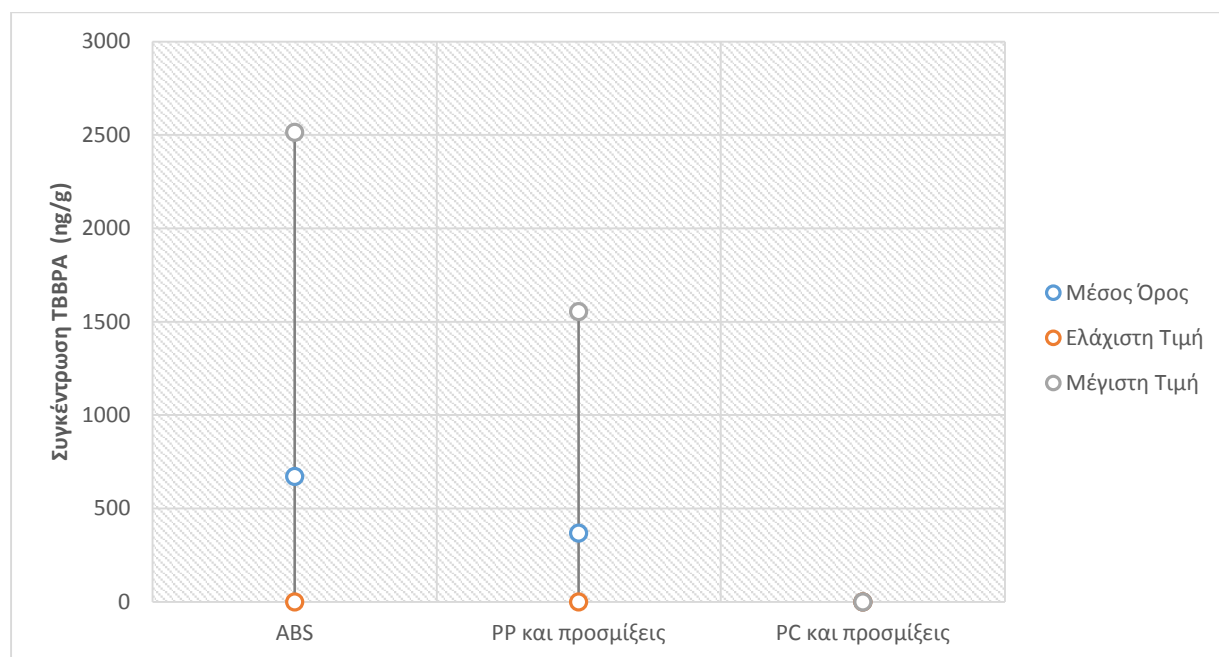
4.1.1 Σύσταση πολυμερών σε TBBPA

Εξετάζοντας συνολικά την περιεχόμενη σύσταση σε τετραβρωμοδισφαινόλη Α στα διαφόρου τύπου πολυμερή της παρούσας μελέτης, διαπιστώνουμε ότι

- ✓ σε πολυμερή τύπου ABS χρησιμοποιείται κατά βάρος μεγαλύτερη ποσότητα επιβραδυντή φλόγας σε σχέση με τα πολυμερή τύπου PP και PC.

Αναφορικά με βιβλιογραφικές πηγές εξακριβώνεται η χημική συγγένεια που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος βρωμιούχος επιβραδυντής φλόγας με το ABS (Covaci et al., 2009). Αναλυτικότερα, από τα 36 δείγματα που εξετάστηκαν, τα 20 ήταν κατασκευασμένα από ABS, τα 13 από PP και προσμίξεις, ενώ τα υπόλοιπα από PC και

προσμίξεις. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση TBBPA ανιχνεύθηκε στα δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από ABS και ισούται με 2515 ng/g, ενώ τα δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από PC και προσμίξεις παρουσίασαν συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης.



Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση TBBPA σε ng/g στα πολυμερή ABS, PP με προσμίξεις και PC με προσμίξεις.

4.1.2 Απόδοση μεθόδων εκχύλισης

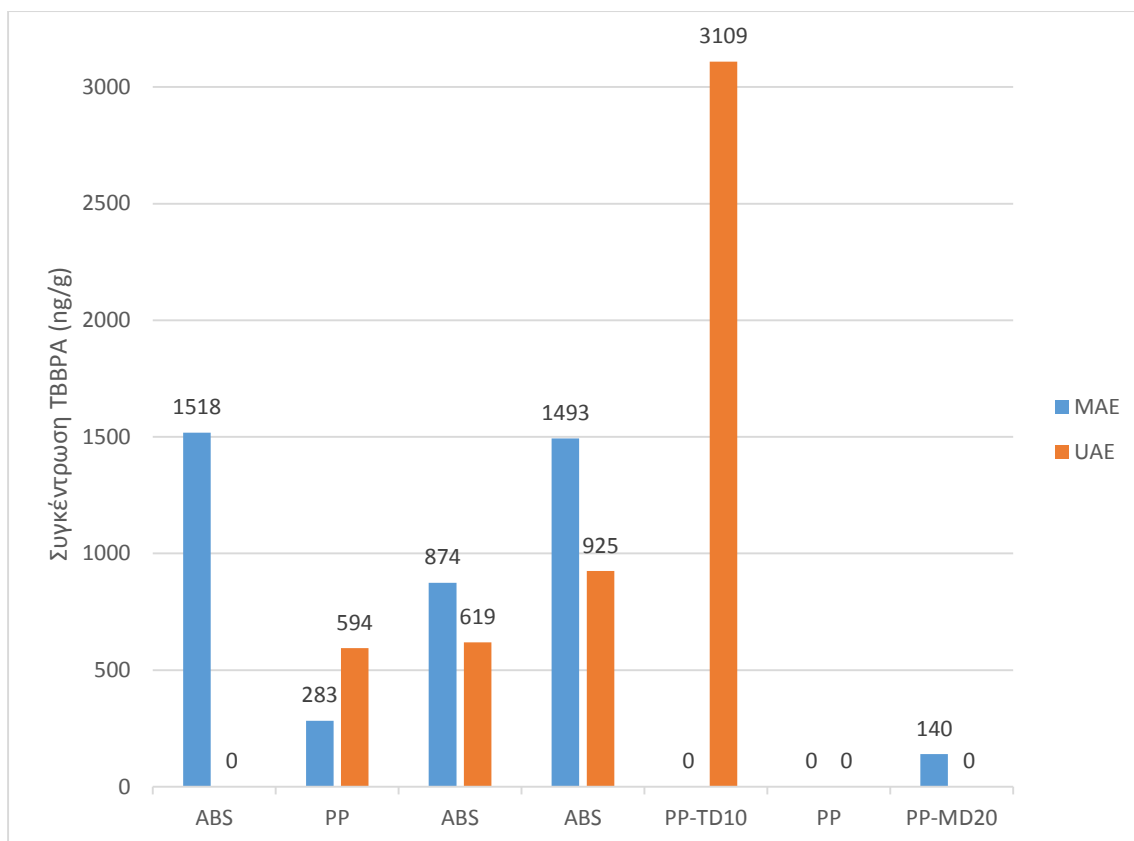
Για τη διερεύνηση της περιεχόμενης σύστασης των στερεών δειγμάτων σε TBBPA αναπτύχθηκαν μέθοδοι εκχύλισης που περιλάμβαναν τη χρήση μεθόδου υποβοηθούμενη από μικροκύματα (MAE) και από υπερήχους (UAE). Με σκοπό τον προσδιορισμό της μέγιστης ποσότητας TBBPA που δύναται να εκχυλιστεί επιλέχθηκαν ορισμένα δείγματα για σύγκριση του βαθμού ανάκτησης με την εκάστοτε μέθοδο.

Ως εκ τούτου, τα δείγματα V1, V2, V3, V4, V7, V12 και M8 εκχυλίστηκαν και με τις δύο μεθόδους.

Τα αποτελέσματα όπως αυτά υπολογίστηκαν παρουσιάζονται συγκριτικά στο ραβδόγραμμα 5. Σύμφωνα με τις μεθόδους εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι

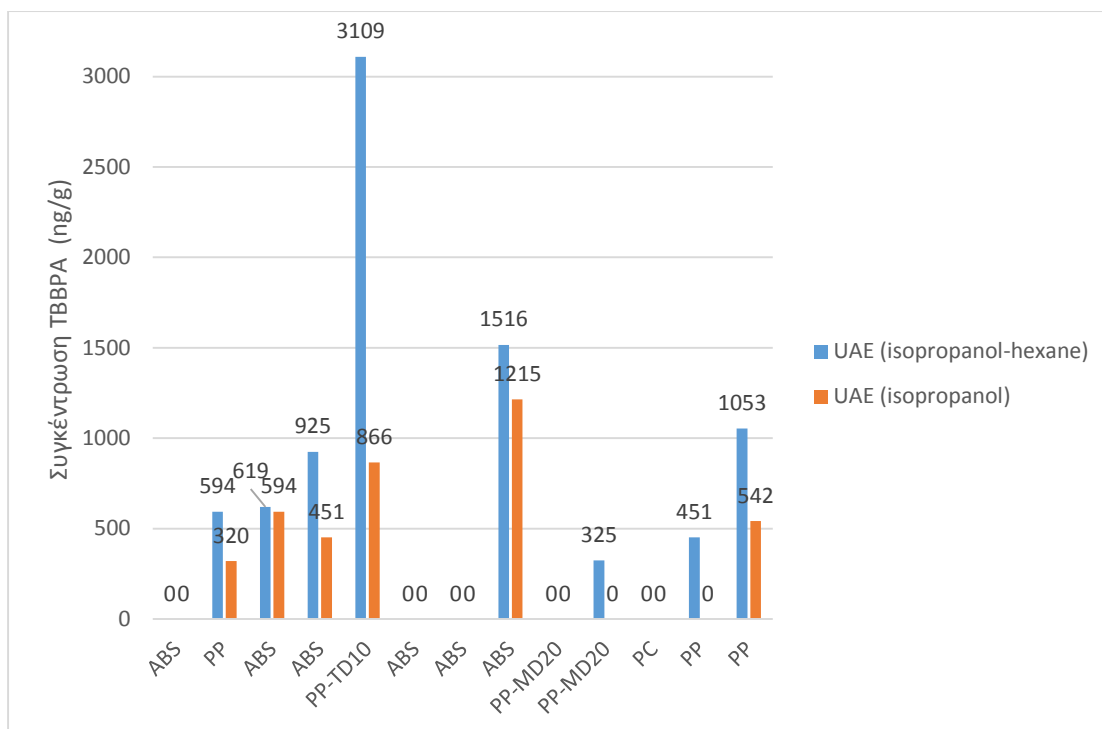
- ✓ Στην εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα ο βαθμός ανάκτησης της TBBPA είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τη μέθοδο που εφαρμόστηκαν υπερήχοι για την εκχύλιση των δειγμάτων που ήταν κατασκευασμένα από ABS.
- ✓ Αναφορικά με το δείγμα V1 η ανάκτηση επιτεύχθηκε στο 100% σε σχέση με τη μέθοδο υπερήχων που ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.
- ✓ Αντίστοιχα, η ποσότητα που ανακτήθηκε με χρήση υπερήχων για τα δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από PP είτε PP με πρόσμιξη τάλκης (PP TD10) ήταν μεγαλύτερη.
- ✓ Στα δείγματα V2 και V7 προσδιορίστηκε συγκέντρωση ίση με 594 ng/g και 3109 ng/g, αντίστοιχα, μετά από ανάκτηση με χρήση υπερήχων, ενώ παρατηρούμε ότι προσδιορίστηκε μικρότερη συγκέντρωση με χρήση της μεθόδου μικροκυμάτων ίση με 283 και 0 ng/g, αντίστοιχα.
- ✓ Επομένως, συμπεραίνεται στην παρούσα έρευνα πως η εφαρμογή των μικροκυμάτων ως μέθοδος είναι αποδοτικότερη όσο αφορά στην εκχύλιση της TBBPA από πολυμερές ABS σε σχέση με τη μέθοδο στην οποία εφαρμόζονται υπέρηχοι.

Διασταυρώνοντας τα αποτελέσματα με άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν σύγκριση διαφορετικών τεχνικών εκχύλισης διαπιστώθηκε πως πράγματι η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων ενίσχυσε σε μεγαλύτερο βαθμό την εκχυλισιμότητα της TBBPA. Η μελέτη αυτή αφορούσε δείγματα από PS (Vilaplana et al., 2008). Συγκεκριμένα όταν χρησιμοποιήθηκαν ίδια διαλυτικά μέσα εκχύλισης (ισοπροπανόλη-εξάνιο) προσδιορίστηκε ότι με τη μέθοδο των μικροκυμάτων η εκχύλιση της TBBPA (41,21 mg/g) ήταν κατά 48 % αποδοτικότερη σε σχέση με τη μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους (21,17 mg/g).



Ραβδόγραμμα 5: Ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBPA συναρτήσει της μεθόδου εκχύλισης υποβοηθούμενης από μικροκύματα (MAE) και από υπερήχους (UAE).

Για περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων τα δείγματα V1, V2, V3, V4, V7, M2, M3, M6, M8, M9, IR2, IR4 και IR6 εκχυλίστηκαν με την μέθοδο των υπερήχων, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. Τα δείγματα αποτελούνταν από ABS, PC, PP, PP-TD10 και PP-MD20 και τα αποτελέσματα της εκχύλισης παρουσιάζονται στο ραβδόγραμμα 6.



Ραβδόγραμμα 6: Συγκριτικό ραβδόγραμμα περιεχόμενης συγκέντρωσης σε TBBPA με εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους (UAE) χρησιμοποιώντας διαφορετικό μέσο εκχύλισης.

Το πρώτο μείγμα διαλυτών αποτελούνταν από ισοπροπανόλη και εξάνιο, ενώ το δεύτερο περιείχε μόνο ισοπροπανόλη. Η ισοπροπανόλη αποτελεί έναν πολικό διαλύτη, ενώ το μείγμα συνιστάται από έναν πολικό και μη πολικό διαλύτη (εξάνιο). Ο λόγος που εξετάστηκε η ισοπροπανόλη για να διερευνηθεί η ικανότητα εκχύλισης με χρήση ενός πολικού διαλύτη, που ενισχύει τη διαλυτοποίηση της TBBPA, καθώς οι υδροξυλικές ομάδες κάνουν το μόριο της ένωσης πιο πολικό (Xie et al., 2007).

Από τις συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν με τη χρήση της HPLC,

- ✓ το μείγμα ισοπροπανόλης-εξανίου ήταν πιο αποτελεσματικό στη διαλυτοποίηση της TBBPA σε σχέση με τη χρήση της ισοπροπανόλης. Στα δείγματα όπου η εκχύλιση έλαβε χώρα με χρήση μείγματος ισοπροπανόλης-εξανίου κατά την εκχύλιση με χρήση υπερήχων εκτιμάται ως αποδοτικότερη.

Αναλυτικότερα όπως παρουσιάζεται στο ραβδόγραμμα 6 η διαλυτοποίηση της TBBPA στα δείγματα V2, V3, V4, V7, M6, M9, IR4 και IR6 ενισχύθηκε σημαντικά με τιμές που κυμάνθηκαν από 325 έως 3109 ng/g, ενώ για την χρήση της ισοπροπανόλης κυμαινόταν από 320 έως 1215 ng/g. Ακόμα, στα δείγματα V1, M2, M3, M8 και IR2 η

ανάκτηση της TBBPA ήταν σχεδόν μηδενική και συνεπώς οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης.

Σύμφωνα με τους **Vandenburg et al. (1998)** η χρήση πολικού-μη πολικού διαλύτη (ισοπροπανόλη-εξάνιο) επιτρέπει υψηλότερους ρυθμούς ανάκτησης βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας (TBBPA), σε σύγκριση με τη χρήση άλλων μειγμάτων πολικού μη πολικού διαλύτη (μεθανόλη-εξάνιο). Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τους **Wang and Zhang (2012)**, οργανικοί διαλύτες όπως η μεθανόλη, η ακετόνη και η ισοπροπανόλη εφαρμόζονται στη χημική ανακύκλωση των πλαστικών και μάλιστα σύμφωνα με **τον Bart (2005)** οι διαλύτες μεθανόλη, ακετόνη, διχλωρομεθάνιο, ακετονιτρίλιο και ισοπροπανόλη χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματική εκχύλιση της TBBPA.

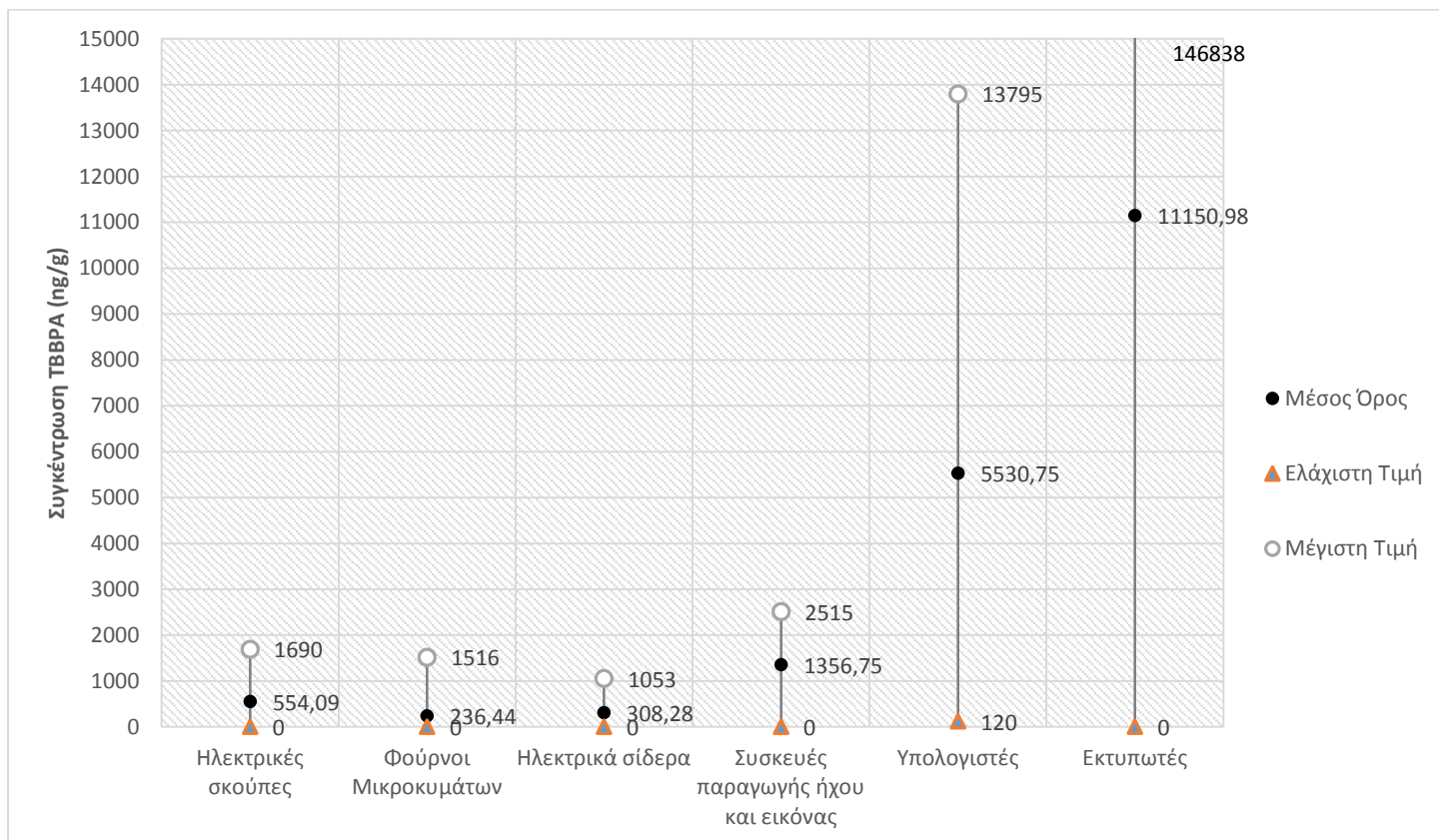
Με βάση τη βιβλιογραφία, η ενίσχυση της εκχυλισιμότητας οργανικών πολικών ρύπων, όπως οι πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές, χρωματοποιητές και επιβραδυντές φλόγας από πολυμερή, επιτυγχάνεται με τη διόγκωση του πολυμερούς μέσω της χρήσης ενός μη πολικού διαλύτη, όπως το εξάνιο (**Bart, 2005**). Η παρουσία του εξανίου διογκώνει το πολυμερές επιτρέποντας τη διάχυση ενός πολικού διαλύτη στη μακροδομή του πολυμερούς (**Bart, 2005**) με συνέπεια την αλληλεπίδραση των σωματιδίων του υλικού με το πολικό εκχυλιστικό μέσο (**Shi & Gardner, 2000**).

Επομένως, η χρήση του μείγματος ισοπροπανόλης- εξανίου, όπως αποδείχθηκε με βάση τα πειραματικά δεδομένα είναι πιο αποτελεσματική στην εκχύλιση της TBBPA κατά την μέθοδο της έμμεσης εφαρμογής με υπερήχους σε υδατόλουτρο.

4.1.3 Συγκριτική αξιολόγηση με προγενέστερη έρευνα

Η μελέτη αυτή αποτελεί ένα μέρος μιας εκτενέστερης έρευνας που πραγματοποιείται στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων κατά την οποία εξετάστηκαν ΑΗΗΕ από τις εξής κατηγορίες: μεγάλες οικιακές συσκευές, μικρές οικιακές συσκευές και καταναλωτικά είδη ως προς την περιεχόμενη σύστασή τους σε βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας. Συγκρίνοντας μεταξύ των οικιακών συσκευών και οικιακών ειδών (κατηγορίες 1, 2, 4) που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, ως προς τη σύστασή τους σε TBBPA, με συσκευές από εξοπλισμό πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (κατηγορία 3), που έχουν εξεταστεί στα πλαίσια πρότερης διερεύνησης του εργαστηρίου (**Τσόκα, 2017**), τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι ο μέσος όρος σύγκεντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας στα πλαστικά περιβλήματα της

κατηγορίας 3 ήταν πολύ μεγαλύτερος συγκριτικά με τα δείγματα των κατηγοριών 1, 2 και 4. Ο μέσος όρος για τις προαναφερόμενες συσκευές που προέρχονται από την κατηγορία του εξοπλισμού πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών, υπολογιστές και εκτυπωτές, ήταν ίσος με 10214 και 516 ng/g, αντίστοιχα. Επίσης, συγκρίνοντας τα δείγματα που παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές παρατηρείται ότι το πλαστικό που ήταν κατασκευασμένο από ABS με προσθήκη FR(17) παρουσίασε συγκέντρωση TBBPA ίση με 146838 ng/g, τιμή πολύ μεγαλύτερη σχετικά με το πολυμερές που έφερε σήμανση ABS που παρουσίασε τιμή ίση με 2515 ng/g. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το εύρος συγκεντρώσεων της TBBPA για τους εκτυπωτές και υπολογιστές κυμαινόταν από 34 έως 146838 ng/g και 120 έως 13795 ng/g, αντίστοιχα, πολύ υψηλότερο συγκριτικά με τα εύρη συγκεντρώσεων που βρέθηκαν για τις συσκευές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Με αυτό τον τρόπο συμπεραίνεται ότι τα δείγματα που προήλθαν από εκτυπωτές και υπολογιστές παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις TBBPA όπως προκύπτει και από το Διάγραμμα 2, σχετικά με τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία για το λόγο ότι περιείχαν περισσότερες προσμίξεις.



Διάγραμμα 2: Παρουσία της TBBPA σε συσκευές από πλαστικά ΑΗΗΕ (σύγκριση με Τσόκα, (2017))

5

Συμπεράσματα-Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα μελέτης

Στην παρούσα εργασία καθορίζεται και ποσοτικοποιείται η σύσταση της TBBPA σε πλαστικά που περιέχονται σε απόβλητα σύγχρονου ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από ηλεκτρικές σκούπες, ηλεκτρικά σίδερα, φούρνους μικροκυμάτων και συσκευές παραγωγής ήχου και εικόνας. Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας αναπτύχθηκαν δύο μέθοδοι εκχύλισης με εφαρμογή διαφορετικών εκχυλιστικών μέσων για τη διευρένηση της απόδοσης της εκχυλισιμότητας της ουσίας από κάθε είδους πολυμερούς. Ως εκ τούτου παρατίθεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα και συσχέτιση με προγενέστερες έρευνες που έχουν λάβει χώρα.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την πραγματοποιηθείσα έρευνα είναι τα εξής:

- ❖ Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τα δείγματα πλαστικού περιβλήματος αναφορικά με την περιεχόμενη σύστασή τους σε TBBPA, κατέδειξε ότι τα πολυμερή που είναι κατασκευασμένα από ABS παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωση σε TBBPA. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αυτό εξηγείται με βάση τη χημική συγγένεια που παρουσιάζει το συγκεκριμένο πολυμερές με την ουσία TBBPA (Covaci et al., 2009). Αναλυτικά, η ελάχιστη συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε σε πολυμερή τύπου ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο ήταν 500 ng/g, σε αντίθεση με τα πολυμερή που ήταν κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο που το εύρος της συγκέντρωσης του επιβραδυντή κατά ξηρό δείγμα υπολογίστηκε από 55 έως 500 ng/g. Τα πολυμερή που ήταν κατασκευασμένα από πολυκαρβονικό και πολυκαρβονικό με προσμίξεις δεν παρουσίασαν συγκεντρώσεις πάνω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου.

- ❖ Αναφορικά με τις μεθόδους υγρής εκχύλισης των στερεών δειγμάτων υποβοηθούμενες από υπερήχους και από μικροκύματα που αναπτύχθηκαν, διαπιστώνεται ότι και οι δύο μέθοδοι αποτελούν τεχνικές που ενισχύουν την μεταφορά μάζας του εξεταζόμενου επιβραδυντή από τη στερεή στην υγρή φάση σε σύντομο χρόνο. Παράλληλα, πλεονεκτούν συγκριτικά με συμβατικές μεθόδους (όπως η Soxhlet), καθώς απαιτούν μικρή ποσότητα διαλυτών και μικρό χρόνο έκθεσης στο διαλυτικό μέσο. Ωστόσο, η μέθοδος εκχύλισης με μικροκύματα συνέβαλε σε μεγαλύτερη ανάκτηση της TBBPA από το στερεό δείγμα σε σχέση με αυτή των υπερήχων. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα που ήταν κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο με προσμίξεις, τύπου PP –TD10, η μέθοδος εκχύλισης με υπερήχους ενίσχυσε την απομάκρυνση και μεταφορά του εξεταζόμενου επιβραδυντή TBBPA στο υγρό εκχύλισμα, συγκριτικά με την εφαρμογή της ίδιας μεθόδου για τα δείγματα από PP και ABS.

- ❖ Κατά τη διερεύνηση του αποδοτικότερου διαλύτη ως προς την εκχυλισιμότητα της TBBPA ανά είδος πολυμερούς, υπολογίστηκε ότι η χρήση μείγματος ισοπροπανόλης-εξανίου που χαρακτηρίζεται ως πολικός-μη πολικός διαλύτης επέφερε μεγαλύτερη απόδοση κατά την ανάκτηση του βρωμιούχου επιβραδυντή φλόγας. Λαμβάνοντας υπόψη βιβλιογραφική ανασκόπηση επιλέχθηκε το συγκεκριμένο εκχυλιστικό μέσο το οποίο σε σχέση με μείγμα πολικών διαλυτών, όπως μεθανόλης-εξανίου, επέφερε σε προγενέστερες μελέτες μεγαλύτερη εκχύλιση της ουσίας (**Vilaplana et al., 2009**). Αναλυτικότερα η απόδοση της εκχύλισης αυξήθηκε κατά 48 % με χρήση πολικού-μη πολικού διαλύτη σε προγενέστερη έρευνα. Ακολούθως, κατά την αξιολόγηση της απόδοσης της εκχύλισης με χρήση μόνο ενός πολικού διαλύτη, η ισοπροπανόλη κρίθηκε ως μη αποδοτικό μέσο για τη μέθοδο εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους. Συγκεκριμένα όλα τα δείγματα παρουσίασαν υψηλότερο βαθμό εκχυλισιμότητας σχετικά με την TBBPA με την μέθοδο εκχύλισης με μικροκύματα, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να μετρούνται για τα δείγματα V7 και M6, 3109 και 1516 ng/g, αντίστοιχα.

5.1.1 Γενικότερα συμπεράσματα –συστάσεις

Συμπερασματικά, εκτενής και συμπληρωματική έρευνα χρειάζεται να πραγματοποιηθεί για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση των επιβραδυντών φλόγας στα ΑΗΗΕ, ενώ κρίνεται επιτακτική η ανάγκη να θεσπιστούν νέα νομοθετικά όρια για τον περιορισμό της ποσοστιαίας κατά βάρος περιεχόμενης σύστασης των BFRs σε ΑΗΗΕ, εκτός από τα PBDEs και το HBCD για τα οποία ήδη έχουν δρομολογηθεί σχετικές περιοριστικές διατάξεις (κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006). Επιπλέον, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρέπει να γίνει σταδιακή αντικαταστάση των επιβραδυντών φλόγας από τα πολυμερή, με άλλες χημικές ουσίες λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Σύμφωνα με την **Danish EPA 1999** οι αλογονούχοι επιβραδυντές φλόγας που περιέχονται στα πολυμερή μπορούν να αντικατασταθούν με επιβραδυντές φλόγας που δεν περιέχουν αλογονούχες ενώσεις. Τα στοιχεία παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Μη αλογονούχα επιβραδυντικά φλόγας για πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε εξοπλισμό ΕΕ (Danish EPA, 1999).

<i>Είδος πολυμερούς</i>	<i>Μη αλογονούχος επιβραδυντής φλόγας</i>
Πολυαιθυλένιο (PE)	Τριυδροξείδιο αργιλίου,
Πολυπροπυλένιο (PP)	Υδροξείδιο του μαγνησίου
Πολυστυρένιο (PS)	PS-PPO αναμιγμένο με φωσφορικούς εστέρες
Ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS)	ABS-PC αναμιγμένο με φωσφορικούς εστέρες
Πολυαμίδια (PA)	Μελαμίνη-κυανουρικό, Υδροξείδιο του μαγνησίου
Τερεφθαλικό πολυβουτυλένιο (PBT)	-
Πολυανθρακικό (PC)	Φωσφορικοί εστέρες με PTFE

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αλλά και τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναφορών, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων διαχείρισης για τα ΑΗΗΕ σε επίπεδο ανακύκλωσης με βάση τη σχετική Οδηγία. Ωστόσο, στις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης και ανάκτησης θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όχι μόνο ο ποιοτικός χαρακτηρισμός της σύστασης του αποβλήτου σε βρώμιο (Br) αλλά ενδελεχής προσδιορισμός της συγκέντρωσης που παρουσιάζουν τα διαφορετικά πλαστικά των ΑΗΗΕ, ανάλογα με τη χρήση τους και ανάλογα με το

πολυμερές που έχουν κατασκευαστεί. Μια από τις απαιτήσεις των κανονισμών της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τα FRs είναι ο διαχωρισμός του πλαστικού από ΑΗΗΕ που περιέχει ορισμένες ενώσεις επιβραδυντών φλόγας πριν από την ανακύκλωση. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών για την ταυτοποίηση των FRs στο πλαστικό των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Σημαντική σημασία έχει επίσης η ακριβής ταυτοποίηση και ο σωστός διαχωρισμός των διαφορετικών τύπων πολυμερών με στόχο την αύξηση της ποιότητας του προϊόντος ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ.

Σε βιομηχανική εφαρμογή, οι τεχνικές ταυτοποίησης του είδους των πλαστικών καθώς επίσης και της εκτίμησης του περιεχόμενου βρωμίου (σε ποσοστό κ.β. σύστασης), οι αποδοτικότερες τεχνικές είναι: (α) η φασματοσκοπία ολίσθησης με σπινθήρα (SSS), (β) η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και (γ) η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF). Εντούτοις, οι περισσότερες εφαρμοζόμενες μέθοδοι προσδιορισμού παρουσιάζουν αρκετούς περιορισμούς και αποτελούν μία ποιοτική προσέγγιση (**Freegard et al., 2006**).

Συνεπώς, το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση λόγω (α) της ανομοιογένειας των πολυμερών τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτρονικών συσκευών, (β) των διαφορετικών εγγενών χαρακτηριστικών των επιβραδυντών, η εκχύλιση των οποίων εξαρτάται από διαφορετικές παραμέτρους, και τέλος (γ) της παρουσίας πολλών ενώσεων που εκχylίζονται ταυτόχρονα (χρωστικές κα.) δυσχεραίνοντας την ανίχνευση των υπο μελέτη ουσιών. Συν τοις άλλοις, πρέπει να αναφερθεί ότι μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί λίγες και μη εκτενείς μελέτες για το προσδιορισμό της TBBPA σε ΑΗΗΕ οι οποίες εμφανίζουν κενά αναφορικά με τις μεθόδους υγρής εκχύλισης, γεγονός το οποίο εντείνει την ανάγκη για συστηματική έρευνα προκειμένου η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ να είναι (α) ορθή και βιώσιμη, αλλά και (β) να μη δημιουργεί περισσότερα προβλήματα στο περιβάλλον μέσω απελευθέρωσης επίμονων οργανικών ρύπων, όπως η TBBPA.

Λόγω της πολυπαραμετρικής μελέτης και αναγνωρίζοντας ότι κάποιες από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν είναι συνεργιστικές, προκειμένου να επιλεχθούν οι βέλτιστες συνθήκες ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης της TBBPA σε πλαστικά από ΗΗΕ, η παρούσα εργασία αποτέλεσε ένα δύσκολο εγχείρημα. Ωστόσο, διαπιστώθηκε

ότι, κυριότερο ρόλο κατέχει η μέθοδος εκχύλισης (εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους) έχοντας ως σημείο αναφοράς, το ίδιο το πολυμερές που προέρχεται από την ίδια κατηγορία αποβλήτων.

5.2 Μελλοντική έρευνα

Με βάση την πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε και την αναγκαιότητα που υπάρχει για τον προσδιορισμό των επιβραδυντών φλόγας στα ΑΗΗΕ παρατίθενται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπως:

- ❖ **Εξέταση ενός μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, προκειμένου να υπάρχει ασφαλέστερη και πιο ακριβής εξαγωγή συμπερασμάτων.** Αυτό μπορεί να βασιστεί στην εξέταση ποικίλων συσκευών από τις κατηγορίες της Οδηγίας 2012/19/EK για τα ΑΗΗΕ. Με αυτόν τρόπο προκύπτει ένα αντιπροσωπευτικότερο δείγμα για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων για τη σύσταση των αποβλήτων σε TBBPA.
- ❖ **Εκχύλιση τετραβρωμοδισφαινόλης-Α με χρήση διαφορετικών μεθόδων και διαλυτικών μέσων.** Διαφορετικοί διαλύτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά το στάδιο της εκχύλισης, όπως για παράδειγμα το τετραϋδροφουράνιο και η ισοπροπανόλη, η τολουόλη ή το ισο-οκτάνιο με χρήση μεθόδου Soxhlet για διεξαγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων και για επιβεβαίωση της απόδοσής τους ώστε να βελτιστοποιηθεί η εκχυλισσιμότητα της ουσίας ανά είδος πολυμερούς.
- ❖ **Βελτιστοποίηση της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού με χρήση HPLC MS/MS.** Κατά την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου ή την προσαρμογή μιας ήδη υπάρχουσας σε άλλους τύπους δειγμάτων απαιτείται βελτιστοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να αυξηθεί η ευαισθησία ανίχνευσης του μηχανήματος, ώστε το όριο ανίχνευσης να μειωθεί. Το βασικό μειονέκτημα κατά τον προσδιορισμό της TBBPA σε πραγματικά δείγματα πλαστικών είναι ότι εκχυλίζονται και άλλες ουσίες όπως χρωστικές ουσίες, πλαστικοποιητές κ.ά με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα αλληλοκάλυψη στις κορυφές με αποτέλεσμα τη δυσκολία διεξαγωγής ασφαλών συμπερασμάτων. Συνιστάται η ανάπτυξη κατάλληλης μεθόδου εκχύλισης σε στερεά φάση (SPE) η οποία θα μπορούσε να μειώσει το όριο ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου ποσοτικού

προσδιορισμού που αναπτύχθηκε στην HPLC, αφού μπορεί να εξασφαλίσει τον επιμέρους διαχωρισμό των βασικών συστατικών του εκχυλίσματος. Συνεπώς, σε αυτή την περίπτωση η ευαισθησία της μεθόδου και η ακρίβεια της σύστασης του πολυμερούς ως προς την εξεταζόμενη ουσία αναμένεται να αυξηθεί.

- ❖ **Διερεύνηση παρουσίας ανόργανων επιβραδυντών φλόγας.** Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ανόργανοι επιβραδυντές όπως το τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3) προστίθενται σε πλαστικά HHE ως συνεργικό επιβραδυντικό φλόγας σε συνδυασμό με αλογονωμένους επιβραδυντές (**Puype et al., 2015**). Αντιδρούν με τα σχηματιζόμενα υδραλογόνα κατά τη θερμική διάσπαση των οργανοαλογονούχων επιβραδυντών και σχηματίζουν αλογονούχες ενώσεις (SbCl_3 , SbBr_3) (**Puype et al., 2015**).

6

Βιβλιογραφία

- Abdallah, M. A. E., Pawar, G., & Harrad, S. (2015). Evaluation of in vitro vs. in vivo methods for assessment of dermal absorption of organic flame retardants: a review. *Environment international*, 74, 13-22.
- Abdallah, M. A. E. (2016). Environmental occurrence, analysis and human exposure to the flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)-A review. *Environment international*, 94, 235-250.
- Aguado, J., & Serrano, D. P. (2007). *Feedstock recycling of plastic wastes*. Royal society of chemistry.
- Akram, A., Sasidhar, C., & Pasha, K. M. (2015). E-Waste Management by Utilization of E-Plastics in Concrete Mixture as Coarse Aggregate Replacement. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* ISSN (Online), 2319-8753.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., & Bergman, Å. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment international*, 29(6), 683-689.
- Altwaiq, A., Wolf, M., & Van Eldik, R. (2003). Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide. *Analytica Chimica Acta*, 491(1), 111-123.
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977-1984.
- Barontini, F., Cozzani, V., Marsanich, K., Raffa, V., & Petarca, L. (2004). An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), 41-53.
- Bart, J. C. (2005). *Additives in polymers: Industrial analysis and applications*. John Wiley & Sons.
- Bergman, A., & Orn, U. (2001). Polybrominated Flame Retardants-A Threat?. *Organohalogen compounds*, 50, 13-20.
- Brits, M., de Vos, J., Weiss, J. M., Rohwer, E. R., & de Boer, J. (2016). Critical review of the analysis of brominated flame retardants and their environmental levels in Africa. *Chemosphere*, 164, 174-189..

- Chen, Y., Li, J., Chen, L., Chen, S., & Diao, W. (2012). Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). *Procedia Environmental Sciences*, 16, 552-559..
- Colbert, B. W. (2012). *The performance and modification of recycled electronic waste plastics for the improvement of asphalt pavement materials*. Michigan Technological University.
- Covaci, A., Voorspoels, S., Abdallah, M. A. E., Geens, T., Harrad, S., & Law, R. J. (2009). Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 346-363.
- Cui, J., Forssberg, E., 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B99, 243–263.
- Danish EPA. Brominated flame retardants: substance flow analysis and assessment of alternatives, <http://www.mst.dk/199908pubs87-7909-416-3> 1999
- Darnerud, P. O. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment international*, 29(6), 841-853.
- Deanin, R. D. (1975). Additives in plastics. *Environmental health perspectives*, 11, 35.
- Delgado, C., Barruetabeña, L., & Salas, O. (2007). Assessment of the environmental advantages and drawbacks of existing and emerging polymers recovery processes. *JRC Institute for Prospective Technological Studies*.
- Deng, W. J., Zheng, J. S., Bi, X. H., Fu, J. M., & Wong, M. H. (2007). Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China. *Environment International*, 33(8), 1063-1069.
- European Commission, 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. *Official Journal of the European Communities L*, 332, 91-111.
- European Commission, 2003a. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, L37, 19-23.
- European Commission, 2003b. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, L37, 24-38.
- European Commission, 2011. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast). *Official Journal of the European Union*, L174, 88-110.

- European Commission, 2012. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast). *Official Journal of the European Union*, L174, 88-110.
- European Commission, 2008. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. *Official Journal of the European Union L*, 312(13), 22-11.
- Freegard, K., Tan, G., & Morton, R. (2006). Develop a Process to Separate Brominated Flame Retardants from WEEE Polymers–Final report. *Oxon, UK*.
- Garrido, M. A., Conesa, J. A., & Garcia, M. D. (2017). Characterization and Production of Fuel Briquettes Made from Biomass and Plastic Wastes.
- Grosse, Y., Loomis, D., Guyton, K. Z., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., ... & Straif, K. (2016). Carcinogenicity of some industrial chemicals. *Lancet Oncology*, 17(4), 419.
- Hall, W. J., & Williams, P. T. (2007). Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(3), 691-709.
- Han, S. K., Bilski, P., Karriker, B., Sik, R. H., & Chignell, C. F. (2007). Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by singlet oxygen. *Environmental science & technology*, 42(1), 166-172.
- Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115-2126.
- Iqbal, M., Syed, J. H., Katsoyiannis, A., Malik, R. N., Farooqi, A., Butt, A., ... & Jones, K. C. (2017). Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environmental research*, 152, 26-42.
- Janssen, S. (2005). *Brominated flame retardants: Rising levels of concern*. Health Care Without Harm.
- Jin, J., Wang, Y., Yang, C., Hu, J., Liu, W., Cui, J., & Tang, X. (2009). Polybrominated diphenyl ethers in the serum and breast milk of the resident population from production area, China. *Environment international*, 35(7), 1048-1052.
- Kolias, K.-W. (2016). Identification of polymers and flame retardants and flame retardants in sWEEE personal computers and microwave ovens by FTIR. Master Thesis, BOKU, Vienna.
- Kosson, D. S., van der Sloot, H. A., Sanchez, F., & Garrabrants, A. C. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19(3), 159-204.
- Laist, D. W. (1987). Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. *Marine pollution bulletin*, 18(6), 319-326.

- Law, R. J., Allchin, C. R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., ... & De Wit, C. A. (2006). Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64(2), 187-208.
- Law, R. J., Bersuder, P., Allchin, C. R., & Barry, J. (2006). Levels of the flame retardants hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in the blubber of harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded or bycaught in the UK, with evidence for an increase in HBCD concentrations in recent years. *Environmental science & technology*, 40(7), 2177-2183.
- Li, Y., Wang, T., Hashi, Y., Li, H., & Lin, J. M. (2009). Determination of brominated flame retardants in electrical and electronic equipments with microwave-assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 78(4), 1429-1435.
- Luda, M. P., Balabanovich, A. I., & Zanetti, M. (2010). Pyrolysis of fire retardant anhydride-cured epoxy resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(1), 39-52.
- Lundgren, K. (2012) ‘The global impact of e-waste: Addressing the challenge’, *International Labour Office*.
- Mäkinen, M. S., Mäkinen, M. R., Koistinen, J. T., Pasanen, A. L., Pasanen, P. O., Kalliokoski, P. J., & Korpi, A. M. (2009). Respiratory and dermal exposure to organophosphorus flame retardants and tetrabromobisphenol A at five work environments. *Environmental science & technology*, 43(3), 941-947.
- Mingwu, S., Chao, W., Yongjuan, J., Xinhua, D., & Xiang, F. (2010). Determination of selected polybrominated diphenylethers and polybrominated biphenyl in polymers by ultrasonic-assisted extraction and high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 82(12), 5154-5159.
- Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., & Conesa, J. A. (2009). Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), 68-78.
- Nnorom, I. C., & Osibanjo, O. (2008). Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in Nigeria. *Waste Management*, 28(8), 1472-1479.
- Nnorom, I. C., & Osibanjo, O. (2008). Sound management of brominated flame retarded (BFR) plastics from electronic wastes: State of the art and options in Nigeria. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(12), 1362-1372.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kusk, K. O., ... & Tyler, C. R. (2009). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2047-2062.
- Ongondo, F. O., Williams, I. D., & Cherrett, T. J. (2011). How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste management*, 31(4), 714-730.

- Oleszek, S., Grabda, M., Shibata, E., & Nakamura, T. (2013). Study of the reactions between tetrabromobisphenol A and PbO and Fe₂O₃ in inert and oxidizing atmospheres by various thermal methods. *Thermochimica acta*, 566, 218-225.
- Olukunle, O. I., & Okonkwo, O. J. (2015). Concentration of novel brominated flame retardants and HBCD in leachates and sediments from selected municipal solid waste landfill sites in Gauteng Province, South Africa. *Waste Management*, 43, 300-306.
- Panda, A. K., Singh, R. K., & Mishra, D. K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—a world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 233-248.
- Pivnenko, K., Granby, K., Eriksson, E., & Astrup, T. F. (2017). Recycling of plastic waste: Screening for brominated flame retardants (BFRs). *Waste Management*.
- Pöhlein, M., Bertran, R. U., Wolf, M., & van Eldik, R. (2008). Versatile and fast gas chromatographic determination of frequently used brominated flame retardants in styrenic polymers. *Journal of Chromatography A*, 1203(2), 217-228.
- Pöhlein, Manfred, et al. "Rapid identification of RoHS-relevant flame retardants from polymer housings by ultrasonic extraction and RP-HPLC/UV." *Journal of Chromatography A* 1066.1 (2005): 111-117.
- Pruter, A. T. (1987). Sources, quantities and distribution of persistent plastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 18(6), 305-310.
- Puype, F., Samsonek, J., Knoop, J., Egelkraut-Holtus, M., & Ortlieb, M. (2015). Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32(3), 410-426.
- Sakai, S. I., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., & Shiozaki, K. (2001). Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42(5), 519-531.
- Schlummer, M., Brandl, F., Mäurer, A., & van Eldik, R. (2005). Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC–UV/MS and GPC–HPLC–UV. *Journal of chromatography A*, 1064(1), 39-51.
- Schlummer, M., Gruber, L., Mäurer, A., Wolz, G., & Van Eldik, R. (2007). Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere*, 67(9), 1866-1876.
- Schlummer, M., Mäurer, A., Leitner, T., & Spruzina, W. (2006). Report: recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). *Waste management & research*, 24(6), 573-583.
- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. *Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics*, 243.

- Shi, S. Q., & Gardner, D. J. (2000). A new model to determine contact angles on swelling polymer particles by the column wicking method. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(2), 301-314.
- Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., & Bergman, A. (1999). Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environmental Health Perspectives*, 107(8), 643.
- Smith, R., Georlette, P., Finberg, I., & Reznick, G. (1996). Development of environmentally friendly multifunctional flame retardants for commodity and engineering plastics. *Polymer degradation and stability*, 54(2-3), 167-173.
- Sodhi, M. S., & Reimer, B. (2001). Models for recycling electronics end-of-life products. *OR spectrum*, 23(1), 97-115.
- Song, S., Shao, M., Tang, H., He, Y., Wang, W., Liu, L., & Wu, J. (2016). Development, comparison and application of sorbent-assisted accelerated solvent extraction, microwave-assisted extraction and ultrasonic-assisted extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1475, 1-7.
- Tang, Z., Huang, Q., Cheng, J., Yang, Y., Yang, J., Guo, W., ... & Jin, L. (2014). Polybrominated diphenyl ethers in soils, sediments, and human hair in a plastic waste recycling area: a neglected heavily polluted area. *Environmental science & technology*, 48(3), 1508-1516.
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Björn, A., ... & Ochi, D. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027-2045.
- Tollbäck, J., Crescenzi, C., & Dyremark, E. (2006). Determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1104(1), 106-112.
- Tukker, A. (2002). *Plastics waste: feedstock recycling, chemical recycling and incineration* (Vol. 13). iSmithers Rapra Publishing.
- UNEP, 2009, Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal. United Nations Environment Programme. <http://www.basel.int/>, 2009.
- United States Environmental Protection Agency, 2014. Technical Fact Sheet – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs) - January 2014.
- US EPA. Flame Retardants in Printed Circuit Boards Partnership. In: US EPA, editor. Design for the Environment. 2010; 2009
- Vandenburg, H. J., Clifford, A. A., Bartle, K. D., Zhu, S. A., Carroll, J., Newton, I. D., & Garden, L. M. (1998). Factors affecting high-pressure solvent extraction (accelerated solvent extraction) of additives from polymers. *Analytical chemistry*, 70(9), 1943-1948.

- Vilaplana, F., Karlsson, P., Ribes-Greus, A., Ivarsson, P., & Karlsson, S. (2008). Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers: comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1196, 139-146.
- Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., & Karlsson, S. (2007). Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography. *Analytica chimica acta*, 604(1), 18-28.
- Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., & Karlsson, S. (2009). Microwave-assisted extraction for qualitative and quantitative determination of brominated flame retardants in styrenic plastic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Talanta*, 78(1), 33-39.
- Wäger, P. A., & Hirsch, R. (2015). Life cycle assessment of post-consumer plastics production from waste electrical and electronic equipment (WEEE) treatment residues in a Central European plastics recycling plant. *Science of the Total Environment*, 529, 158-167.
- Wang, S., Cao, S., Wang, Y., Jiang, B., Wang, L., Sun, F., & Ji, R. (2016). Fate and metabolism of the brominated flame retardant tetrabromobisphenol A (TBBPA) in rice cell suspension culture. *Environmental Pollution*, 214, 299-306.
- Wang, Y., & Zhang, F. S. (2012). Degradation of brominated flame retardant in computer housing plastic by supercritical fluids. *Journal of hazardous materials*, 205, 156-163.
- Watanabe, I., & Sakai, S. I. (2003). Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment international*, 29(6), 665-682.
- Watanabe, M., Kajiwara, N., Takigami, H., Noma, Y., & Kida, A. (2008). Formation and degradation behaviors of brominated organic compounds and PCDD/Fs during thermal treatment of waste printed circuit boards. *Organohalogen Compounds*, 70, 78-81.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., & Böni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental impact assessment review*, 25(5), 436-458.
- Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., & Su, S. (2013). Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste management*, 33(2), 462-473.
- Zhang, C. C., & Zhang, F. S. (2012). Removal of brominated flame retardant from electrical and electronic waste plastic by solvothermal technique. *Journal of hazardous materials*, 221, 193-198.
- Zhu, Z. C., Chen, S. J., Zheng, J., Tian, M., Feng, A. H., Luo, X. J., & Mai, B. X. (2014). Occurrence of brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils in a BFR-manufacturing region of North China. *Science of the Total Environment*, 481, 47-54.

Wäger, P. A., Schluep, M., Müller, E., & Gloor, R. (2011). RoHS regulated substances in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment. *Environmental science & technology*, 46(2), 628-635.

Xie, Z., Ebinghaus, R., Lohmann, R., Heemken, O., Caba, A., & Püttmann, W. (2007). Trace determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in the atmosphere by gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 584(2), 333-342.

Ελληνική βιβλιογραφία

Τσόκα Μαρία-Μάρθα, (2017) Προσδιορισμός Βρωμιούχων Επιβραδυντών Φλόγας (BFRs) σε Πλαστικά από Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

Ηλεκτρονικές πηγές

- Plastics Europe 2008:
http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100309151634-Final_FactsFigures2007_PublishedOct2008_final-20081020-002-EN-v1.pdf
- Plastics Europe 2015:
http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf
- Plastics Europe 2016:
http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf
- Danish Technological Institute:
<http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf>
- Διαδικτυακή πλατφόρμα Πανεπιστημίου Πατρών:
<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CIV1502/12%20polymers.pdf>