



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Μελέτη αξιοποίησης φυσικών αντιοξειδωτικών  
από υπολείμματα καφέ ως σταθεροποιητές  
επεξεργασίας κατά τη μηχανική ανακύκλωση  
του πολυπροπυλενίου***

**Χριστίνα Γαλανοπούλου**



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

**Σταματίνα Ν. Βουγιούκα**

*Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ*

**ΑΘΗΝΑ 2023**

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη αξιοποίησης φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ (Spent Coffee Residue, SCR) ως σταθεροποιητές επεξεργασίας κατά τη μηχανική ανακύκλωση του πολυπροπυλενίου, και ειδικά πολυπροπυλενίου μετά τη χρήση (Post-Consumer Recycled PP, PCR-PP). Η εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023 και παρά τα προβλεπόμενα μέτρα κατά της πανδημίας του COVID-19, όλες οι πειραματικές διαδικασίες ολοκληρώθηκαν με επιτυχία.

Στο πλαίσιο της συνεργασίας μου με τα δύο εργαστήρια, συνεργάστηκα με τα περισσότερα μέλη και των δύο εργαστηρίων, καθένα το οποίο είχε και κάτι διαφορετικό να μου προσφέρει. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και πρώτη από όλους την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, η οποία μου εμπιστεύτηκε την έρευνα σε ένα καινοτόμο, για το εργαστήριο, θέμα και μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου της. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω ιδιαίτερα, καθώς με την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, τις γνώσεις και τις δεξιότητες που μου προσέφερε κατάφερα να εκπονήσω με επιτυχία τη διπλωματική μου εργασία. Σε αυτό το σημείο, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και για την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αναστασία Δέτση, η οποία εξασφάλισε την αρμονική και ευχάριστη συνεργασία στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας.

Στη συνέχεια, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον Δρ. Δημήτριο Κορρέ, ο οποίος με βοήθησε σημαντικά στη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους και στη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες αξίζουν στην απόφοιτο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Διονυσία Κουράνου, η οποία εκπόνησε παρόμοια διπλωματική εργασία πριν από μένα και η συμβολή της οποίας ήταν καθοριστική για την παραμετροποίηση των πειραμάτων της

συγκεκριμένης εργασίας αλλά και τη βοήθεια και την άμεση ανταπόκριση που μου προσέφερε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, έναν έναν ξεχωριστά, τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη αλλά και τους υποψήφιους διδάκτορες Χρήστο Ζωτιάδη, Χριστίνα Γκουντέλα, Χρήστο Παναγιωτόπουλο, Βασίλη Νικητάκο, Αγγελική Μυταρά και Κωνσταντίνα Χρονάκη για τη συνεχή βοήθεια, την άμεση ανταπόκριση και την ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω την Δρ. Ανδρομάχη Τζάνη και την υποψήφια διδάκτορα Στέλλα Καλαφατέλη, τις οποίες ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας. Σαφώς, όλα τα μέλη του εργαστηρίου ήταν ιδιαίτερα βοηθητικά και για αυτό θα ήθελα να τα ευχαριστήσω εξίσου, για τη διασφάλιση ασφαλούς κλίματος και εποικοδομητικής συνεργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες, θα ήθελα να απευθύνω στον κο Βασίλη Ταβλαρίδη, Χημικό Μηχανικό της εταιρίας BIOMEΣ, ο οποίος υποστηρίζοντας το ερευνητικό μας έργο, μας προμήθευσε με την απαραίτητη πολυμερική πρώτη ύλη. Η προσφορά των πολυμερικών υλικών όσο και των αντίστοιχων Material Safety Data Sheets από την εταιρία ήταν καθοριστικής σημασίας για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους αγαπημένους φίλους μου, για όλη την στήριξη και την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας αλλά και κατά τα έτη των ακαδημαϊκών μου σπουδών. Ευχαριστώ που όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να πιστεύουν σε μένα και τις δυνατότητές μου και με ενθάρρυναν πάντα να συνεχίζω τον αγώνα, παρά τις όποιες αντιξοότητες.

Χριστίνα Γαλανοπούλου

Αθήνα, 2023

## Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Πινάκων .....	vii
Κατάλογος Σχημάτων.....	x
Κατάλογος Εικόνων .....	xvii
Περίληψη .....	xix
Abstract .....	xxii
Κεφάλαιο 1: Το πολυπροπυλένιο και η ανακύκλωση πολυμερικών υλικών ....	1
1.1 Πολυπροπυλένιο .....	1
1.1.1 Γενικά στοιχεία.....	1
1.1.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες .....	3
1.1.3 Οξείδωση πολυπροπυλενίου .....	6
1.2 Ανακύκλωση πολυμερικών υλικών .....	9
1.2.1 Το πρόβλημα.....	9
1.2.2 Μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών αποβλήτων .....	11
1.3 Ανασταθεροποίηση πολυμερικών υλικών κατά τη μηχανική ανακύκλωση.....	17
1.4 Βιβλιογραφία.....	20
Κεφάλαιο 2: Αντιοξειδωτικά πρόσθετα .....	22
2.1 Εισαγωγή στα πρόσθετα.....	22
2.2 Αντιοξειδωτικά πρόσθετα.....	24
2.2.1 Συνθετικά αντιοξειδωτικά.....	27
2.2.2 Μετανάστευση προσθέτων.....	29
2.2.3 Φυσικά αντιοξειδωτικά.....	31
2.3 Ο καφές ως πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών .....	33



2.3.1	Καφές.....	33
2.3.2	Χαρακτηριστικά του καφέ.....	35
2.3.3	Χημική σύσταση καφέ .....	36
2.3.4	Αντιοξειδωτική δράση καφέ.....	37
2.3.5	Υπόλειμμα καφέ .....	38
2.4	Βιβλιογραφία.....	45
Κεφάλαιο 3:	Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	48
Κεφάλαιο 4:	Πειραματικό μέρος .....	52
4.1	Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια.....	52
4.2	Απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών .....	53
4.3	Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών και ξηρού SCR στο PCR-PP....	56
4.3.1	Παραγωγή Masterbatch.....	56
4.3.2	Παραγωγή Compound .....	59
4.4	Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής .....	61
4.5	Χαρακτηρισμός υλικών .....	62
4.5.1	Περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC).....	62
4.5.2	Περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά (TPC).....	63
4.5.3	Αντιοξειδωτική ικανότητα (DPPH).....	64
4.5.4	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (FTIR-ATR) .....	66
4.5.5	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) .....	68
4.5.6	Ρυθμός ροής τήγματος (MFR) .....	69
4.5.7	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	70
4.5.8	Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT)....	72
4.5.9	Οξειδωτική Υποβάθμιση με Ισοθερμοκρασιακή Μέθοδο – Προσδιορισμός Χρόνου Έναρξης Οξείδωσης (Oxidative Induction Time, OIT)	

4.6	Βιβλιογραφία.....	74
Κεφάλαιο 5:	Μελέτη αντιοξειδωτικής δράσης εκχυλίσματος υπολειμμάτων καφέ	76
5.1	Απόδοση μεθόδου .....	76
5.2	Περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC) και ολικά φαινολικά (TPC)	78
5.3	Ποιοτική ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR.....	80
5.4	Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH.....	84
5.5	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση εκχυλίσματος αντιοξειδωτικών (TGA) .....	85
5.6	Βιβλιογραφία.....	88
Κεφάλαιο 6:	Μελέτη ανάτηξης-ανασταθεροποίησης PCR-PP με εκχύλισμα αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.....	90
6.1	Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών σε PCR-PP.....	90
6.1.1	Παραγωγή Masterbatch.....	90
6.1.2	Παραγωγή Compound .....	91
6.1.3	Αναλύσεις περί ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR-PP92	
6.2	Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής .....	104
6.2.1	Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR .....	104
6.2.2	Ρυθμός ροής τήγματος (MFR) .....	108
6.2.3	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) .....	109
6.2.4	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	115
6.2.5	Οξειδωτική Υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο (OOT) .....	119
6.2.6	Οξειδωτική υποβάθμιση με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο (OIT) .....	122
6.3	Μελέτη απευθείας χρήσης ξηρού υπολείμματος καφέ για την ανασταθεροποίηση ανακυκλωμένου PP .....	125
6.3.1	Ενσωμάτωση ξηρού υπολείμματος καφέ στο PCR-PP.....	126
6.3.2	Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής .....	134

6.4 Βιβλιογραφία.....	151
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα .....	153
Κεφάλαιο 8: Μελλοντική Έρευνα .....	157
Παράρτημα Α. Αντιοξειδωτική δράση με DPPH .....	158
Βιβλιογραφία.....	160
Παράρτημα Β. Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)...	161

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικές ιδιότητες ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP).....	5
Πίνακας 2: Επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών σε διάφορα πολυμερή. ....	6
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά μεθόδων τριτογενούς ανακύκλωσης. ....	16
Πίνακας 4: Στόχος και απαιτήσεις σταθεροποίησης για παρθένα και ανακυκλωμένα πλαστικά.....	18
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά διεργασιών ενσωμάτωσης των προσθέτων στα πολυμερή. ....	24
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές ιδιότητες συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.....	28
Πίνακας 7: Χημική σύσταση Coffee Arabica και Coffee Robusta.....	37
Πίνακας 8: Σύσταση υπολείμματος καφέ (SCR) σε 100g ξηρής βάσης. ....	40
Πίνακας 9: Κατηγοριοποίηση πολυφαινολών με βάση τη χημική τους δομή. ....	41
Πίνακας 10: Κατηγορίες φλαβονοειδών. ....	43
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις και ποσότητες πρώτων υλών για την παραγωγή του masterbatch.....	57
Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις και ποσότητες πρώτων υλών για την παραγωγή του compound.....	59
Πίνακας 13: Τρόπος πλήρωσης microplate για τη μέθοδο DPPH. Οι ποσότητες είναι σε $\mu\text{L}$ .....	65
Πίνακας 14: Προδιαγραφές συσκευής Bruker Alpha II.....	66
Πίνακας 15: Προδιαγραφές συσκευής TGA/DSC HT1.....	68
Πίνακας 16: Προδιαγραφές συσκευής Dynisco Kayeness 4004. ....	69
Πίνακας 17: Προδιαγραφές συσκευής DSC 1/700.....	71
Πίνακας 18: Απόδοση διεργασίας απομόνωσης φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.....	77
Πίνακας 19: Αποτελέσματα TFC και TPC για το εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών.....	79
Πίνακας 20: Δείκτης $IC_{50}$ για το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών καθώς και για πρότυπες ουσίες. ....	85
Πίνακας 21: Θερμικές ιδιότητες δειγμάτων που προκύπτουν από το TGA.....	87
Πίνακας 22: Λειτουργικές παράμετροι εκβολής κατά την παραγωγή του masterbatch.....	90

Πίνακας 23: Λειτουργικές παράμετροι εκβολής κατά την παραγωγή του compound.....	91
Πίνακας 24: Θερμικές ιδιότητες masterbatch, compound και των πρώτων υλών τους για σταθεροποίηση με συνθετικά (SA) και φυσικά αντιοξειδωτικά (NA)...	94
Πίνακας 25: Αποτελέσματα DSC για PCR-PP και masterbatch και compound με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε τύπο πολυμερούς.....	99
Πίνακας 26: Θερμοκρασία οξειδωτικής υποβάθμισης πριν και μετά την ενσωμάτωση των συνθετικών και των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR PP. ....	100
Πίνακας 27: Δείκτης OIT πριν και μετά την ενσωμάτωση των συνθετικών και των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR PP.....	102
Πίνακας 28: Δείκτης CI για το PCR-PP και για το σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής. ....	107
Πίνακας 29: Δείκτης MFR για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	108
Πίνακας 30: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και σταθεροποιημένο με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	113
Πίνακας 31: Θερμικές ιδιότητες από μέθοδο DSC σε σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής. ....	116
Πίνακας 32: Αποτελέσματα δείκτη OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής. ....	121
Πίνακας 33: Αποτελέσματα δείκτη OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής. ....	124
Πίνακας 34: Τιμές λειτουργικών παραμέτρων κατά την εκβολή του compound. ....	127
Πίνακας 35: Θερμικές ιδιότητες του compound και των πρώτων υλών τους.	130
Πίνακας 36: Αποτελέσματα DSC για PCR-PP και compound με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε τύπο πολυμερούς. ....	131
Πίνακας 37: Δείκτης OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	133
Πίνακας 38: Δείκτης OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	134

Πίνακας 39: Δείκτης CI για το PCR-PP και για το σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	137
Πίνακας 40: Δείκτης MFR για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για σταθεροποιημένο με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά.....	138
Πίνακας 41: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και σταθεροποιημένο με ξηρό SCR.....	142
Πίνακας 42: Θερμικές ιδιότητες από μέθοδο DSC σε σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	144
Πίνακας 43: Αποτελέσματα δείκτη OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	148
Πίνακας 44: Αποτελέσματα δείκτη OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	150

Σχήμα 1: Κύκλος αυτό-οξειδωσης πολυμερών. ....	9
Σχήμα 2: Τεχνολογίες διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων. ....	11
Σχήμα 3: Κύκλος αυτό-οξειδωσης και η δράση των αντιοξειδωτικών σε αυτόν. .....	26
Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής αποβλήτων κατά την επεξεργασία και την παραγωγή του ροφήματος του καφέ, με ποσοτικοποίηση επί ξηρής μάζας. ....	39
Σχήμα 5: Θερμογράφημα DSC PCR-PP. ....	53
Σχήμα 6: Θερμοκρασιακό προφίλ ανάλυσης δειγμάτων με TGA. ....	68
Σχήμα 7: Θερμοκρασιακό προφίλ ανάλυσης DSC. ....	72
Σχήμα 8: Τυπικό διάγραμμα οξειδωτικής υποβάθμισης HDPE. ....	73
Σχήμα 9: Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού OIT. ....	74
Σχήμα 10: Φάσμα FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	81
Σχήμα 11: Σύγκριση φασμάτων FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και καθαρής καφεΐνης. ....	82
Σχήμα 12: Φάσματα FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και ξηρού υπολείμματος καφέ. ....	83
Σχήμα 13: Φάσματα FTIR-ATR παρούσας και προηγούμενης διπλωματικής. ....	83
Σχήμα 14: Διάγραμμα TGA εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010. ....	86
Σχήμα 15: Διάγραμμα DTG εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010. ....	86
Σχήμα 16: Διάγραμμα διακύμανσης της ροπής κατά τη διάρκεια της εκβολής του masterbatch. ....	90
Σχήμα 17: Διάγραμμα διακύμανσης της ροπής κατά τη διάρκεια της εκβολής του compound. ....	91
Σχήμα 18: Φάσμα FTIR-ATR PCR-PP, φυσικών αντιοξειδωτικών και παραγόμενου masterbatch. ....	92
Σχήμα 19: Φάσμα FTIR-ATR PCR-PP, masterbatch και compound. ....	93
Σχήμα 20: Διάγραμμα TGA και για το σκέτο PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς και για το masterbatch και το compound τους. ....	95

Σχήμα 21: Διάγραμμα DTG για το σκέτο PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς και για το masterbatch και το compound τους. ....	95
Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα TGA για PCR-PP, masterbatch και compound των συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	96
Σχήμα 23: Συγκριτικό διάγραμμα DTG για PCR-PP, masterbatch και compound των συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	97
Σχήμα 24: Τυπικό διάγραμμα DSC για το ανακυκλωμένο PP (PCR-PP).....	99
Σχήμα 25: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για τα masterbatch και compound συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	101
Σχήμα 26: Διάγραμμα OIT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για τα masterbatch και compound συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	103
Σχήμα 27: Φάσμα FTIR-ATR μη σταθεροποιημένου PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	105
Σχήμα 28: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	106
Σχήμα 29: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	106
Σχήμα 30: Ποσοστιαία μεταβολή δείκτη MFR ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για σταθεροποιημένο με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	109
Σχήμα 31: Διαγράμματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	110
Σχήμα 32: Διαγράμματα DTG για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	111
Σχήμα 33: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	111
Σχήμα 34: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	112
Σχήμα 35: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	112
Σχήμα 36: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	113



Σχήμα 37: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας $T_{d5\%}$ ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.....	115
Σχήμα 38: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας $T_{d_{max}}$ ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.....	115
Σχήμα 39: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.....	117
Σχήμα 40: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.....	117
Σχήμα 41: Μεταβολή της θερμοκρασίας μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{d_{max}}$ ) ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.....	117
Σχήμα 42: Ποσοστιαία μεταβολή του ποσοστού κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.....	119
Σχήμα 43: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	119
Σχήμα 44: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	120
Σχήμα 45: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	120
Σχήμα 46: Ποσοστιαία μεταβολή του δείκτη OOT ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.....	122
Σχήμα 47: Διάγραμμα OIT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	123
Σχήμα 48: Διάγραμμα OIT για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.....	123
Σχήμα 49: Διακύμανση του δείκτη OIT ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.....	125
Σχήμα 50: Διακύμανση ροπής κατά τη διάρκεια παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα.....	126

Σχήμα 51: Διακύμανση πίεσης κατά τη διάρκεια παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα. ....	127
Σχήμα 52: Διακύμανση θερμοκρασίας στην έξοδο της μήτρας κατά τη διάρκεια της παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα.....	127
Σχήμα 53: Φάσμα FTIR-ATR για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, το ξηρό SCR και το compound τους. ....	128
Σχήμα 54: Διάγραμμα TGA μη σταθεροποιημένου PCR-PP, ξηρού SCR και του compound τους.....	129
Σχήμα 55: Διάγραμμα DTG μη σταθεροποιημένου PCR-PP, ξηρού SCR και του compound τους.....	130
Σχήμα 56: Διάγραμμα OOT μη σταθεροποιημένου και σταθεροποιημένου PCR-PP με ξηρό SCR.....	132
Σχήμα 57: Διάγραμμα OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR.	134
Σχήμα 58: Φάσμα FTIR-ATR μη σταθεροποιημένου PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	136
Σχήμα 59: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής. ....	137
Σχήμα 60: Δείκτης MFR ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP. ....	138
Σχήμα 61: Διαγράμματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	140
Σχήμα 62: Διαγράμματα DTG για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	140
Σχήμα 63: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	141
Σχήμα 64: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	141
Σχήμα 65: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας $T_{d5\%}$ ως προς τον κύκλο 0, για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR. ....	143
Σχήμα 66: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας $T_{d_{max}}$ ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR. ....	143

Σχήμα 67: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.....	145
Σχήμα 68: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP. ....	145
Σχήμα 69: Μεταβολή της θερμοκρασίας μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{d_{max}}$ ) ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP. ....	145
Σχήμα 70: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	147
Σχήμα 71: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής. ....	147
Σχήμα 72: Ποσοστιαία μεταβολή δείκτη OOT ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.....	148
Σχήμα 73: Διάγραμμα OIT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.....	149
Σχήμα 74: Διάγραμμα OIT για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής. ....	150
Σχήμα 75: Ποσοστιαία μεταβολή του δείκτη OIT ως προς τον κύκλο 0, για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο με ξηρό SCR και μη PCR-PP.....	151
Σχήμα 76: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά. ....	161
Σχήμα 77: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά. ....	161
Σχήμα 78: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά. ....	162
Σχήμα 79: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	162
Σχήμα 80: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά.....	163
Σχήμα 81: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά. ....	163

Σχήμα 82: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	164
Σχήμα 83: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	164
Σχήμα 84: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	165
Σχήμα 85: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	165
Σχήμα 86: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	166
Σχήμα 87: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	166
Σχήμα 88: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	167
Σχήμα 89: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	167
Σχήμα 90: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	168
Σχήμα 91: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR. ....	168
Σχήμα 92: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR. ....	169
Σχήμα 93: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR. ....	169
Σχήμα 94: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	170
Σχήμα 95: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	170
Σχήμα 96: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	171
Σχήμα 97: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	171

Σχήμα 98: Διάγραμμα 1 <sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	172
Σχήμα 99: Διάγραμμα 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. ....	172

Εικόνα 1: Αντίδραση πολυμερισμού προπενίου προς σχηματισμό πολυπροπυλενίου [2].	1
Εικόνα 2: Ζήτηση πλαστικών με βάση τον τύπο πολυμερούς για το έτος 2020. .2	2
Εικόνα 3: Εφαρμογές πολυπροπυλενίου στην παγκόσμια αγορά για το 2020. ....2	2
Εικόνα 4: Δομή στερεοκανονικότητας πολυμερών. ....3	3
Εικόνα 5: Ταξινόμηση ανθράκων στο μόριο του προπενίου. ....7	7
Εικόνα 6: Εφαρμογές πλαστικών στην παγκόσμια αγορά.....10	10
Εικόνα 7: Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. ....10	10
Εικόνα 8: Δράση πρωτογενών αντιοξειδωτικών που εμπεριέχουν παρεμποδισμένες φαινόλες. ....25	25
Εικόνα 9: Χημικός τύπος συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.....28	28
Εικόνα 10: Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών [14]. ....32	32
Εικόνα 11: Η διάδοση του καφέ παγκοσμίως. ....34	34
Εικόνα 12: Παραγωγή κόκκων καφέ παγκοσμίως για το έτος 2020 [18]. ....35	35
Εικόνα 13: Το φρούτο του καφεόδεντρου ολόκληρο (αριστερά) και σε τομή (δεξιά). ....35	35
Εικόνα 14: Το άνθος του φρούτου του καφέ (αριστερά) και άγουρα (πράσινο χρώμα), ώριμα (κίτρινο και κόκκινο χρώμα) και σαπισμένα (σκούρο κόκκινο χρώμα) φρούτα της ποικιλίας C. Arabica.....36	36
Εικόνα 15: Συντακτικός τύπος φλαβονοειδών. ....42	42
Εικόνα 16: Συντακτικός τύπος: (a) p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, (b) 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, (c) καφεϊκό οξύ, (d) p-κουμαρικό οξύ.....44	44
Εικόνα 17: Κάποιες από τις μελανοϊδίνες που εμφανίζονται στον καφέ: FL [N <sup>E</sup> -(φρουκτοζυλ)λυσίνη], CML [N <sup>E</sup> -(καρβοξυμεθυλ)λυσίνη] και CEL [N <sup>E</sup> -(καρβοξυαιθυλ)λυσίνη].....45	45
Εικόνα 18: Ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR PP).....53	53
Εικόνα 19: Εκχύλιση υπό συμβατική θέρμανση και συνεχή ανάδευση (αριστερά) και εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (δεξιά). ....55	55

Εικόνα 20: Εικόνα προϊόντων αρχικής ξήρανσης υπολειμμάτων καφέ, εκχύλισης με συμβατική θέρμανση, εξάτμισης σε περιστροφικό εξάτμιστήρα και τελικό προϊόν εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών.....	55
Εικόνα 21: Δικόχλιος εκβολέας.....	57
Εικόνα 22: Ομογενοποίηση κοκκομετρίας φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	58
Εικόνα 23: Pellets παραγόμενου masterbatch.....	58
Εικόνα 24: Παραγόμενα pellets compound με 1% φυσικά αντιοξειδωτικά από υπολείμματα καφέ.....	60
Εικόνα 25: Παραγόμενα pellets compound με ξηρό SCR.....	61
Εικόνα 26: Μονοκόχλιος εκβολέας.....	62
Εικόνα 27: Φασματόμετρο UV-Vis.....	65
Εικόνα 28: Φασματόμετρο FTIR-ATR. ....	67
Εικόνα 29: Παράμετροι μέτρησης για τη φασματοσκοπία FTIR-ATR.....	67
Εικόνα 30: Όργανο μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος. ....	70
Εικόνα 31: Όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). ....	71
Εικόνα 32: Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.....	76
Εικόνα 33: Μορφή pellets μετά από κάθε κύκλο εκβολής. ....	104
Εικόνα 34: Προϊόν κάθε κύκλου εκβολής compound με ξηρό SCR σε μονοκόχλιο εκβολέα.....	135
Εικόνα 35: Η ελεύθερη ρίζα του DPPH* (αριστερά) και η ανηγμένη του μορφή DPPH (δεξιά).....	158
Εικόνα 36: Αποχρωματισμός διαλύματος DPPH* με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων. ....	159

Στην εποχή μας, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αξιοποίηση πράσινων τεχνολογιών για την ανακύκλωση πολυμερικών υλικών και στην αναβάθμιση των προϊόντων της, ώστε να οδηγηθούν σε έναν επιπλέον κύκλο ζωής. Στο πλαίσιο αυτό κυμαίνεται η αντικατάσταση των συνθετικών αντιοξειδωτικών προσθέτων, που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των πολυμερών, με φυσικά αντιοξειδωτικά, με στόχο τη μείωση του φαινομένου της μετανάστευσης, που παρατηρείται, και το οποίο ενέχει αρνητικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Οι αρχές της κυκλικής οικονομίας εξυπηρετούνται σε μεγαλύτερο βαθμό, όταν τα φυσικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται προέρχονται από υπολειμματικές πηγές, όπως είναι τα υπολείμματα καφέ (Spent Coffee Residue, SCR). Έτσι, ενώ πραγματοποιούνται έρευνες σχετικά με την απομόνωση αντιοξειδωτικών από φυτικές πηγές, ελάχιστες λαμβάνουν χώρα με χρήση υπολειμματικών πηγών για την απομόνωσή τους. Σε αυτήν την κατηγορία, εντάσσεται και η παρούσα ερευνητική εργασία, κατά την οποία απομονώνονται αντιοξειδωτικές ενώσεις από υπόλειμμα καφέ.

Το εκχύλισμα αντιοξειδωτικών που απομονώνεται, υπόκειται σε χαρακτηρισμούς ως προς την αντιοξειδωτική του ικανότητα και ως προς μια συνολική εκτίμηση των ενώσεων/συστατικών που την προσδίδουν. Στη συνέχεια, ενσωματώνεται σε ανακυκλωμένο PP μετά τη χρήση (Post-Consumer Recycled PP, PCR-PP), αρχικά, σε συγκέντρωση 4% wt. (masterbatch) και στη συνέχεια, αραιώνεται σε τελική συγκέντρωση 1% wt. (compound) και εξετάζεται αν η αντιοξειδωτική δράση που προσδιορίστηκε στο προηγούμενο στάδιο είναι ικανή να σταθεροποιήσει εκ νέου το πολυμερές. Η επίδοση κατά την ανάτηξη συγκρίνεται με ένα συνθετικό πρωτογενές αντιοξειδωτικό πρόσθετο (Irganox 1010), το οποίο προστίθεται στις ίδιες συγκεντρώσεις στο PCR-PP. Επίσης, η μελέτη της οξειδωτικής υποβάθμισης και της σταθεροποίησης επιτυγχάνεται με ανάτηξη με πολλαπλούς κύκλους εκβολής και αντίστοιχους χαρακτηρισμούς για κάθε κύκλο εκβολής προς εξέταση της χημικής του δομής, των θερμικών



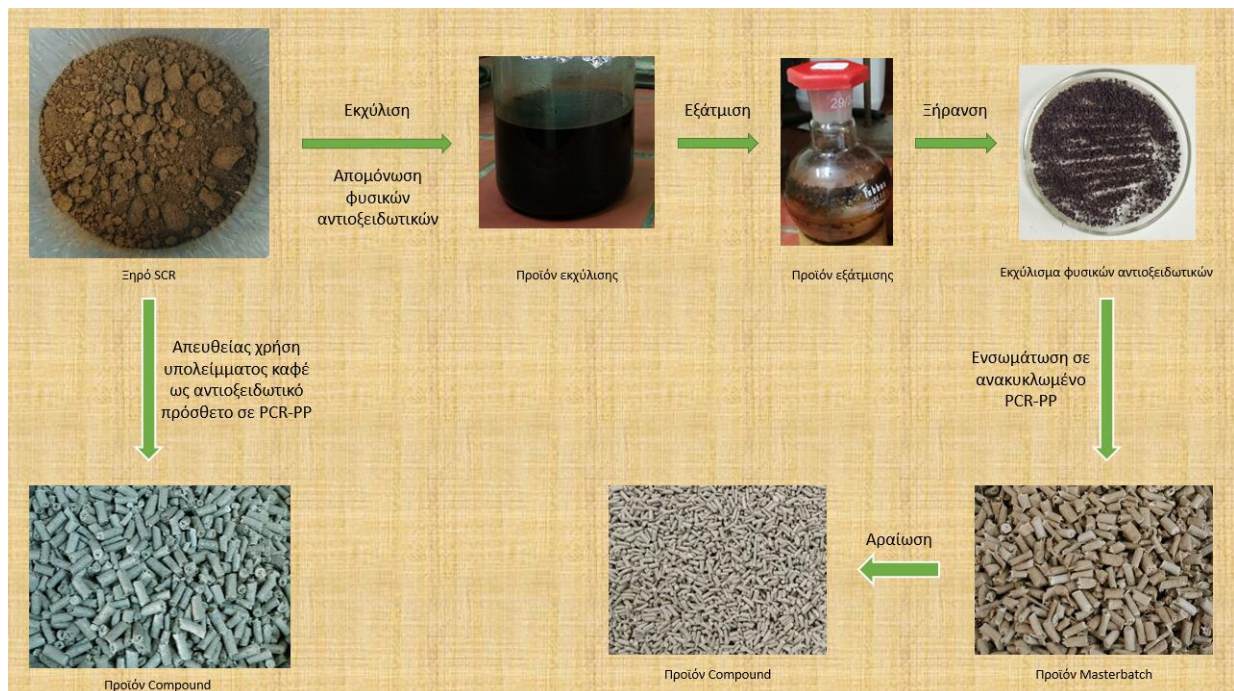
ιδιοτήτων και των δεικτών που καθορίζουν την οξειδωτική υποβάθμιση. Επίσης, εξετάζεται και η περίπτωση απευθείας χρήση υπολείμματος καφέ ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο, όπου πραγματοποιείται η ίδια πειραματική διαδικασία.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την απομόνωση του εκχυλίσματος των φυσικών αντιοξειδωτικών βρέθηκε πως το εκχύλισμα έχει υψηλή αντιοξειδωτική δράση αντίστοιχη του συνθετικού αντιοξειδωτικού, ενώ τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά προηγούμενης διπλωματικής, οπότε η μέθοδος απομόνωσης μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής και επαναλήψιμη. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η ενσωμάτωση των φυσικών αντιοξειδωτικών προσθέτων στο πολυμερές, τόσο με τη μορφή εκχυλίσματος όσο και ξηρού SCR. Στις περισσότερες θερμικές ιδιότητες, που μελετήθηκαν, οι θερμοκρασίες τήξης, κρυστάλλωσης και αποικοδόμησης ήταν κοντά σε αυτές του συνθετικού αντιοξειδωτικού, ενώ σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο η επίδραση ήταν θετική, με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες να είναι ελάχιστα αυξημένες. Η αντιοξειδωτική δράση παρατηρήθηκε, καταρχάς, στις τιμές των δεικτών οξειδωτικής υποβάθμισης OOT (Oxidative Onset Temperature) και OIT (Oxidative Induction Time), όπου και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές ήταν υψηλότερες σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Πιο συγκεκριμένα, για το OOT, δηλαδή για τη θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η οξειδωτική υποβάθμιση, στο compound με το εκχύλισμα βρέθηκε κατά 50 °C μεγαλύτερη, ενώ στο compound με το ξηρό SCR κατά 26 °C αυξημένη σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Από την άλλη, ο δείκτης OIT, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να ξεκινήσει η οξειδωτική υποβάθμιση, στο εκχύλισμα ήταν τριπλάσιος και στο ξηρό SCR διπλάσιος, σε σύγκριση με το PCR-PP, στοιχεία που υποδεικνύουν τη θετική συνεισφορά των αντιοξειδωτικών στην καθυστέρηση της οξειδωτικής υποβάθμισης του πολυμερούς.

Κατά την ανάτηξη των υλικών, στο μη σταθεροποιημένο PCR-PP, παρατηρήθηκε οξειδωτική υποβάθμιση μέσω θραύσης των αλυσίδων, η οποία οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR) κατά 4 g/10 min στον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής. Η σταθεροποίηση του PCR-PP με το εκχύλισμα κατά την ανάτηξη αποτυπώθηκε στην διατήρηση της τιμής MFR, περίπου στα 11.5 g/10 min μετά από πέντε κύκλους εκβολής, ενώ για το ξηρό SCR παρατηρήθηκε σταθεροποίηση

στους 3 πρώτους κύκλους στην τιμή 9 g/ 10 min. Παράλληλα, σε κάθε δείγμα που εξετάστηκε, διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει εμφάνιση καρβονυλικών ενώσεων, στοιχείο που υποδηλώνει την έναρξη οξειδωτικών αντιδράσεων. Ακόμη, η οξειδωτική υποβάθμιση φαίνεται πως επιβραδύνεται με την παρουσία του εκχυλίσματος των φυσικών αντιοξειδωτικών σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο υλικό, ενώ στο compound με το ξηρό SCR η επιβράδυνση αυτή είναι ακόμη πιο έντονη, καθώς οι αντίστοιχοι χρόνοι OIT είναι αρκετά υψηλότεροι. Αξίζει να αναφερθεί πως στις τιμές OOT και OIT παρουσιάζεται πτώση κατά τη διάρκεια των κύκλων, γεγονός που οφείλεται στην κατανάλωση των αντιοξειδωτικών. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί πως υπάρχει ικανοποιητική προστασία της πολυμερικής μήτρας από την οξειδωτική υποβάθμιση με χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών, ενώ η χρήση απευθείας υπολείμματος καφέ, χρήζει περαιτέρω διερεύνηση.

**Λέξεις κλειδιά:** Φυσικά αντιοξειδωτικά, υπολειμματική ύλη καφέ, κυκλική οικονομία, ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο, επανεπεξεργασία, ανάτηξη-ανασταθεροποίηση, οξειδωτική υποβάθμιση.



## Abstract

Nowadays, the research is focused on more-ecofriendly technologies for polymer recycling and the upgrading of its products, in order to be led in a new cycle of life. In these terms, belongs the replacement of synthetic antioxidants, that are used for polymer stabilizing, by natural ones, that aim the reduction of migration phenomena, which are observed, and have negative effects on humans and the environment.

The principles of circular economy are served better, when the natural antioxidants, that are used, come from residual sources, such as spent coffee residue (SCR). Therefore, despite the fact that many researches for isolation of antioxidants by natural sources are taken place, a small amount of them refers to residual sources. In this category belongs the present research work, in which natural antioxidants are isolated from spent coffee residue.

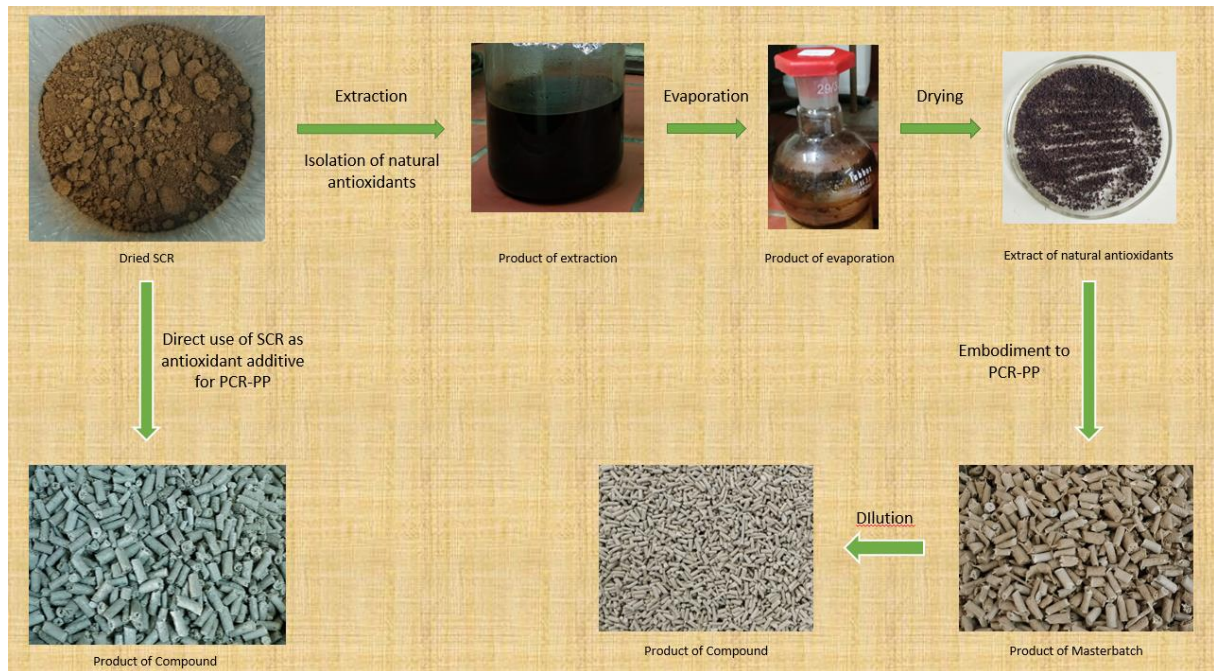
The extract of natural antioxidants, that is isolated, is characterized for its antioxidant capacity and for a general assessment of the chemical structures/compounds that offer it. Then, it is embodied to post-consumer recycled PP after use (PCR-PP), initially, at concentration of 4% wt (masterbatch) and, then, it is diluted at final concentration of 1% wt. (compound) and is examined if the antioxidant activity, that was determined in the previous step, is able to stabilize again the polymer. The embodiment via remelting is compared with a synthetic primary antioxidant additive (Irganox 1010), that is embodied in some concentrations into PCR-PP. Also, the study of oxidative degradation and stabilization is achieved by remelting with multiple cycles of extrusion and characterizations of each cycle of extrusion for examination of its chemical structure, thermal properties and the indices that determine the oxidative degradation. The case of direct use of SCR as antioxidant additive is examined, too, where the same experimental procedure takes place.

Specifically, for the isolation of the extract of natural antioxidants was found that the extract has high antioxidant activity, and the results was similar to the results of synthetic antioxidants and the previous diploma thesis, so the method of

isolation can be characterized as successful and repeatable. Then, the embodiment of natural antioxidant additives was studied, both as extract and as dried SCR. In most of the thermal properties, that were studied, the melt, crystallization and degradation temperatures were similar to the synthetic antioxidants ones, and in contrast to non-stabilized PCR-PP, the effect was positive, as the values were a little higher. The antioxidant activity, first of all, was observed on oxidative degradation values, OOT (Oxidative Onset Temperature) and OIT (Oxidative Induction Time), where the values for both cases were enough higher than the ones of non-stabilized PCR-PP. Particularly, for OOT, the temperature where the oxidative degradation begins, the index of the compound with the extract of natural antioxidants was 50 °C higher and the index for compound with dried SCR was 26 °C higher than the one of non-stabilized PCR-PP. On the other hand, the OIT, the time that is required in order to begin the oxidative degradation, for the extract was three times and for the dried SCR two times higher than the one of PCR-PP, so it is concluded that these antioxidant additives are able to delay the oxidative degradation.

During the remelting of the compounds, an oxidative degradation via chain scission was observed for non-stabilized PCR-PP, that led to an increase of 4 g/10 min on melt flow rate (MFR) at the fifth cycle of extrusion. The stabilization of PCR-PP was pronounced, mostly, in MFR, where for the extract the value was around 11.5 g/10 min after five cycles of extrusion, and for dried SCR, it was observed that the compound was stabilized only for the first three cycles, around the value 9 g/10 min. Moreover, on each sample, that was examined, there were not appeared carbonyl groups, that indicate the start of oxidative reactions. Also, the oxidative degradation seems to be slowed down by the presence of the extract of natural antioxidants in contrast to non-stabilized compound, while at the compound with dried SCR, this deceleration was more intense, because the OIT values were enough higher. It is remarkable the fact that the OOT and OIT have downward trend during the cycles of extrusion, due to the consumption of antioxidants. So, it can be considered that there is sufficient protection of polymeric matrix from oxidative degradation using natural antioxidants, while the direct use of SCR needs further investigation.

**Key words:** Natural antioxidants, spent coffee residue, circular economy, post-consumer recycled polypropylene, reprocessing, remelting-restabilization, oxidative degradation.



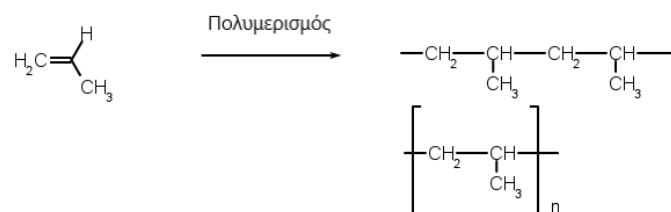


# Κεφάλαιο 1: Το πολυπροπυλένιο και η ανακύκλωση πολυμερικών υλικών

## 1.1 Πολυπροπυλένιο

### 1.1.1 Γενικά στοιχεία

Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα από τα πολυμερή, που ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και πιο ειδικά στις πολυολεφίνες. Ο κύριος τρόπος παραγωγής του είναι μέσω αλυσωτού πολυμερισμού του προπυλενίου, που είναι το μονομερές του, σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία οργανομεταλλικών καταλυτικών ενώσεων Ziegler-Natta (Εικόνα 1) [1].

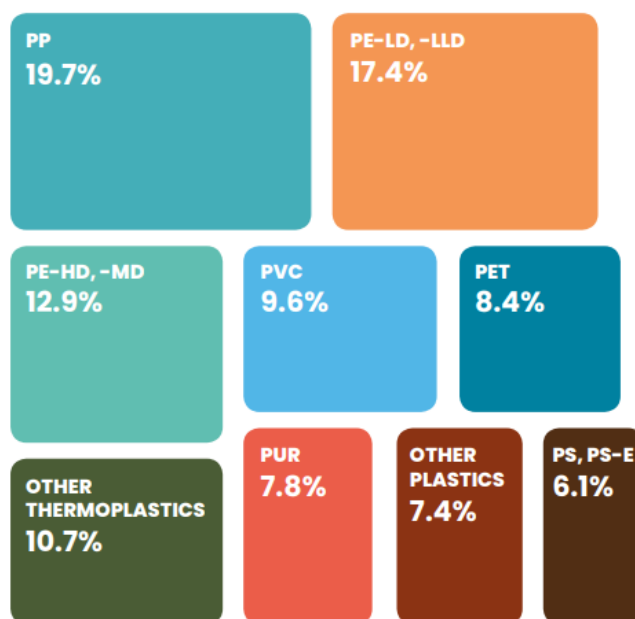


**Εικόνα 1: Αντίδραση πολυμερισμού προπενίου προς σχηματισμό πολυπροπυλενίου [2].**

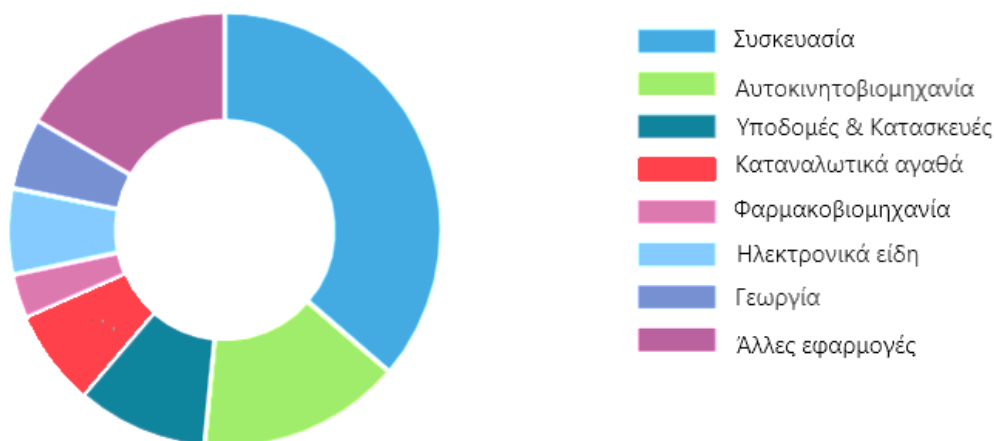
Σύμφωνα με στατιστικά δεδομένα, το πολυπροπυλένιο είναι το πολυμερές με τη μεγαλύτερη ζήτηση σε ευρωπαϊκό επίπεδο, καθώς σύμφωνα με στοιχεία για το έτος 2020 [3], αυτή ανέρχεται περίπου στο 20% της συνολικής ζήτησης πολυμερών (Εικόνα 2), ενώ για το ίδιο έτος, το 35% χρησιμοποιήθηκε ως υλικό συσκευασίας (Εικόνα 3) [4].

Γενικά, το πολυπροπυλένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ως εύκαμπτο φιλμ, για τη συσκευασία διάφορων προϊόντων όπως τα τρόφιμα, ο καπνός ή ακόμα και τα ενδύματα, αλλά κι ως δύσκαμπτα φύλλα για τη συσκευασία, την αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς και σε βιομηχανικά υλικά όπως οι σωλήνες προστασίας καλωδίων, καθώς η αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίσταση στη μεταφορά υγρασίας και το γεγονός ότι είναι εξαιρετικά ελαφρύ

του δίνουν πλεονέκτημα έναντι σε άλλα πολυμερή όπως είναι το πολυαιθυλένιο [1][5].



Εικόνα 2: Ζήτηση πλαστικών με βάση τον τύπο πολυμερούς για το έτος 2020.



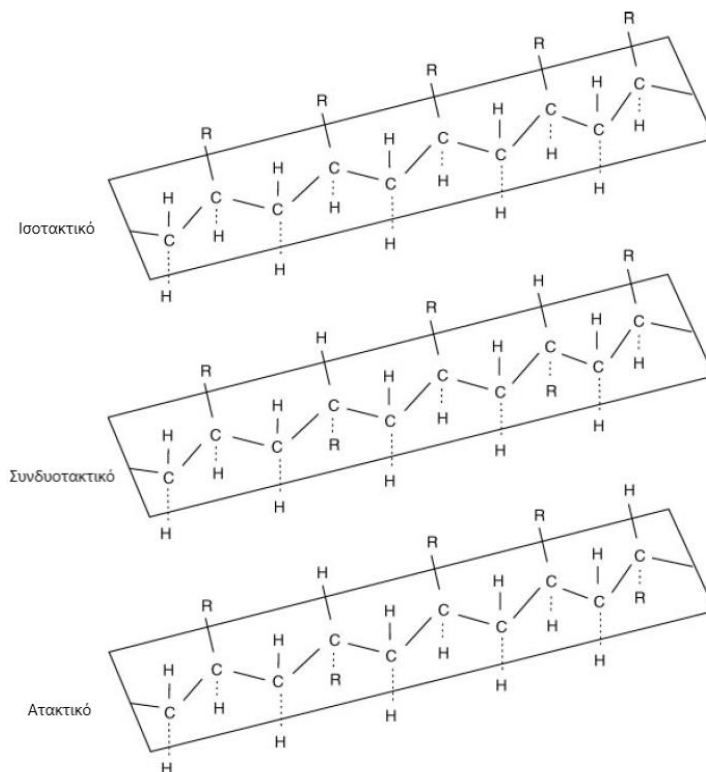
Εικόνα 3: Εφαρμογές πολυπροπυλενίου στην παγκόσμια αγορά για το 2020.

Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι, πλέον, οι απαιτήσεις στην αυτοκινητοβιομηχανία για ελαφρύτερα αυτοκίνητα, με αυξημένες μηχανικές αντοχές, όπως η κρούση και η κάμψη, σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο κόστος έχουν αυξήσει τη χρήση του πολυπροπυλενίου στον τομέα αυτό, καθώς είναι ένα υλικό που χαρακτηρίζεται από αυτά τα στοιχεία. Ακόμα, το πολυπροπυλένιο

μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία ηλεκτρονικού εξοπλισμού, κυρίως, λόγω της ηλεκτρικής μόνωσης που διαθέτει και είναι αρκετά καλή, αλλά και της διαύγειας που το χαρακτηρίζει. Επίσης, η αντοχή σε οξέα και, ευρέως, στα χημικά και στη διάβρωση, το καθιστά ως ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικές βιομηχανίες για την παραγωγή χειρουργικού και ιατρικού εξοπλισμού, καθώς με αυτόν τον τρόπο ο χρόνος ζωής των φαρμάκων μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω [1][5].

### 1.1.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες

Τα χαρακτηριστικά του πολυπροπυλενίου καθορίζονται ανάλογα με την τακτικότητά του, δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο οι υποκαταστάτες διευθετούνται στο επίπεδο που ορίζει η μακρομοριακή αλυσίδα. Αυτή η τακτικότητα επηρεάζεται από τον καταλυτικό σύστημα, που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή του πολυπροπυλενίου. Έτσι, μπορούν να παραχθούν τρία είδη πολυπροπυλενίου με βάση την τακτικότητα, το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP), το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο (syh-PP) και το ατακτικό πολυπροπυλένιο (a-PP) (Εικόνα 4).



**Εικόνα 4: Δομή στερεοκανονικότητας πολυμερών.**



Το **ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (Isotactic PP, i-PP)** είναι αυτό που συναντάται, κυρίως, εμπορικά και ονομάζεται έτσι, επειδή τα άτομα άνθρακα της αλυσίδας έχουν τους ίδιους υποκαταστάτες, στη συγκεκριμένη περίπτωση τις μεθυλο-ομάδες, προς την ίδια πλευρά του επιπέδου που ορίζουν. Αυτή η ιδιότητα του, το καθιστά ικανό να κρυσταλλώνεται εύκολα, οπότε και το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο χαρακτηρίζεται ως ημι-κρυσταλλικό στερεό, με αποτέλεσμα να έχει εξαιρετικές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, όπως η σχετική σκληρότητα, η χαμηλή πυκνότητα, η ανοχή στους διαλύτες και στη θέρμανση, με μια υψηλή θερμοκρασία τήξεως. Ως ημι-κρυσταλλικό πολυμερές, οι ιδιότητές του ενδέχεται να μεταβάλλονται ανάλογα με το ποσοστό της άμορφης και της κρυσταλλικής φάσης, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζεται, κυρίως, από τη διαδικασία με την οποία μορφοποιείται και τελικά, προκύπτει το τελικό προϊόν, το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας και τυχόν παρουσία άλλου πολυμερούς ή προσμίξεων [1][7].

Στο **συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο (Syndiotactic PP, syn-PP)** οι υποκαταστάτες της κύριας ανθρακικής αλυσίδας διευθετούνται εναλλάξ προς το επίπεδο που ορίζει. Αυτού του είδους πολυπροπυλένιο δεν έχει τόσο εμπορική απήχηση, καθώς είναι λιγότερο κρυσταλλικό σε σχέση με το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη σκληρότητα και άρα το πεδίο εφαρμογής να διαφέρει [7].

Στην περίπτωση του **ατακτικού πολυπροπυλενίου (Atactic PP, a-PP)**, οι μεθυλο-ομάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας. Συνήθως, παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής του ημι-κρυσταλλικού πολυπροπυλενίου, ενώ η χρήση του είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Το ατακτικό πολυπροπυλένιο είναι ένα μαλακό και κολλώδες υλικό το οποίο σε στερεή μορφή είναι άμορφο. Έχει υποβαθμισμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με το ισοτακτικό και το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο με αποτέλεσμα να επιλέγεται ως κόλλα ή στεγανωτικό υλικό σε κατασκευαστικές εφαρμογές [1][7].

Όπως προαναφέρθηκε, η κύρια μορφή του πολυπροπυλενίου, που συναντάται εμπορικά, είναι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, το οποίο λόγω της καθαρότητάς του, μπορεί να χαρακτηριστεί και ως ομοπολυμερές

(Homopolymer PP, HPP). Με βάση, λοιπόν, την καθαρότητα του πολυπροπυλενίου στην αγορά, μπορεί να εμφανιστούν και τα παρακάτω είδη πολυπροπυλενίου, το τυχαίο συμπολυμερές (Random Copolymer, RCP) και το συμπολυμερές υψηλής αντοχής σε κρούση (Impact Copolymer, ICP).

Το **τυχαίο συμπολυμερές (RCP)** είναι συμπολυμερές προπυλενίου με μικρή ποσότητα αιθυλενίου, της τάξεως του 7% και λιγότερο. Το συμπολυμερές διαθέτει υψηλότερη αντοχή κατά την κρούση, διαύγεια, χαμηλότερη θολότητα, μικρότερο σημείο τήξεως και αυξημένη ευκαμψία, όταν αυτή απαιτείται, συγκριτικά με το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθυλένιο, τόσο το πάχος των κρυσταλλιτών μειώνεται, για αυτό και το σημείο τήξεως είναι μικρότερο [7].

Το **συμπολυμερές υψηλής αντοχής στην κρούση (ICP)** είναι ένα μίγμα HPP και RCP με την τελική περιεκτικότητα σε αιθυλένιο να είναι 6 - 15% κ.β. Για να παραχθεί το συγκεκριμένο είδος πολυπροπυλενίου, θα πρέπει το RCP που θα χρησιμοποιηθεί να περιέχει σε υψηλό ποσοστό το αιθυλένιο (45 - 65%), με το ποσοστό αυτό να χαρακτηρίζει το RCP ως καουτσούκ. Γενικά, αυτό το ποσοστό μεταβάλλεται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται, ενώ όσο αυξάνεται το καουτσούκ τόσο αυξάνεται και η αντοχή στην κρούση, με ένα τίμημα ως προς την σκληρότητα, καθώς με αυτόν τον τρόπο το τελικό προϊόν γίνεται πιο ελαστικό. Η κύρια αγορά του συγκεκριμένου πολυμερούς είναι σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στην κρούση σε χαμηλές θερμοκρασίες [7].

Κάποιες φυσικές ιδιότητες του ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP) παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) [6][7].

**Πίνακας 1: Φυσικές ιδιότητες ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (HPP).**

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	0.90 – 0.91
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (°C)	-5
Σημείο τήξης (°C)	160
Σκληρότητα (d)	70 – 83
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	35 – 40
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	1200 – 2000
Διηλεκτρική σταθερά	2.3

### 1.1.3 Οξείδωση πολυπροπυλενίου

Αρκετά πολυμερή είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στην υποβάθμισή τους, όταν αυτά εκτίθενται σε συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος (Πίνακας 2). Αυτή η υποβάθμιση μπορεί να οφείλεται σε διαφορές στη χημική δομή ή σε παρουσία ακαθαρσιών, που υποκινούν την έναρξη αυτής της υποβάθμισης. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι ξένα υλικά, που ενδέχεται να περιέχονται, υπολείμματα καταλυτών κατά τον πολυμερισμό ή ακόμα και κάποιοι υποκαταστάτες στην πολυμερική αλυσίδα [8].

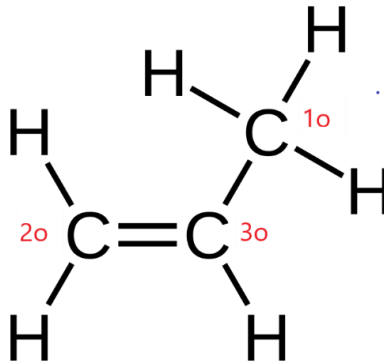
**Πίνακας 2: Επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών σε διάφορα πολυμερή.**

	Περιβαλλοντικός παράγοντας				
	Φωτο-οξείδωση	Θερμική οξείδωση	Προσβολή από όζον	Καύση	Υγρασία
<b>Πολυπροπυλένιο</b>	Χαμηλή	Χαμηλή	Εξαιρετική	Χαμηλή	Εξαιρετική
<b>Πολυαιθυλένιο</b>	Χαμηλή	Μέτρια	Εξαιρετική	Χαμηλή	Εξαιρετική

Ο βαθμός, στον οποίο το πολυμερές υποβαθμίζεται, εξαρτάται από τη δύναμη των χημικών δεσμών στη δομή του, καθώς η παρουσία τυχαίων διακλαδώσεων ή ευαίσθητων υποκαταστατών είναι σημεία από τα οποία μπορεί να ξεκινήσει η υποβάθμιση. Συνήθως, αύξηση της παρουσίας διακλαδώσεων στην πολυμερική αλυσίδα, μειώνει την ισχύ των δεσμών και συνεπώς, τη θερμική σταθερότητα του μορίου. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα, όσον αφορά τη χημική δομή, είναι η ευκολία με την οποία αποσπάται το υδρογόνο από την αλυσίδα, το οποίο είναι και το ελέγχον στάδιο κατά την οξείδωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ένας πρωτοταγής άνθρακας έχει την μεγαλύτερη ενέργεια, που απαιτείται, για να απομακρυνθεί το υδρογόνο (421 kJ/mol), ένας τριτοταγής την μικρότερη (400 kJ/mol) και ένας δευτεροταγής μια ενδιάμεση τιμή (410 kJ/mol). Αποτέλεσμα αυτού είναι η παρουσία τριτοταγούς άνθρακα να καθιστά ευκολότερη την έναρξη της υποβάθμισης [8][9].

Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, το πολυμερές είναι ευαίσθητο στην οξείδωση και συγκεκριμένα στην αυτό-οξείδωση, η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στη επαναλαμβανόμενη δομική του μονάδα, καθώς περιέχει τόσο

διακλάδωση, όσο και τριτοταγή άνθρακα (Εικόνα 5).



Εικόνα 5: Ταξινόμηση ανθράκων στο μόριο του προπενίου.

Το πολυπροπυλένιο, μέσω διεργασιών επεξεργασίας και μορφοποίησης αλλά και κατά τον κύκλο ζωής του, καταπονείται θερμικά σε μεγάλο βαθμό, αφού κατά τη θέρμανση προσδίδεται η απαιτούμενη ενέργεια ώστε να γίνει σχάση του δεσμού ανάμεσα στο υδρογόνο και τον άνθρακα. Η σχάση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μηχανισμούς

1. **Σχάση** (θραύση, ψαλίδισμα) της πολυμερικής αλυσίδας (chain scission)
2. **Ανάπτυξη διακλαδώσεων ή διασταυρώσεων** μεταξύ των μακρομορίων (chain branching, crosslinking)

Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, η υποβάθμιση ξεκινά με σχάση της πολυμερικής αλυσίδας και τη δημιουργία ελεύθερων ριζών [11].

Η θερμική οξειδωση των πολυμερών [12] ξεκινά με τις αντιδράσεις έναρξης (αντίδραση 1), με τις οποίες παράγονται οι ελεύθερες ρίζες.



Στη συνέχεια, οι ελεύθερες αλκυλικές ρίζες ( $R^*$ ) αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζοντας υπεροξειδικές ελεύθερες ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση (αντίδραση 2):



Κατόπιν, οι υπεροξειδικές ελεύθερες ρίζες ( $ROO^*$ ) αποσπών ένα υδρογόνο από την πολυμερική αλυσίδα παράγοντας υδροϋπεροξειδία και μια νέα αλκυλική ρίζα (αντίδραση 3).



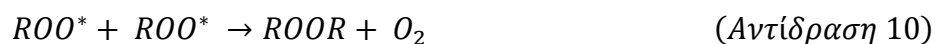
Τα υδροϋπεροξειδία ( $ROOH$ ) που σχηματίζονται, διασπώνται μέσω ενέργειας (υψηλές θερμοκρασίες, ακτινοβολία) και μεταλλικών ενώσεων ( $M^{n+}$ ) σε αλκοξειδικές ( $RO^*$ ) και υδροξειδικές ( $OH^*$ ) ρίζες (αντιδράσεις 4 & 5).



Οι ρίζες που παράγονται από τα υδροϋπεροξειδία, αποσπών με τη σειρά τους ένα άτομο υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα, δημιουργώντας νέες ρίζες ( $R^*$ ) και προϊόντα οξείδωσης (π.χ. κετόνες), ξεκινώντας, έτσι, έναν νέο κύκλο οξείδωσης (αντιδράσεις 6 & 7).



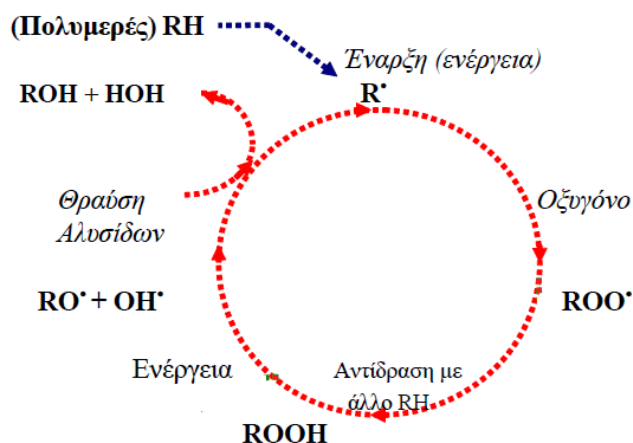
Τελικά, η απενεργοποίηση των ριζών (στάδιο τερματισμού) πραγματοποιείται με ανασυνδυασμό των ελευθέρων ριζών (αντίδραση 8, 9 & 10).



Συνοπτικά, ο κύκλος της αυτο-οξείδωσης των πολυμερών παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 1).

Το φαινόμενο της οξείδωσης, αρχικά, επιδρά στο μέγεθος των αλυσίδων του πολυμερούς, καθώς, λόγω της σχάσης που πραγματοποιείται, το μοριακό τους βάρος μειώνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο δείκτης ροής τήγματος, ενώ σε τελικό στάδιο μπορεί να υποβαθμίσει εντελώς το πολυμερές. Εκτός από το μέγεθος των αλυσίδων, μπορεί να μεταβληθεί εξίσου η κρυσταλλικότητα και η οπτική του διαφάνεια, ενώ και οι μηχανικές του ιδιότητες μπορεί να

υποβαθμιστούν. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η χρήση προσθέτων, τα οποία μπορούν να εμποδίσουν με το δικό τους τρόπο, αυτόν τον κύκλο και κατά συνέπεια, να αυξήσουν το χρόνο ζωής των πολυμερών [11].



Σχήμα 1: Κύκλος αυτό-οξειδωσης πολυμερών.

## 1.2 Ανακύκλωση πολυμερικών υλικών

### 1.2.1 Το πρόβλημα

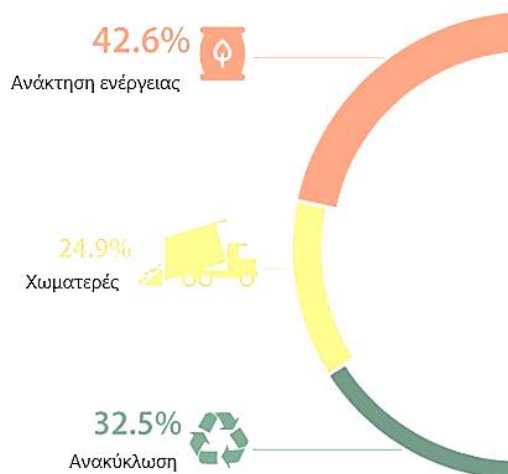
Στην εποχή μας, η χρήση των πλαστικών αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας, μιας κι αυτά χρησιμοποιούνται ως συστατικά συσκευασίας κατά κύριο λόγο, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε κτίρια και κατασκευές αλλά και σε μικρότερο βαθμό στην κλωστοϋφαντουργία (Εικόνα 6) [13].

Αυτό δημιουργεί ένα τεράστιο οικολογικό πρόβλημα, καθώς μεγάλο ποσοστό των πλαστικών, μετά τον κύκλο ζωής τους, καταλήγει σε υγειονομικούς χώρους ταφής ή και χειρότερα, απορρίπτεται ανεξέλεγκτα σε θάλασσες. Χαρακτηριστικό είναι πως από τους 275 εκ. τόνους πλαστικών αποβλήτων οι 8 εκ. τόνοι καταλήγουν στους ωκεανούς σε ετήσια βάση [14], ενώ σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης, το 43% των πλαστικών αποβλήτων χρησιμοποιείται στην παραγωγή ενέργειας και το 25% αποβάλλεται σε χώρους υγειονομικής ταφής (Εικόνα 7) [13].



**Εικόνα 6: Εφαρμογές πλαστικών στην παγκόσμια αγορά.**

### ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



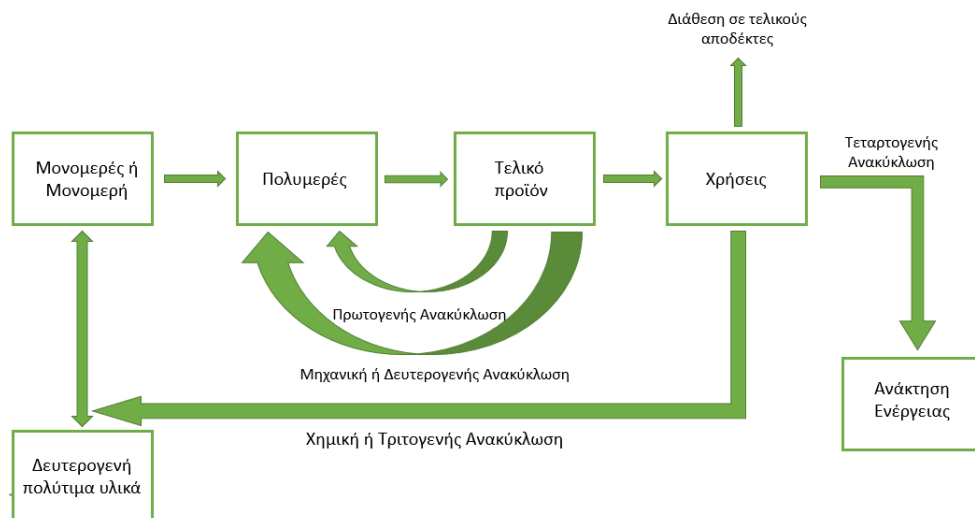
**Εικόνα 7: Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση.**

Οι δύο αυτές επιλογές, ωστόσο, δεν αποτελούν λύση στο πρόβλημα διαχείρισης των συγκεκριμένων αποβλήτων, καθώς, από τη μία, η καύση των πλαστικών προς ενεργειακή εκμετάλλευση ενέχει κινδύνους τοξικότητας για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ενώ από την άλλη, η ασύστολη απόρριψή τους στο περιβάλλον επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την χλωρίδα και την πανίδα και κατ' επέκταση, τον ίδιο τον άνθρωπο. Πιο συγκεκριμένα, τα πλαστικά, που είναι

έτοιμα προς χρήση, εμπεριέχουν διάφορα πρόσθετα, ώστε να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, οπότε κατά την καύση μπορούν να σχηματιστούν και να ελευθερωθούν κάποιες τοξικές ουσίες, οι οποίες εντείνουν σε μεγάλο βαθμό την ατμοσφαιρική ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Είναι επιτακτική η ανάγκη, λοιπόν, για έναν εναλλακτικό τρόπο διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων, ο οποίος θα είναι πιο φιλικός, τόσο για το περιβάλλον, όσο και για το άνθρωπο. Σε αυτό το πλαίσιο εντάσσεται η ανακύκλωση, η οποία μπορεί να περιορίσει σε σημαντικό βαθμό τις αρνητικές επιπτώσεις των προηγούμενων τεχνικών, καθώς με το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας που αντιπροσωπεύει, η επανεπεξεργασία των αποβλήτων και η δημιουργία ενός νέου κύκλου ζωής μειώνει σημαντικά αυτού του είδους την ρύπανση. Αξίζει να αναφερθεί πως η ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων εφαρμόζεται σε ένα ποσοστό 20% παγκοσμίως [14] και 33% σε ευρωπαϊκό επίπεδο [13], με τις τεχνικές που εφαρμόζονται να είναι αρκετές, εκπέμποντας, έτσι, ένα ελπιδοφόρο μήνυμα για το μέλλον.

### 1.2.2 Μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών αποβλήτων

Η ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων διακρίνεται σε δύο εναλλακτικές στρατηγικές, οι οποίες αμφότερες εφαρμόζονται, ευρέως, σε παγκόσμια κλίμακα. Από τη μία, διακρίνεται η Μηχανική ανακύκλωση και από την άλλη, η Χημική ανακύκλωση, με τις δύο προσεγγίσεις να αναλύονται στη συνέχεια (Σχήμα 2) [1].



Σχήμα 2: Τεχνολογίες διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων.



### 1.2.2.1 Μηχανική ανακύκλωση

Η μηχανική ανακύκλωση έχει ως βασική φιλοσοφία, την επανεπεξεργασία των αποβλήτων με φυσικές μεθόδους, με στόχο τη δημιουργία ενός νέου κύκλου ζωής στο προϊόν ή, όταν αυτό δεν είναι εφικτό, την παραγωγή ενός νέου χημικού προϊόντος, το οποίο θα είναι χρήσιμο σε κάποια άλλη διεργασία. Η μηχανική ανακύκλωση περιλαμβάνει την πρωτογενή και δευτερογενή ανακύκλωση με τη διαφορά ανάμεσά τους να είναι ο τύπος πλαστικών που καλούνται να διαχειριστούν. Τα βασικά στάδια της μηχανικής ανακύκλωσης είναι τα ακόλουθα [1][11]:

1. Μείωση μεγέθους με χρήση κοκκοποιητών, θρυμματιστών και λουριδοποιητών.
2. Διαχωρισμός πολυμερών από τις προσμίξεις και περαιτέρω διαχωρισμός σε κατηγορίες.
3. Ξήρανση.
4. Κατεργασία – μορφοποίηση.

Η **πρωτογενής μέθοδος ανακύκλωσης** εφαρμόζεται, κυρίως, σε πλαστικά απόβλητα από διαδικασίες βιομηχανικής επεξεργασίας και παραγωγής τελικών προϊόντων. Αυτά τα απορρίμματα, γνωστά ως υπολείμματα παραγωγής (production scrap), προέρχονται από τις διεργασίες της έγχυσης και της θερμομόρφωσης, ενώ μπορεί να προέλθουν και κατά την έναρξη ή τον τερματισμό των μηχανημάτων της εκβολής. Η φιλοσοφία πίσω από αυτού του είδους ανακύκλωση είναι η ανάμιξη του υπολείμματος σε ένα ποσοστό της τάξεως του 20-25% κ.β. με το παρθένο υλικό ή η επανεπεξεργασία του και η χρήση του σε δευτερεύουσες εφαρμογές. Βασικός στόχος, στην τελευταία περίπτωση, είναι το προϊόν μετά την επανεπεξεργασία να έχει τις ίδιες ή σχεδόν ίδιες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με το παρθένο υλικό.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως η σύσταση και τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά είναι γνωστά εξ αρχής, ενώ το γεγονός ότι έχουν παραχθεί για μια εφαρμογή, τους δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ξανά για την ίδια εφαρμογή, καθώς περιέχουν, ήδη, τα πρόσθετα που απαιτούνται, ενώ διαθέτουν και αρκετές από τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Έτσι, αποτελεί μια οικονομική και εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδο, η οποία έχει και

χαμηλό αντίκτυπο στο περιβάλλον, μιας και οι ενεργειακές απαιτήσεις για μια τέτοια διαδικασία είναι χαμηλές.

Από την άλλη, το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι πως κατά τον πρώτο κύκλο ζωής τους τα πλαστικά υφίστανται διάφορες χημικές αντιδράσεις, που υποβαθμίζουν τις τελικές ιδιότητές τους, όπως η οξειδωτική υποβάθμιση των πολυολεφινών από τις υψηλές θερμοκρασίες ή την υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτή η υποβάθμιση επηρεάζει σημαντικά το μοριακό βάρος και την αντοχή των πλαστικών, ενώ παράγονται και ενώσεις, οι οποίες επιταχύνουν την οξείδωση των νέων προϊόντων. Επίσης, αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε καθαρά πλαστικά απορρίμματα μόνο και όχι στα μίγματα τους, τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των πλαστικών αποβλήτων [1][11][15][16][17].

Η **δευτερογενής μέθοδος ανακύκλωσης** αφορά, κυρίως, πλαστικά που απορρίπτονται μεμονωμένα ή ως μίγμα στο ρεύμα στερεών αποβλήτων, μετά τον πρώτο κύκλο ζωής τους. Σε αυτήν την κατηγορία αποβλήτων ανήκουν τα πλαστικά, που απορρίπτονται μετά τη χρήση τους από καθορισμένες και διακριτές εφαρμογές, αλλά και μίγματα πλαστικών, των οποίων η σύσταση είναι άγνωστη.

Στην πρώτη περίπτωση, η ανακύκλωση είναι πιο εύκολη, καθώς το στάδιο του διαχωρισμού, που είναι και το πιο επίπονο, παραλείπεται, ενώ είναι και η μοναδική κατηγορία ανακύκλωσης που λειτουργεί στα πλαίσια του κλειστού κύκλου (closed-loop recycling), καθώς απώτερος στόχος είναι η χρήση των πλαστικών αποβλήτων στις εφαρμογές από τις οποίες προέκυψαν.

Στη δεύτερη κατηγορία, παρουσιάζονται, κατά κύριο λόγο, τα πλαστικά που προέρχονται από οικιακά απορρίμματα, με τη μέθοδο διαχείρισης να είναι πιο πολύπλοκη σε σχέση με αυτή της πρώτης κατηγορίας. Αρχικά, τα πλαστικά απορρίμματα συλλέγονται και διαχωρίζονται από εναλλακτικά υλικά. Κατόπιν, καθαρίζονται και κατηγοριοποιούνται και στη συνέχεια, ανάλογα την κατηγορία στην οποία ανήκουν, επεξεργάζονται με την αντίστοιχη τεχνική, ώστε να προκύψουν τελικά προϊόντα, έτοιμα για μια νέα εφαρμογή. Σε αυτήν την κατηγορία υπάρχουν δύο προσεγγίσεις αξιοποίησης του μίγματος αποβλήτων, όπου στην πρώτη το μίγμα των αποβλήτων διαχωρίζεται στην αρχή σε κατηγορίες, αφού πρώτα απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις, ενώ στη

δεύτερη, η μηχανική ανακύκλωση εφαρμόζεται σε μίγμα, κατόπιν απομάκρυνσης των προσμίξεων και καθορισμού της ακριβούς σύστασης του μίγματος. Η επιλογή της προσέγγισης που θα ακολουθηθεί, καθορίζεται από την αγορά στην οποία θα διατεθούν τα ανακυκλωμένα, νέα υλικά και την εφαρμογή και κατά συνέπεια, τις ιδιότητες που θα πρέπει να διαθέτει το τελικό προϊόν. Σε καμία περίπτωση δε θα πρέπει να παραλείπεται πως σημαντική επιρροή έχει η σύσταση και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μίγματος. Οι προβληματισμοί που υπάρχουν σε αυτήν την προσέγγιση είναι η παρουσία ανόργανων ή οργανικών προσμίξεων και ακαθαρσιών, τα οποία υποβαθμίζουν σε μεγάλο ποσοστό το μίγμα, αλλά και οι διάφοροι τύποι πλαστικών που ο καθένας έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά, περιορίζοντας έτσι την αγορά στην οποία εφαρμόζεται [1][11][15][16][17].

Οι κυριότεροι μέθοδοι διαχωρισμού των πλαστικών αποβλήτων είναι οι εξής:

1. Χειρωνακτικός διαχωρισμός
2. Διαχωρισμός με βάση τη διαφορά πυκνότητας
3. Διαχωρισμός με αέρα
4. Διαχωρισμός με φυγοκέντριση σε υδροκυκλώνες
5. Διαχωρισμός με επίπλευση-καταβύθιση, με χρήση υγρών διαφορετικών πυκνοτήτων ή αερίων σε υπερκρίσιμες συνθήκες
6. Διαχωρισμός με επίπλευση με χρήση αφριστικού
7. Διαχωρισμός με εκλεκτική διάλυση των πολυμερών σε διάφορους διαλύτες και ανάκτηση προσθέτοντας μη διαλύτη ή με απότομη ψύξη
8. Οπτικός διαχωρισμός
9. Διαχωρισμός με φασματοσκοπικές μεθόδους
10. Διαχωρισμός με χρήση φθορισμομετρίας ακτινών-Χ
11. Διαχωρισμός με ηλεκτροστατικές μεθόδους

#### *1.2.2.2 Χημική ανακύκλωση (Τριτογενής μέθοδος ανακύκλωσης)*

Σκοπός της χημικής ανακύκλωσης είναι η χημική ή η θερμο-χημική διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων των πολυμερών και η παραλαβή των μονομερών του ή άλλων προϊόντων που μπορούν να αξιοποιηθούν, κυρίως στην παραγωγή ενέργειας. Η τεχνική αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία σε πολυμερή όπως ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας), τα πολυαμίδια και οι πολυουρεθάνες,

καθώς μπορούν να παραχθούν τα μονομερή τους σε υψηλή καθαρότητα. Από την άλλη, για τις πολυολεφίνες (π.χ. PP) η διαδικασία είναι αρκετά πιο περίπλοκη, αφού η τυχαία σχάση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα λειτουργεί αποτρεπτικά. Σε αυτήν την περίπτωση εφαρμόζεται θερμο-χημική διάσπαση, κατά την οποία παράγονται υγρά με σύσταση ανάλογη των υγρών καυσίμων. Αν και το βασικό πλεονέκτημα τους μεθόδου είναι πως τα προϊόντα που παραλαμβάνονται δεν υποβαθμίζονται σε σχέση με τα αρχικά, εντούτοις, οι μεγάλες ποσότητες πλαστικών αποβλήτων που απαιτούνται και η προστιθέμενη αξία των πλαστικών που χάνεται στη διαδικασία του αποπολυμερισμού και αγγίζει το 50% τους συνολικής τους αξίας, είναι στοιχεία που προβληματίζουν σε αυτή την τεχνική ανακύκλωσης [1][11][15][16][17].

Οι βασικές μέθοδοι τριτογενούς ανακύκλωσης είναι οι παρακάτω [1]:

1. **Αεριοποίηση** (Gasification): Παραλαβή αερίου σύνθεσης ( $H_2$ ,  $CO$ ) μέσω υψηλών θερμοκρασιών ( $1300\text{ }^\circ C$ ) και παρουσία οξυγόνου.
2. **Πυρόλυση** (Pyrolysis): Παραλαβήέλαιων και αερίων σε υψηλή θερμοκρασία ( $500-800\text{ }^\circ C$ ) και απουσία οξυγόνου.
3. **Υδρογόνωση** (Hydrogenation): Χρήση υδρογόνου σε υψηλή πίεση ( $100\text{ atm}$ ).
4. **Υδρόλυση** (Hydrolysis): Πλήρης αποπολυμερισμός πολυμερών παρουσία ατμών.
5. **Αποπολυμερισμός ή Αποικοδόμηση** (Depolymerization or Degradation): Διάσπαση μοριακών αλυσίδων σε μικρότερες και η χρήση των τελευταίων στη δημιουργία παρθένων υλικών.
6. **Γλυκόλυση** (Glycolysis): Μερικώς αποπολυμερισμός παρουσία γλυκολών.
7. **Διύλιση** (Refinery recycling): Παραλαβή προϊόντων χαμηλού μοριακού βάρους ανάλογα αυτών των μονάδων διύλισης πετρελαίου. Κυρίως σε μονάδες διύλισης.
8. **Ηλεκτροκινητική Αναγέννηση** (Electrokinetic Recovery): Παραγωγή βιομηχανικών αερίων με χρήση ηλεκτρικού τόξου.
9. **Καταλυτική διάσπαση** (Cracking): Παραγωγή ελαφρών οργανικών ενώσεων παρουσία καταλυτών.
10. **Μεθανόλυση** (Methanolysis): Παραλαβή συγκεκριμένου τύπου χημικών παρουσία μεθανόλης.

Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων τριτογενούς ανακύκλωσης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3) [1].

**Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά μεθόδων τριτογενούς ανακύκλωσης.**

<b>Διεργασία</b>	<b>Κύρια προϊόντα</b>	<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Πυρόλυση	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Νάφθα</li> <li>• Υγροί και κηρώδεις υδρογονάνθρακες</li> <li>• Αέρια</li> <li>• Υγρό μονομερές</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση</li> <li>• Διαχείριση διάφορων τύπων πολυμερών</li> <li>• Δεν απαιτείται κάποιο αντιδραστήριο</li> <li>• Όχι υψηλές πιέσεις</li> <li>• Όλες οι ρυπαντές συγκεντρώνονται σε ένα στερεό προϊόν και δε διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Η περιεκτικότητα σε υγρασία θα πρέπει να είναι μικρή</li> <li>• Πιθανή συσσωμάτωση οδηγεί σε φραγή σωληνώσεων και βανών</li> <li>• Προβλήματα επικαθήσεων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα</li> <li>• Δε συνίσταται για όλα τα πολυμερή (π.χ. PET) λόγω εισαγωγής οξυγόνου στο σύστημα</li> </ul>
Αεριοποίηση	Αέριο σύνθεσης (CO + H <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δε δημιουργούνται διοξίνες κι άλλες πιθανόν τοξικές οργανικές ενώσεις</li> <li>• Με μικρές τροποποιήσεις μπορεί να εφαρμοστεί σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Καθαρισμός του παραγόμενου αερίου σύνθεσης</li> <li>• Μεγάλο κόστος</li> </ul>
Υδρογόνωση	Προϊόντα διυλιστηρίου πετρελαίου υψηλής αξίας (π.χ. Diesel, Βενζίνη)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μετατροπή πολυμερών σε πολύτιμα προϊόντα</li> <li>• Παραγωγή δευτερογενών προϊόντων υψηλής αξίας</li> <li>• Δεν παράγονται τοξικά παραπροϊόντα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μεγάλο κόστος</li> <li>• Για να είναι οικονομική θα πρέπει να εγκατασταθεί κοντά σε κάποιο διυλιστήριο</li> </ul>

### 1.2.2.3 Ανάκτηση ενέργειας

Μια ακόμη μέθοδος μείωσης των πλαστικών αποβλήτων είναι η ανάκτηση ενέργειας, μέσω της καύσης. Γενικά, τα πολυμερή έχουν υψηλή ενεργειακή αξία, αντίστοιχη αυτή του λιγνίτη και του πετρελαίου θέρμανσης, με αποτέλεσμα πολλές χώρες της Ευρώπης, όπως η Ελβετία, η Δανία και η Σουηδία να επιλέγουν αυτήν την τεχνολογία για τη διαχείριση μεγάλου ποσοστού πλαστικών αποβλήτων. Μάλιστα, εκτιμάται πως ένας τόνος πλαστικών απορριμμάτων

μπορεί να εξοικονομήσει σχεδόν 250 λίτρα υγρών καυσίμων.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η ανάκτηση μεγάλου ποσού ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση έως και 90% της μάζας των πλαστικών αποβλήτων. Παράλληλα, η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα είδη πολυμερών, είτε περιέχουν προσμίξεις είτε όχι, αποφεύγοντας έτσι τις διαδικασίες διαχωρισμού. Ακόμα, πολλές χώρες έχουν υιοθετήσει την καύση των αποβλήτων έναντι της ταφής τους, καθώς το μέγεθος των εγκαταστάσεων μπορεί να είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με τους χώρους υγειονομικής ταφής, αλλά και οι ίδιες οι μονάδες μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά και σε μικρότερη κλίμακα.

Από την άλλη βέβαια, δε θα πρέπει να παραληφθεί το γεγονός πως κατά την καύση μπορούν να παραχθούν επικίνδυνες τοξικές ενώσεις ως παραπροϊόντα, όπως για παράδειγμα διοξίνες και HCl από την καύση PVC ή NO<sub>x</sub> από την καύση του νάιλον, τα οποία εντείνουν το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης, ενώ και η τέφρα που παράγεται χρειάζεται ειδική επεξεργασία. Σε αυτό το πλαίσιο, οι μέθοδοι αντιρρύπανσης, που πρέπει να εφαρμοστούν, έχουν υψηλό κόστος, με αποτέλεσμα, το κόστος όλης της εγκατάστασης να αυξάνεται ακόμη παραπάνω. Επίσης, η ενέργεια που ανακτάται από την καύση είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια που καταναλώνεται κατά την παραγωγή του πλαστικού, ενώ και κατά τη διαδικασία της καύσης απαιτείται επιπλέον ενέργεια για την ομαλή και σταθερή προμήθεια της εγκατάστασης με ηλεκτρισμό και θερμότητα [1][11][15][16][17].

### **1.3 Ανασταθεροποίηση πολυμερικών υλικών κατά τη μηχανική ανακύκλωση**

Όπως προαναφέρθηκε, τα φαινόμενα υποβάθμισης των πολυμερών είναι αρκετά σοβαρά για τα ίδια τα πολυμερή και είναι αυτά που καθορίζουν το χρόνο ζωής τους. Ένα σημαντικό όπλο στην αντιμετώπιση αυτών των φαινομένων είναι η χρήση ουσιών σε μικρές ποσότητες, οι οποίες επιβραδύνουν την υποβάθμιση ανάλογα την εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Ωστόσο, στην

περίπτωση της μηχανικής ανακύκλωσης, όπου τα πλαστικά μετά τον πρώτο κύκλο ζωής τους επανεπεξεργάζονται και οδηγούνται σε ένα δεύτερο κύκλο ζωής, τα πρόσθετα αυτά έχουν καταναλωθεί σε μεγάλο ποσοστό, με αποτέλεσμα το πλαστικό, κατά το δεύτερο κύκλο, να μην μπορεί να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής και να υποβαθμίζεται γρηγορότερα από τον αναμενόμενο χρόνο. Σε αυτήν την περίπτωση, χρειάζεται μια εκ νέου σταθεροποίηση, οπότε και το υλικό αναφέρεται πως υποβάλλεται στη διαδικασία της ανασταθεροποίησης [11][18].

Επομένως, με τον όρο «ανασταθεροποίηση» εννοείται η εκ νέου σταθεροποίηση του πλαστικού με χρήση προσθέτων, με στόχο την προστασία και την αναβάθμισή τους, για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αντίστοιχες των παρθένων υλικών. Αν και οι έννοιες της σταθεροποίησης και της ανασταθεροποίησης έχουν τον ίδιο σκοπό, δηλαδή να προστατέψουν το πλαστικό κατά την επεξεργασία του και τη διάρκεια της ζωής του, στην ανασταθεροποίηση η επιλογή και η ποσότητα του σταθεροποιητή εξαρτάται κι από άλλους παράγοντες, όπως είναι η προϊστορία του πλαστικού αποβλήτου, το ποσοστό υποβάθμισής, η ποσότητα σταθεροποιητή από τον προηγούμενο κύκλο ζωής, η συνεργασία των εναπομεινάντων σταθεροποιητών με τους νέους, η παρουσία προσμίξεων, καθώς και η εφαρμογή για την οποία προορίζεται το νέο πλαστικό. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως, κατά τη μηχανική ανακύκλωση, η σύσταση των αποβλήτων δεν είναι σταθερή, με αποτέλεσμα η διαδικασία ανασταθεροποίησης να προσαρμόζεται αναλόγως. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η ανασταθεροποίηση είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία, η οποία, όμως, είναι και απαραίτητη. Οι διαφορές μεταξύ της σταθεροποίησης και της ανασταθεροποίησης, καθώς και η πολυπλοκότητα της ανασταθεροποίησης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4) [11][18].

**Πίνακας 4: Στόχος και απαιτήσεις σταθεροποίησης για παρθένα και ανακυκλωμένα πλαστικά.**

	<b>Παρθένα Πλαστικά</b>	<b>Πλαστικά προς ανακύκλωση</b>	
<b>Προγενέστερη φθορά</b>	Καμία	Ασθενής	Έντονη

Στόχος σταθεροποίησης	Διατήρηση ιδιοτήτων	Διατήρηση ιδιοτήτων	Αναβάθμιση ιδιοτήτων
<b>Απαιτήσεις σταθεροποίησης</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Προστασία από θέρμο-/φωτο-οξείδωση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Προστασία από θέρμο-/φωτο-οξείδωση</li> <li>• Περιορισμός επίδρασης προηγούμενης φθοράς</li> <li>• Περιορισμός αρνητικής επίδρασης προσμίξεων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Προστασία από θέρμο-/φωτο-οξείδωση</li> <li>• Περιορισμός επίδρασης προηγούμενης φθοράς</li> <li>• Περιορισμός αρνητικής επίδρασης προσμίξεων</li> </ul>

Η ενσωμάτωση των σταθεροποιητών πραγματοποιείται μέσω της ανάτηξης, ενώ, ανάλογα με τον τρόπο που δρουν [1], μπορούν να χωριστούν σε αντιοξειδωτικά, απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας και πρόσθετα για την προστασία από τη θερμότητα.

Είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της ανάτηξης-ανασταθεροποίησης, έχουν ως στόχο να προστατεύσουν το πλαστικό τόσο πριν, όσο και κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου ζωής του, δηλαδή να περιορίσουν τις επιπτώσεις που οφείλονται στη φθορά που προϋπήρχε από τον πρώτο κύκλο, αλλά όχι την ίδια τη φθορά, δηλαδή να επέμβουν στη δομή του πλαστικού (π.χ. σχάση δεσμών ή διασταυρώσεις αλυσίδων) [18].

Εκτός από τους σταθεροποιητές, υπάρχουν και άλλα πρόσθετα τα οποία βελτιώνουν την ποιότητα των ανακυκλωμένων πλαστικών. Έτσι, λοιπόν, τα πρόσθετα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες [18]:

1. **Ενισχυτικά μέσα (Reinforcement agents):** Χρήση μεταλλικών ή οργανικών ενώσεων με στόχο την βελτίωση των μηχανικών αντοχών των πλαστικών απορριμμάτων.
2. **Συμβατοποιητές (Compatibilizers):** Χρησιμοποιείται σε μίγματα πολυμερών και βοηθά στη συνεργασία ανάμεσα σε διαφορετικά πολυμερή που υπάρχουν σε ένα πλαστικό απόβλητο.
3. **Βοηθητικά επεξεργασίας (Processing aids):** Βελτίωση της ανάμιξης και της επεξεργασίας των πλαστικών μιγμάτων.



4. **Ξηραντικά μέσα (Desiccants):** Ενώσεις που απορροφούν την υγρασία και αποτρέπουν τη μορφοποίηση των πλαστικών (π.χ. πορώδη πλαστικά, προβλήματα υδρόλυσης ή διάβρωσης).
5. **Αντιδρώντα πρόσθετα (Reactive additives):** Στόχος είναι η μείωση των περιοχών της πολυμερικής αλυσίδας όπου εμφανίζονται διακλαδώσεις ή διασταυρώσεις αλλά και η ένωση αλυσίδων που έχουν σπάσει.
6. **Χρωστικές (Colorants):** Βοηθά στη βελτίωση της εμφάνισης των τελικών προϊόντων, όταν υπάρχει αλλοίωση του χρωματισμού κατά την αποικοδόμηση και τη γήρανση, αλλά και λόγω αρνητικών επιπτώσεων από την παρουσία ξένων προσμίξεων.

Συμπερασματικά, η χρήση προσθέτων είναι αρκετά σημαντική για τη ζωή του πλαστικού και ειδικά, για το ανακυκλωμένο πλαστικό, σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση. Βέβαια, το κόστος τους είναι ιδιαίτερα αυξημένο, αυξάνοντας, έτσι, και το κόστος της συνολικής διεργασίας, όμως, η ανάγκη για υψηλής αξίας ανακυκλωμένα προϊόντα εξισορροπεί αυτό το μειονέκτημα [18].

## 1.4 Βιβλιογραφία

- [1] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιάς, Δ. Μπικιάρης. «Τεχνολογία Πολυμερών». Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη. 2009.
- [2] Wikipedia, Polypropylene. Production. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene> (06/01/2023).
- [3] Plastics – the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (02/02/2023).
- [4] Plastic polymers & resins. Global Polypropylene Market Share, By end-user, 2020. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polypropylene-pp-market-101583> (02/02/2023).
- [5] Polypropylene Market Size, Share and Trends, 2021 – 2028. (2021). <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polypropylene-pp-market-101583> (06/01/2023).
- [6] R. Lieberman, C. Stewart. "Propylene Polymers". In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1<sup>st</sup> edition. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2004.

- [7] H. Karian. "Polypropylene: Structure, Properties , Manufacturing Processes, and Applications". In: Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. 2<sup>nd</sup> edition. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.
- [8] L. Hawkins. "Environmental Deterioration of Polymers". In: Polymer Stabilization. 1<sup>st</sup> edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 1972.
- [9] J. McMurry. «Οργανική Χημεία». 9<sup>η</sup> έκδοση. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. Ηράκλειο. 2017. Σελ. 178.
- [10] Προπένιο.<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF> (06/01/2023).
- [11] Επιμέλεια Σ. Ν. Βουγιούκα, Δ. Μ. Κορρές. «Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων. Εκδόσεις ΕΜΠ». Αθήνα. 2020.
- [12] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. «Σημειώσεις μαθήματος "Επεξεργασία Πολυμερών"». Κεφάλαιο 4. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα 2020.
- [13] Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures. (2022) <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures> (06/01/2023)
- [14] H. Ritchie, M. Roser. (2022). Plastic Pollution. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> (06/01/2023).
- [15] K. Khait. "Recycling, Plastics". In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1<sup>st</sup> edition. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2003.
- [16] V. Goodship. "Plastic Recycling". Science Progress. 2007; 90 (4): 245 – 268.
- [17] M. E. Grigore. "Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers". Recycling. 2017; 2 (4): 24.
- [18] Χ. Καρτάλης. «Ανακύκλωση πλαστικών υλικών. Εφαρμογή τεχνολογίας Ανάτηξης/Ανασταθεροποίησης σε απορρίμματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου». Κεφάλαιο 3. Διδακτορική διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα. 2001.

### 2.1 Εισαγωγή στα πρόσθετα

Η χρήση προσθέτων είναι απαραίτητη προϋπόθεση, ώστε τα πολυμερή που παράγονται να μπορέσουν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις των εφαρμογών τους. Ως πρόσθετα, εννοούνται οι ενώσεις που διασπείρονται στα πολυμερή μετά την παραγωγή τους και χωρίς να προκαλούν μεταβολή στη δομή τους, με στόχο την τροποποίηση των ιδιοτήτων τους, όπως είναι η εμφάνιση, οι μηχανικές ιδιότητες και η σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Για να θεωρηθεί ότι ένα πρόσθετο λειτουργεί αποτελεσματικά, θα πρέπει να επιφέρει τις αναμενόμενες ιδιότητες σε όσο το δυνατόν μικρότερη αναλογία. Γενικά, το ποσοστό του προσθέτου στο πολυμερές θα πρέπει να είναι μικρή, καθώς με αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες του παρθένου πολυμερούς μεταβάλλονται στο ελάχιστο [1].

Τα πρόσθετα ανάλογα με τη λειτουργία τους μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες [1][2][3], μερικές από τις οποίες είναι:

1. **Αντιοξειδωτικά (Antioxidants):** Προστασία πολυμερούς ενάντια στην οξείδωση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή του κύκλου ζωής.
2. **Σταθεροποιητές ακτινοβολίας (Light stabilizers):** Μείωση ή εξάλειψη αντιδράσεων που προκαλούνται από την ακτινοβολία στο ορατό ή την υπεριώδη ακτινοβολία του φωτός και υποβαθμίζουν το πολυμερές.
3. **Πρόσθετα για την προστασία από τη θερμότητα (Heat stabilizers):** Εμπόδιση της υποβάθμισης του πολυμερούς από τη θερμότητα κατά την επεξεργασία ακόμα και με την απουσία οξυγόνου.
4. **Πλαστικοποιητές (Plasticizers):** Αραίωση των πολυμερικών αλυσίδων με στόχο τη διευκόλυνση της κίνησής τους και αύξηση της ευκαμψίας τους.
5. **Συμβατοποιητές (Compatibilizers):** Ενίσχυση της σύνδεσης μεταξύ των πολυμερών ενός μίγματος που δεν είναι συμβατά μεταξύ τους.
6. **Λιπαντικά (Lubricant):** Μείωση του ιξώδους του τήγματος, οπότε το τήγμα δεν κολλά στα τοιχώματα του καλουπιού ή του μηχανήματος και μείωση της τριβής ανάμεσα στο πολυμερές και στα σωματίδια πριν λιώσουν και τα δύο.

7. **Πληρωτικά υλικά (Fillers):** Μεταβολή στις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, όπως η αντοχή στην καύση, σε απότομες μεταβολές σε χαμηλότερο κόστος.
8. **Επιβραδυντές καύσης (Flame retardants):** Παρεμπόδιση κατά την καύση.
9. **Αντιστατικά (Antistatic):** Μείωση των επιφανειακών ηλεκτρικών φορτίων και παρεμπόδιση ανεπιθύμητων ουσιών που επικάθονται στην επιφάνεια του πολυμερούς (π.χ. σκόνη).
10. **Βιοκτόνα (Biocides):** Προστασία του πολυμερούς από την παρουσία βακτηρίων, άλγης, λάσπης κλπ. Συνήθως, χρησιμοποιείται όταν υπάρχει και πλαστικοποιητής στο πολυμερές.

Για να επιλεγεί ένα πρόσθετο, θα πρέπει να εξεταστεί πρώτα η συμβατότητά του με το πολυμερές στο οποίο εφαρμόζεται, καθώς και η εφαρμογή για την οποία προορίζεται το τελικό προϊόν. Έτσι, όταν η δράση του προσθέτου εντοπίζεται σε μοριακό επίπεδο, απαιτείται πλήρης συμβατότητα, ενώ όταν ο μηχανισμός δράσης εμφανίζεται στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο πολυμερές και το πρόσθετο, η συμβατότητα που χρειάζεται μπορεί να είναι και μερική. Τέλος, επιλέγεται να μην υπάρχει συμβατότητα, σε περιπτώσεις όπου η δράση του προσθέτου βασίζεται στις ιδιότητές του. Μια πρώτη εκτίμηση της συμβατότητας ανάμεσα στο πρόσθετο και στο πολυμερές μπορεί να δοθεί μέσω των αρχών της θερμοδυναμικής διαλυμάτων, θεωρώντας σύστημα πολυμερούς-διαλύτη [1].

Η αποτελεσματικότητα του προσθέτου εξαρτάται και από την τεχνική με την οποία ενσωματώνεται το πρόσθετο στο πολυμερές. Γενικά, ο τρόπος ενσωμάτωσης μπορεί να επηρεαστεί από τη μορφή και τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς, τα χαρακτηριστικά και την αναλογία του προσθέτου, τον απαιτούμενο βαθμό διασποράς ή διάλυσης του προσθέτου και τη μορφή του μίγματος που πρόκειται να παραχθεί [1].

Οι διεργασίες με τις οποίες ενσωματώνονται τα πρόσθετα στα πολυμερή είναι η διάλυση, η αιώρηση, η ανάμιξη παχύρευστων υγρών, η ανάμιξη τήγματος και η ανάμιξη στερεών. Συγκεκριμένα στα θερμοπλαστικά πολυμερή, εφαρμόζονται οι δύο τελευταίες τεχνικές, αυτές της ανάμιξης τήγματος και της ανάμιξης στερεών. Κάποια γενικά χαρακτηριστικά αυτών των διεργασιών αλλά και παραδείγματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5) [1].

**Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά διεργασιών ενσωμάτωσης των προσθέτων στα πολυμερή.**

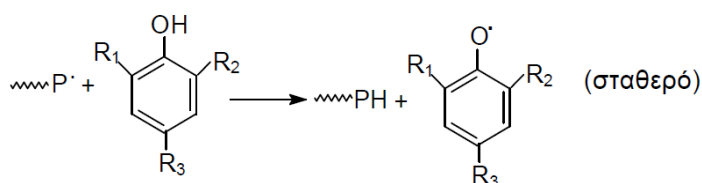
Διεργασία	Χαρακτηριστικά	Παραδείγματα
<b>Διάλυση</b>	Υψηλή διάτμηση, κυκλοφορία μίγματος	Διάλυση στερεών σε υγρά
<b>Αιώρηση</b>	Κυκλοφορία μίγματος, χαμηλή ταχύτητα ροής	Πάστες
<b>Ανάμιξη παχύρρευστων υγρών</b>	Κυκλοφορία μίγματος, χαμηλή ταχύτητα ροής	Γαλακτώματα
<b>Ανάμιξη τήγματος</b>	Εσωτερική ανάμιξη	Θερμοπλαστικά
<b>Ανάμιξη στερεών</b>	Κυκλοφορία	Προανάμιξη

Πιο συγκεκριμένα, οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την ενσωμάτωση στα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι η προανάμιξη και η ανάμιξη τήγματος. Με την **προανάμιξη** πραγματοποιείται μια πρώτη διασπορά του προσθέτου στο πολυμερές, αλλά και μειώνονται συσσωματώματα, τα οποία ενδέχεται να υπήρχαν. Με αυτόν τον τρόπο τα δύο υλικά ομογενοποιούνται πριν το στάδιο της ανάμιξης. Τυπικά συστήματα προανάμιξης είναι ο αναμικτήρας με σιγμοειδείς βραχίονες, ο αναμικτήρας με ταινίες αλλά και συστήματα χειροκίνητης ανάμιξης. Σχετικά με την **ανάμιξη τήγματος**, αυτή πραγματοποιείται σε μοριακό επίπεδο μέσω της τήξης του πολυμερούς. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εσωτερικοί αναμικτήρες, οι οποίοι διαθέτουν έναν κλειστό, θερμαινόμενο χώρο και δύο στελέχη που περιστρέφονται αντίστροφα, αλλά και σύστημα εκβολής στο οποίο το πολυμερές μαζί με το πρόσθετο εισέρχονται, τήκονται και ομογενοποιούνται κατά μήκος ενός περιστρεφόμενου κοχλίου και εξέρχονται στο τέλος από ένα ρύγχος [1].

## 2.2 Αντιοξειδωτικά πρόσθετα

Τα αντιοξειδωτικά είναι αρκετά σημαντικά για ένα πολυμερές, καθώς είναι αυτά που επιβραδύνουν την οξείδωση του ίδιου του πολυμερούς. Ο διαχωρισμός τους σε κατηγορίες βασίζεται στο μηχανισμό με τον οποίο δρουν στον κύκλο οξείδωσης, οπότε υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες αντιοξειδωτικών, τα πρωτογενή και δευτερογενή αντιοξειδωτικά [1][4].

Κύριος σκοπός των **πρωτογενών αντιοξειδωτικών (Primary Antioxidants)** είναι η αδρανοποίηση των ριζών μόλις δημιουργηθούν, κυρίως των αλκυλικών ( $R^*$ ) και των υπεροξειδικών ριζών ( $ROO^*$ ). Γενικά, η αδρανοποίηση των ριζών ( $R^*$ ) είναι πιο δύσκολη αντίδραση, καθώς ο ρυθμός παραγωγής τους παρουσία μοριακού οξυγόνου είναι αρκετά υψηλός. Έτσι, η δράση εντοπίζεται στο ελέγχον στάδιο του κύκλου οξείδωσης, το οποίο είναι η απόσπαση ατόμου υδρογόνου από τις υπεροξειδικές ρίζες ( $ROO^*$ ) και ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων ( $ROOH$ ). Απαιτείται, λοιπόν, η παρουσία ενός δότη υδρογόνου, η αντίδραση του οποίου θα είναι αρκετά ανταγωνιστική σε σχέση με την αντίδραση σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων και παράλληλα, η ρίζα που θα δημιουργηθεί από το αντιοξειδωτικό να είναι αρκετά σταθερή, ώστε να μην δώσει επιπλέον αντιδράσεις οξείδωσης. Κάποια από τα πιο εμπορικά πρωτογενή αντιοξειδωτικά είναι οι παρεμποδισμένες φαινόλες, οι θειοφαινόλες και οι δευτερογενείς αρυλαμίνες, με τις παρεμποδισμένες φαινόλες να είναι οι πιο συνηθισμένες, καθώς σχηματίζουν σταθερές φαινολικές ρίζες απενεργοποιώντας τις υπεροξειδικές ρίζες και σταματούν τις αντιδράσεις οξείδωσης. Η δράση τους παρουσιάζεται στη συνέχεια (Εικόνα 8) [1][4].

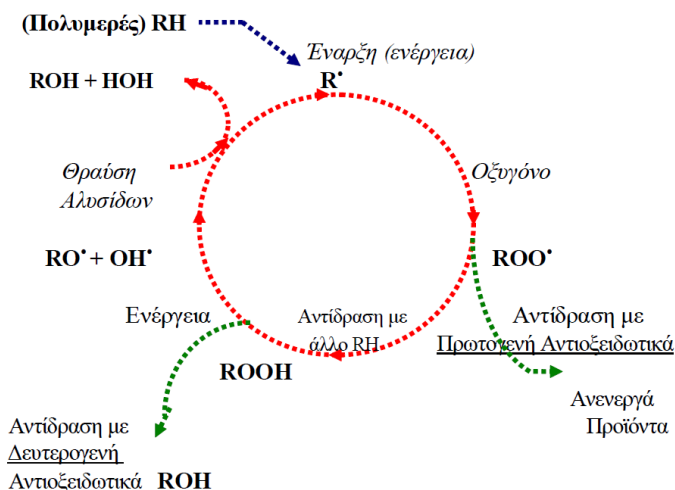


**Εικόνα 8: Δράση πρωτογενών αντιοξειδωτικών που εμπεριέχουν παρεμποδισμένες φαινόλες.**

Τα **δευτερογενή ή προληπτικά αντιοξειδωτικά (Secondary Antioxidants)** είναι τα αντιοξειδωτικά εκείνα, που αντιδρούν με τα σχηματιζόμενα υδροϋπεροξειδία και τα διασπούν. Τα υδροϋπεροξειδία είναι σημαντικό να απενεργοποιηθούν, αφού από τη στιγμή που θα σχηματιστούν μπορούν με τη σειρά τους να διασπαστούν εύκολα δημιουργώντας περισσότερες αλκυλικές ρίζες και να συμμετάσχουν κι αυτά στον κύκλο οξείδωσης. Στα δευτερογενή αντιοξειδωτικά ανήκουν ενώσεις τρισθενούς φωσφόρου, με συνηθέστερους τους φωσφορώδεις εστέρες, οι οποίοι διασπούν τα υδροϋπεροξειδία σε

φωσφορικούς εστέρες και αλκοόλες, και ενώσεις του δισθενούς θείου, με βασικότερους του θειοεστέρες, οι οποίοι με τη σειρά τους, αντιδρώντας με τα υδροϋπεροξειδία σχηματίζουν σταθερές ενώσεις εξασθενούς θείου [1].

Η δράση των πρωτογενών και των δευτερογενών αντιοξειδωτικών στον κύκλο οξείδωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3) [5].



Σχήμα 3: Κύκλος αυτό-οξείδωσης και η δράση των αντιοξειδωτικών σε αυτόν.

Εκτός από τις δύο βασικές κατηγορίες που αναλύθηκαν παραπάνω, υπάρχει και η περίπτωση των **αδρανοποιητών μετάλλων**. Το φαινόμενο της οξείδωσης καταλύεται με την παρουσία μετάλλων, τα οποία είτε υπάρχουν κατά την παραγωγή των πολυμερών, είτε εμφανίζονται κατά τη διαδικασία της μορφοποίησης ή της τελικής χρήσης. Έτσι, χρησιμοποιούνται ενώσεις οι οποίες περιέχουν άτομα N, O, S ή P, τα οποία συναρμόζονται με μέταλλα, όπως είναι Fe, Cu, Co, Mn, Ce, κλπ. μειώνοντας την καταλυτική τους δράση [4].

Η επιλογή των αντιοξειδωτικών δεν είναι συγκεκριμένη για όλα τα πολυμερή καθώς εξαρτάται από την εφαρμογή του τελικού προϊόντος. Γενικά, όμως υπάρχουν κάποια κριτήρια, με βάση τα οποία μπορεί να επιλεγεί το αποτελεσματικότερο αντιοξειδωτικό για το πολυμερές. Τα κριτήρια αυτά είναι [4]:

1. Η τοξικότητα, κυρίως σε εφαρμογές συσκευασίας όπου το τελικό προϊόν έρχεται σε επαφή με τρόφιμα.
2. Η φυσική μορφή, όπου επηρεάζεται η ανάμιξη με το πολυμερές.
3. Η συμβατότητα με το πολυμερές, όπως αναλύθηκε προηγουμένως, αλλά και με άλλα πρόσθετα, καθώς μπορεί να δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους.
4. Η πτητικότητα και η θερμική σταθερότητα, καθώς πολλά αντιοξειδωτικά είναι αρκετά πτητικά.
5. Η εκχύλιση και η μετανάστευση, συνήθως, ελέγχεται όταν το πολυμερές έρχεται σε επαφή με διαλύτες, οι οποίοι εκχυλίζουν το αντιοξειδωτικό, αλλά και όταν το αντιοξειδωτικό μεταναστεύει γρήγορα στην επιφάνεια του πολυμερούς.
6. Το χρώμα, η οσμή και η γεύση.
7. Το κόστος.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου, τα αντιοξειδωτικά είναι απαραίτητα, καθώς, λόγω των τριτοταγών ατόμων άνθρακα, οξειδώνεται αρκετά πιο εύκολα σε σχέση με τις υπόλοιπες πολυολεφίνες. Η θερμοκρασία μορφοποίησης του πολυπροπυλενίου είναι, περίπου, μεταξύ 200 – 300 °C, με αποτέλεσμα, όταν αυτό οξειδώνεται, να αυξάνεται ο δείκτης ροής τήγματος, να μειώνεται η αντοχή του και να εμφανίζεται χρωματισμός. Έτσι, για τη θερμική σταθεροποίησή του χρησιμοποιούνται φαινόλες μεγάλου μοριακού βάρους με ταυτόχρονη παρουσία δευτερογενών αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0.2 – 1.0% [4].

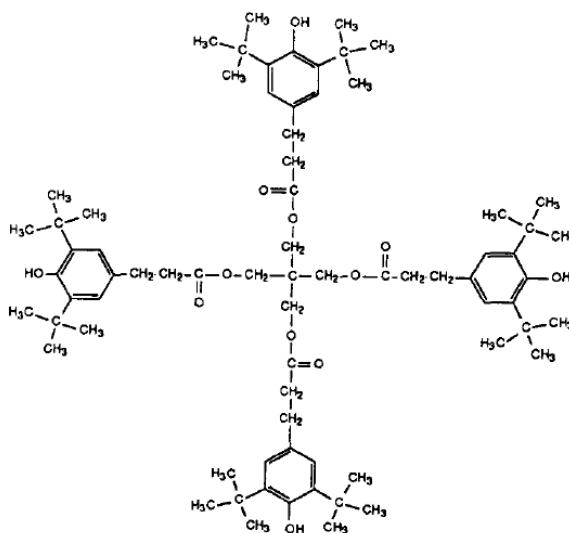
### 2.2.1 Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Ως συνθετικά αντιοξειδωτικά, εννοούνται τα αντιοξειδωτικά που παράγονται χημικά σε κάποιο εργαστήριο ή βιομηχανικά. Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά εντοπίζονται σε μεγάλη κλίμακα στην παγκόσμια αγορά βελτιώνοντας αποτελεσματικά και σε μεγάλο βαθμό, τα πολυμερικά προϊόντα που παράγονται. Κάποια από τα πιο διαδεδομένα αντιοξειδωτικά παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Το Τετράκις πενταεθρυτόλη (3-(3,5-δι-τερτ-βουτυλ-4-υδροξυφαινυλ) προπιονική) (**Irganox 1010**) είναι ένα πρωτογενές αντιοξειδωτικό με στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες, το οποίο χρησιμοποιείται για την προστασία του



υποστρώματος από μακροπρόθεσμη θερμική οξείδωση. Γενικά, χρησιμοποιείται σε οργανικά υποστρώματα, όπως είναι οι πολυολεφίνες, δηλαδή το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, καθώς και συμπολυμερή τους, οι συνθετικές ίνες, τα ελαστομερή, τα έλαια και λίπη [6]. Ο χημικός τύπος του συγκεκριμένου αντιοξειδωτικού είναι ο παρακάτω (Εικόνα 9) [7].



**Εικόνα 9: Χημικός τύπος συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.**

Ως αντιοξειδωτικό, διακρίνεται για την καλή συμβατότητα, για την αντίσταση στη μετανάστευση και για τη χαμηλή πτητικότητα του. Είναι άοσμο και άγευστο, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό και με άλλα αντιοξειδωτικά, κυρίως σταθεροποιητές. Γενικά, για τις πολυολεφίνες επιλέγεται ένα ποσοστό της τάξεως του 0.05 – 0.40%, με το ποσοστό αυτό να μεταβάλλεται ανάλογα με το υπόστρωμα και την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το τελικό προϊόν. Κάποιες από τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6) [6].

**Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές ιδιότητες συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.**

Θερμοκρασία τήξεως	110 – 125 °C
Σημείο Ανάφλεξης	297 °C
Πυκνότητα (20 °C)	1.15 g/mL
Διαλυτότητα (20 °C)	Αιθανόλη, 1.5 g/100g διαλύτη

Το Οκταδεκυλ-(3-(3,5-δι-τερτ-βουτυλ-4-υδροξυφαινυλ) προπιονική) (**Irganox 1076**) πρόκειται για ένα πρωτογενές αντιοξειδωτικό με στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες και με αρκετά κοινά σημεία με το Irganox 1010. Χρησιμοποιείται κι αυτό, κυρίως, σε πολυολεφίνες σε ποσοστό 0.1 – 0.4%, ενώ βρίσκει εφαρμογές σε ρητίνες που προορίζονται για επικαλύψεις ή συγκολλητικά μέσα. Η βασική διαφορά με το Irganox 1010 είναι στο σημείο τήξεως, όπου είναι περίπου 50 – 55 °C, καθώς και στη διαλυτότητα σε παρόμοιους διαλύτες [8].

Το Τρις-(2,4-δι-τερτ-βουτυλ-φαινυλ)-φωσφορώδες (**Irgafos 168**) ανήκει στην κατηγορία των δευτερογενών αντιοξειδωτικών και αποτελεί ένα σταθερό, υδρολυτικό, φωσφορικής βάσης σταθεροποιητή. Προστατεύει, κατά βάση, το πολυμερές από την οξειδωτική υποβάθμιση στο στάδιο της σύνθεσης, της πελλετοποίησης, της ινοποίησης και της ανακύκλωσης, που προκαλεί μεταβολή στο μοριακό βάρος λόγω ψαλιδίσματος της πολυμερικής αλυσίδας ή σχηματισμού σταυροδεσμών. Το Irgafos 168, αν και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του, συνήθως συνδυάζεται με ένα από τα προηγούμενα πρωτογενή αντιοξειδωτικά, για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Με τη σειρά του, εφαρμόζεται κυρίως σε πολυμερή που προορίζονται για επικαλύψεις και συγκολλητικά μέσα [9].

### 2.2.2 Μετανάστευση προσθέτων

Με τον όρο «Μετανάστευση», ορίζεται η μεταφορά μάζας μικρού μοριακού βάρους συστατικών, τα οποία, αρχικά, βρίσκονται στο πολυμερές ως πρόσθετα, και στη συνέχεια, ελευθερώνονται στο περιβάλλον εξαιτίας διάφορων παραγόντων, όπως είναι η θερμοκρασία και η γήρανση. Το φαινόμενο της μετανάστευσης είναι σημαντικό για τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται, κυρίως, στη συσκευασία τροφίμων και φαρμακευτικών σκευασμάτων, καθώς οι ουσίες που θα μεταναστεύσουν μπορεί να είναι τοξικές και επιβλαβείς τόσο για το προϊόν που περικλείουν όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο [10]. Βέβαια, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η μετανάστευση είναι απαραίτητη και ελεγχόμενη. Τέτοιες περιπτώσεις, είναι για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιούνται καλούπια στη μορφοποίηση των πολυμερών, όπου η μετανάστευση βοηθά στην καλύτερη ολίσθηση του πολυμερούς σε αυτό ή μπορεί να του προσδώσει αντιστατικές ιδιότητες. Επίσης, η μετανάστευση είναι χρήσιμη στην ελεγχόμενη

αποδέσμευση φαρμάκων από την πολυμερική μήτρα, καθώς με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποδεσμευθεί η κατάλληλη ποσότητα φαρμάκου στοχευμένα [11].

Για να είναι μειωμένα τα φαινόμενα μετανάστευσης των προσθέτων, θα πρέπει τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται να έχουν χαμηλή τάση ατμών στη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η επεξεργασία τους και να μη δημιουργούν συσσωματώματα κατά την ενσωμάτωσή τους στο πολυμερές. Σημαντικό, ακόμη, είναι τα πρόσθετα να μην εκχυλίζονται κατά την επαφή τους με διάφορες υγρές ουσίες, αλλά και να μην ελευθερώνονται στην επιφάνεια του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Οι τελευταίες δύο ιδιότητες των προσθέτων για να μη μεταναστεύουν, αναφέρονται, κυρίως, σε διαλυτά μακρομοριακά υλικά, καθώς αδιάλυτα ανόργανα πρόσθετα δεν μπορούν να μεταναστεύσουν κατά αυτόν τον τρόπο. Βέβαια, κατά τη μετανάστευση των διαλυτών υλικών μπορούν να παρασυρθούν και να μεταναστεύσουν και αδιάλυτα πρόσθετα, που σε κανονικές συνθήκες δε θα εμφάνιζαν αυτό το φαινόμενο [1].

Η διαδικασία της μετανάστευσης σε ένα υλικό συσκευασίας, διακρίνεται από τέσσερις φάσεις. Αρχικά, το πρόσθετο διαχέεται μέσα στο πολυμερές και στη συνέχεια, τα μόρια εκροφούνται στην επιφάνειά του. Στην τρίτη φάση, τα μόρια που μεταναστεύουν περνούν από τη διεπιφάνεια ανάμεσα στο πολυμερές και στο προϊόν που αποθηκεύεται και τελικά, το πρόσθετο απορροφάται από το προϊόν αποθήκευσης. Γενικά, η ποσότητα κάποιας ουσίας, που μετανάστευσε στο προϊόν, μπορεί να είναι αποδεκτή, όμως υπάρχει κάποιο όριο πάνω από το οποίο κρίνεται τοξική. Για αυτό το λόγο πραγματοποιούνται διάφορα πειράματα, ώστε να προσδιοριστούν οι χειρότερες συνθήκες στις οποίες μεταναστεύει το πρόσθετο. Έτσι, για εφαρμογές που έχουν να κάνουν με φαγητό ή με φάρμακα, που θεωρούνται ευαίσθητες εφαρμογές, οι μέθοδοι προσδιορισμού της μετανάστευσης είναι καθορισμένες από πρότυπα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις καθορίζονται με βάση την εφαρμογή και πειράματα που πραγματοποιούνται συγκεκριμένα [11].

Στην περίπτωση του Irganox 1010 και του Irgafos 168, όπου συχνά χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα, οι ιδιότητές τους τα καθίστανται τοξικά για μικροοργανισμούς που ζουν στο νερό και οι επιπτώσεις τους μακροπρόθεσμα,

μπορεί να αποφέρουν αρνητικά αποτελέσματα. Στην περίπτωση του Irganox 1010, αυτό κρίνεται επιβλαβές σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 mg/L για τα ψάρια και για τα χλωροφύκη και μεγαλύτερες των 86 mg/L για τα πλαγκτόν. Αντίστοιχα, το Irgafos 168 θεωρείται επικίνδυνο για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 42 mg/L για τα ψάρια, 75.2 mg/L για τα χλωροφύκη και 510 mg/L για τα πλαγκτόν [12].

Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως το φαινόμενο της μετανάστευσης είναι ένας κρίσιμος παράγοντας στην επιλογή του κατάλληλου αντιοξειδωτικού για την κάθε εφαρμογή, για αυτό η έρευνα έχει στραφεί σε αντιοξειδωτικά, τα οποία μπορούν να περιορίσουν αρκετά τις αρνητικές συνέπειες αυτού του φαινομένου. Σε αυτήν την κατηγορία, ανήκουν ουσίες που είναι φιλικές προς το περιβάλλον και το αποτύπωμά τους σε αυτό είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά, τα οποία αναλύονται εκτενώς στη συνέχεια.

### 2.2.3 Φυσικά αντιοξειδωτικά

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αντικατάσταση των συνθετικών αντιοξειδωτικών με αντιοξειδωτικά που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως είναι τα φυτά, τα λαχανικά, αλλά και από τα απόβλητα αυτών (Εικόνα 10). Έχει παρατηρηθεί πως στα φυτικά προϊόντα περιέχονται σε μεγάλο ποσοστό ουσίες, οι οποίες είναι ενεργές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανίες των πολυμερών, των φαρμάκων, των καλλυντικών και των τροφίμων. Μάλιστα, η χρήση τους στον τομέα των πολυμερών είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οι ιδιότητες που προσδίδουν στα πολυμερή είναι παραπλήσιες με αυτές των πολυμερών που περιέχουν συνθετικά αντιοξειδωτικά [13].

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά κατατάσσονται, κυρίως, στα πρωτογενή αντιοξειδωτικά καθώς οι πολυφαινόλες που περιέχουν, όπως είναι οι ταννίνες, οι τοκοφερόλες και τα φλαβονοειδή, λειτουργούν ως δότες υδρογόνου στις ελεύθερες ρίζες που έχουν δημιουργηθεί. Βέβαια, υπάρχουν και δευτερογενή αντιοξειδωτικά όπως είναι οι κυκλοδεξτρίνες και κάποιες σουλφιδικής βάσης ενώσεις, όμως η μελέτη τους είναι περιορισμένη [13].



**Εικόνα 10: Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών [14].**

Η χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών ως πρόσθετα είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς είναι μη τοξικές και προερχόμενες από ανανεώσιμες πηγές ουσίες, οι οποίες μπορούν να καταστήσουν τα πλαστικά, στα οποία ενσωματώνονται, ικανά να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως τα παιδικά παιχνίδια, τα φάρμακα και η αποθήκευση τροφίμων. Οι συγκεκριμένες εφαρμογές απαιτούν την απουσία του φαινομένου της μετανάστευσης, ενώ όταν αυτό δεν μπορεί να αποφευχθεί, οι ουσίες που μεταναστεύουν θα πρέπει να μην είναι τοξικές και επιβλαβείς για την εφαρμογή που προορίζονται. Ακόμα, η χρήση ουσιών που προέρχονται από φυσικές πηγές έχει χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο στο τέλος του κύκλου ζωής των προϊόντων, ενώ η παραλαβή αντιοξειδωτικών από υπολείμματα ή απόβλητα, όπως είναι οι φλοίδες, τα κουκούτσια και τα φύλλα, δηλαδή η χρήση τους σε ένα νέο κύκλο ζωής καθιστούν το εγχείρημα φιλικό προς το περιβάλλον και αποσκοπεί τις αρχές της κυκλικής οικονομίας [15]. Ενδεικτικά στη βιβλιογραφία, υπάρχουν μελέτες για τη συμπεριφορά αντιοξειδωτικών από εκχυλίσματα φουντουκιού, κάστανου, σπόρους σταφυλιών, υπολείμματα από διεργασίες παραγωγής κρασιού και τομάτας, σε πολυμερική μήτρα [13].

Από την άλλη πλευρά, παρότι η χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών πλεονεκτεί σε σχέση με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά, υπάρχουν κάποια στοιχεία τα οποία αποτρέπουν τη χρήση τους. Αρχικά, η ποσότητα και τα χαρακτηριστικά των

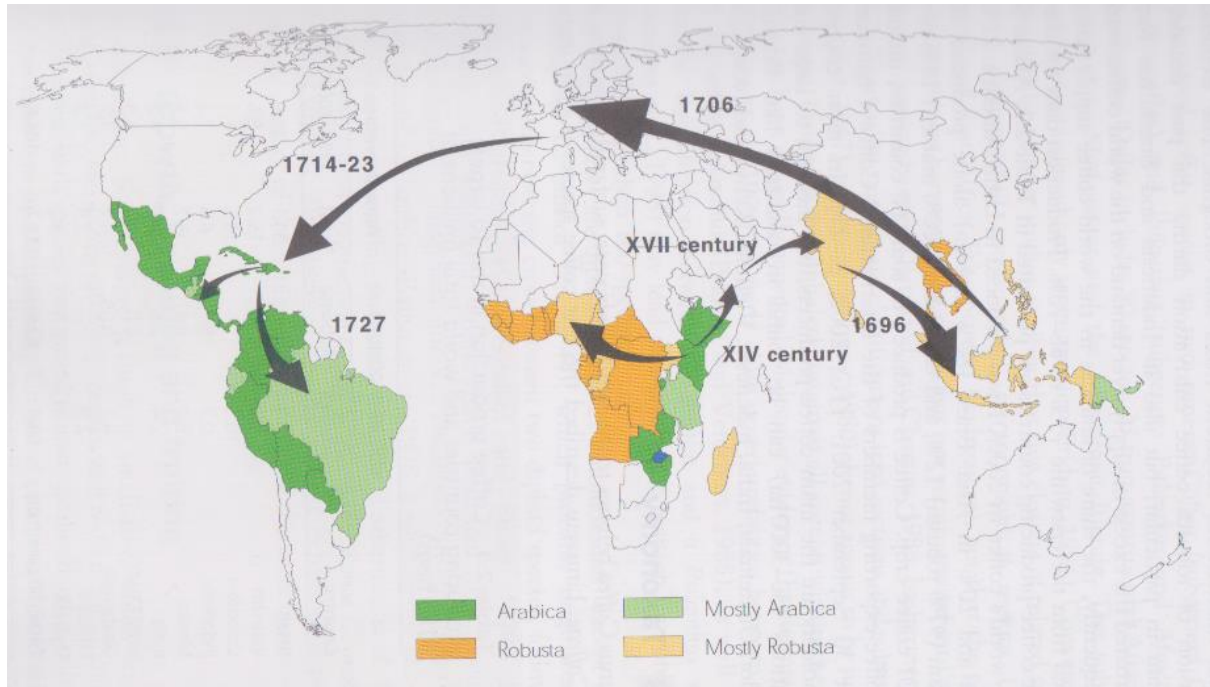
αντιοξειδωτικών μεταβάλλονται με αποτέλεσμα να υπάρχει ανομοιογένεια και μεταξύ της ίδια πηγής αλλά και ανάλογα με την ποικιλία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και την ποιότητα του εδάφους. Επίσης, η μελέτη των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι σχετικά πρόσφατη με αποτέλεσμα να μην έχει προσδιορισθεί η ακριβής ποσότητα στην οποία τα αντιοξειδωτικά λειτουργούν αποτελεσματικά και ενσωματώνονται στα υλικά. Αυτό έχει ως συνέπεια, να παρατηρείται από σχετικά νωρίς το φαινόμενο της μετανάστευσης, οπότε το εγχείρημα να αποτυγχάνει. Σε αυτό συμβάλλουν πολλές φορές και τα αντικρουόμενα αποτελέσματα μεταξύ των ερευνητών, τα οποία δεν βοηθούν στην καθιέρωση ενός προτύπου κατά τη χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών [16].

## 2.3 Ο καφές ως πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών

### 2.3.1 Καφές

Όλα τα είδη καφέ ανήκουν στο γένος *Coffea* και προέρχονται από τις τροπικές εκτάσεις της Αφρικής και συγκεκριμένα, από τις ορεινές δασικές εκτάσεις της νοτιοδυτικής Αιθιοπίας. Η ιστορία του καφέ ξεκινά από τον 6<sup>ο</sup> αιώνα, που πιθανολογείται ότι ο καφές μεταφέρθηκε από την Αιθιοπία στην Αραβία, αλλά αυτό καταγράφεται κατά τον 12<sup>ο</sup> αιώνα. Για περίπου τρεις αιώνες το ρόφημα του καφέ ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένο στον Ισλαμικό κόσμο, με το όνομα "qawha" από τους Άραβες, που αναφέρεται στο κρασί και σε άλλα διεγερτικά και ως "cahneh" από τους Τούρκους, ενώ από τον 16<sup>ο</sup> αιώνα κι ύστερα, ο καφές διαδόθηκε και στην Ευρώπη. Εμπορικά, τη δεκαετία του 1660, ο καφές ταξίδεψε από την Υεμένη στη Σρι Λάνκα και αργότερα, στην Ινδία, ενώ στις αρχές του 1700 δέντρα του καφέ μεταφέρθηκαν στην Ολλανδία, από όπου ξεκίνησε η διάδοσή του στο δυτικό ημισφαίριο, με τους Γάλλους να μεταφέρουν τους σπόρους του καφέ στη Λατινική Αμερική. Έτσι, από το 1860 η κύρια αγορά του καφέ εντοπίζεται στη Βραζιλία, την Ινδονησία και τη Σρι Λάνκα, όπου η ετήσια παραγωγή ανερχόταν στις 4 εκ. τσάντες των 60kg (Εικόνα 11) [17].

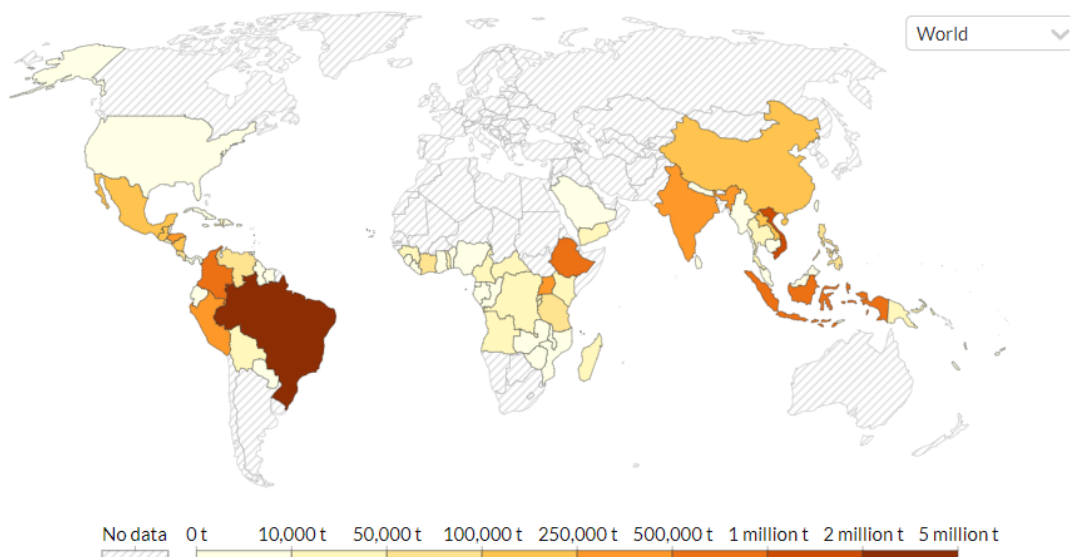




**Εικόνα 11: Η διάδοση του καφέ παγκοσμίως.**

Η παραγωγή των κόκκων καφέ εντοπίζεται, κυρίως, στη Βραζιλία, με την ετήσια παραγωγή για το έτος 2020 να φτάνει τους 2.7 εκ. τόνους, ενώ ακολουθεί το Βιετνάμ με 1.8 εκ. τόνους και η Κολομβία με 834 χιλ. τόνους (Εικόνα 12). Αντίστοιχη παρουσιάζεται και η παραγωγή καφέ, όπου στη Νότια Αμερική η παραγωγή ανέρχεται στους 5 εκ. τόνους, στην Ασία 3.3 εκ. τόνους και στην Αφρική στους 1.3 τόνους [18][19].

Ο καφές που παράγεται και διακινείται εμπορικά ανήκει σε δύο είδη φυτών, το *Coffea arabica* L. (arabica coffee) που αποτελεί το 75% της παγκόσμιας παραγωγής και το *Coffea canephora* (robusta coffee) το οποίο καταλαμβάνει περίπου το 25%. Υπάρχει και ένα τρίτο είδος που αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 1% της παραγωγής και ονομάζεται *Coffea liberica* (liberica or excelsa coffee). Γενικά, υπάρχουν 80 ποικιλίες καφέ, 25 από τις οποίες εντοπίζονται στην Αφρική και οι υπόλοιπες 55 είναι μοναδικές στη Μαδαγασκάρη [17][20].



**Εικόνα 12: Παραγωγή κόκκων καφέ παγκοσμίως για το έτος 2020 [18].**

### 2.3.2 Χαρακτηριστικά του καφέ

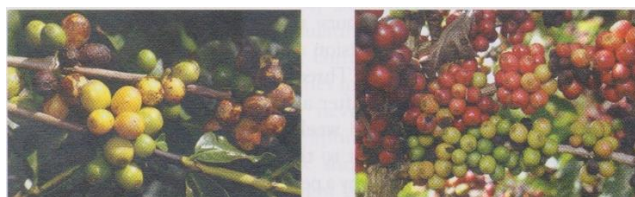
Το γένος *Coffea* ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια *Rubiaceae* και στην υποοικογένεια *Ixoroideae*. Το φρούτο του καφέ αποτελείται από δύο καρπούς ενσωματωμένους σε ένα σαρκώδες περικάρπιο με ένα κολλώδες στρώμα που έχει γλυκιά γεύση, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να αποτελείται κι από έναν καρπό, οπότε κι ονομάζεται reaberry. Οι δύο καρποί, που παρουσιάζονται ως δύο ημισφαίρια, περιβάλλονται από το σπερματόδερμα (silverskin), το οποίο έχει κιτρινωπό χρώμα, ενώ το ινώδες περικάρπιο (parchment) είναι αυτό που χωρίζει τα δύο ημισφαίρια και παράλληλα, τα καλύπτει. Εξωτερικά, το φρούτο έχει πράσινο χρώμα, ενώ, όσο ωριμάζει το χρώμα του γίνεται ινώδες ή βαθυκόκκινο (Εικόνα 13) [17][20].



**Εικόνα 13: Το φρούτο του καφεόδεντρου ολόκληρο (αριστερά) και σε τομή (δεξιά).**



Τα φρούτα του καφεόδεντρου ωριμάζουν 8 με 12 μήνες, αφότου ανθίσουν (Εικόνα 14). Στη συνέχεια, όταν είναι έτοιμα για συγκομιδή, συλλέγονται είτε με το χέρι, είτε με χρήση εξοπλισμού και ακολουθείται η διαδικασία του διαχωρισμού με βάση το βάρος τους, σε ελαφρύτερα και σε βαρύτερα. Έπειτα, για τη συγκομιδή του καρπού εφαρμόζονται δύο μέθοδοι, στη μία τα φρούτα ξηραίνονται κάτω από τον ήλιο ή με τη βοήθεια ξηραντήρων και στη συνέχεια συλλέγεται ο καρπός και στη δεύτερη, τα φρούτα βρέχονται και αφού τους ασκηθεί πίεση δίνουν τον καρπό του καφέ. Κατόπιν, ο καρπός ξηραίνεται περαιτέρω, ώστε να απομακρυνθεί το ποσοστό υγρασίας που μπορεί να περιέχει και να φτάσει σε ένα ποσοστό μικρότερο του 12%, καθώς η παρουσία υγρασίας προσδίδει στον καφέ μια αίσθηση μούχλας. Πριν το ψήσιμο του καφέ, ο ξηραμένος καρπός καθαρίζεται, απομακρύνεται το εξωτερικό του περίβλημα και κόβεται σε μικρότερο μέγεθος, ενώ κατά το ψήσιμο θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που ξεκινούν από 100 °C έως τελική θερμοκρασία τους 200 °C, και από πράσινο χρώμα μετατρέπεται σε καφέ. Το στάδιο του καβουρδίσματος είναι το πιο βασικό, καθώς είναι αυτό που καθορίζει την ποιότητα και την εμπορική αξία του παραγόμενου καφέ [17][20].



**Εικόνα 14: Το άνθος του φρούτου του καφέ (αριστερά) και άγουρα (πράσινο χρώμα), ώριμα (κίτρινο και κόκκινο χρώμα) και σαπισμένα (σκούρο κόκκινο χρώμα) φρούτα της ποικιλίας C. Arabica.**

### 2.3.3 Χημική σύσταση καφέ

Η σύσταση του καφέ δεν είναι σταθερή και μεταβάλλεται ανάλογα με το περιβάλλον, τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται σε κάθε περιοχή, την ποικιλία του καφέ, καθώς και τη μέθοδο με την οποία συλλέγεται και γενικά,

επεξεργάζεται. Συγκριτικά, η χημική σύσταση του C. Arabica και του C. Robusta παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7) [17][20].

**Πίνακας 7: Χημική σύσταση Coffee Arabica και Coffee Robusta.**

Συστατικό/Ποσοστό	C. Arabica (%)	C. Robusta (%)
<b>Καφεΐνη</b>	1.2	2.4
<b>Τριγονεΐνη</b>	1.0	0.7
<b>Αμινο-οξέα</b>	0.5	0.8
<b>Χλωρογενικά Οξέα</b>	7.1	10.3
<b>Λιπίδια</b>	16 (13 – 17)	10 (7 – 11)
<b>Υδατάνθρακες</b>	38	41.5
<b>Ανόργανα</b>	4.5	4.7

Η πιο δραστική ένωση στον καφέ είναι η καφεΐνη, παρά το γεγονός ότι βρίσκεται σε μικρή περιεκτικότητα. Είναι η ουσία που προσδίδει στον καφέ ψυχοδιεγερτικές ιδιότητες και η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο βασικά είδη καφέ, τον Arabica και τον Robusta. Η καφεΐνη είναι η ένωση με χημικό τύπο  $C_8H_{10}N_4O_2$ , μια λευκή, κρυσταλλώδης σκόνη που ανήκει στην κατηγορία των αλκαλοειδών της ξανθίνης. Έχει υψηλή αντιοξειδωτική δράση, η οποία πολλές φορές είναι αρκετά υψηλότερη από τρόφιμα όπως τα λαχανικά και τα φρούτα.

#### 2.3.4 Αντιοξειδωτική δράση καφέ

Όπως προαναφέρθηκε, ο καφές είναι μια καλή πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, τα οποία είναι απαραίτητα στη διατροφή του ανθρώπου για τη διατήρηση της καλής του υγείας. Ο σκοπός τους είναι να προστατεύουν τα κύτταρα από τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται κατά τις μεταβολικές διαδικασίες, ενισχύοντας την άμυνα του οργανισμού απέναντι σε αυτές τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Αυτές οι ελεύθερες ρίζες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για τον οργανισμό καθώς είναι αιτία σοβαρών παθήσεων, όπως είναι καρδιαγγειακές παθήσεις, ακόμα και μορφές καρκίνου. Η προστασία του ανθρώπινου οργανισμού μέσω των αντιοξειδωτικών του καφέ είναι σε πλήρη συσχέτιση με την προστασία του πολυμερικού υποστρώματος με τα αντίστοιχα αντιοξειδωτικά, καθώς ο μηχανισμός δράσης των ριζών είναι ανάλογος.

Η αντιοξειδωτική δράση του καφέ οφείλεται, κυρίως, στην υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά οξέα. Η περιεκτικότητα αυτή επηρεάζεται από το είδος και την προέλευση του καφέ καθώς και από τη διαδικασία με την οποία παρασκευάζεται. Γενικά, κατά το καβούρδισμα, παρατηρείται πως τα φαινολικά οξέα υποβαθμίζονται ή/και παίρνουν δομή πολυμερών, ανάλογες των συνθηκών ψησίματος. Ακόμη, θετική επίδραση έχουν τα χλωρογενικά οξέα μετά τη διαδικασία του καβουρδίσματος, τα οποία αυξάνουν την αντιοξειδωτική δράση του καφέ. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αντιοξειδωτική δράση του καφέ είναι οι συνθήκες στις οποίες εκχυλίζεται ο καφές ως ρόφημα, όπως είναι η αναλογία νερού/καφέ και η θερμοκρασία και η πίεση του νερού, ενώ και οι συνθήκες αποθήκευσης, δηλαδή η θερμοκρασία και η παρουσία οξυγόνου, παίζουν σημαντικό ρόλο στην διατήρηση των φαινολικών οξέων που προσδίδουν την αντιοξειδωτική δράση στον καφέ [21][22].

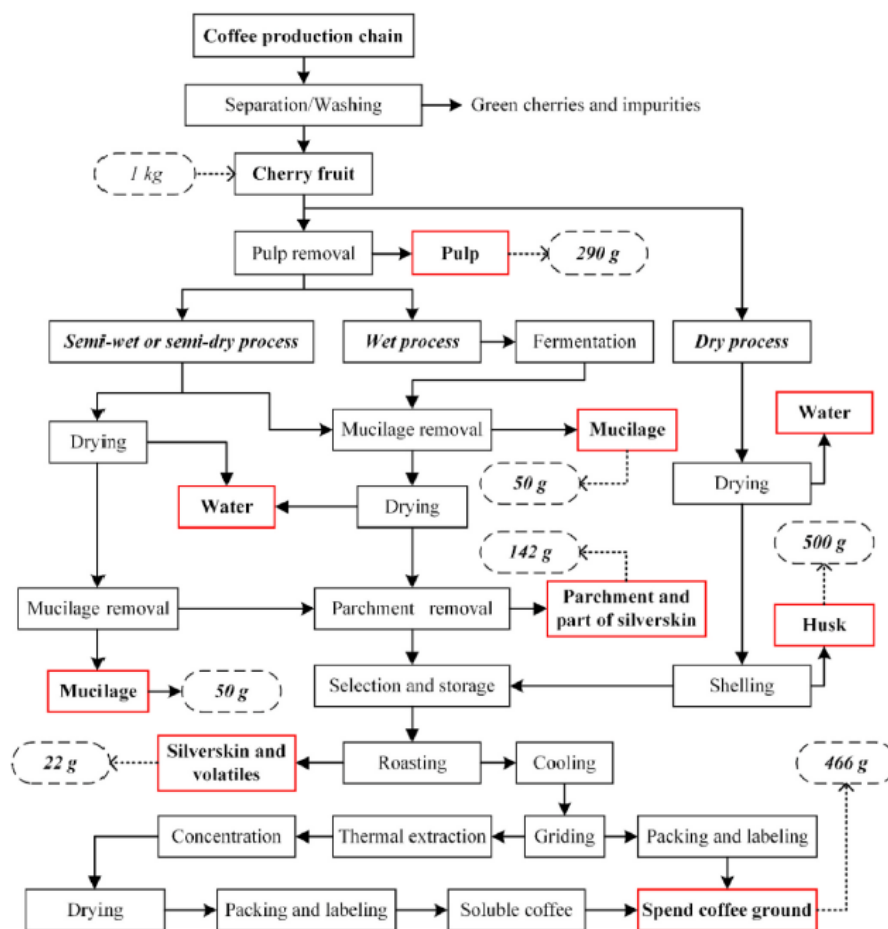
### 2.3.5 Υπόλειμμα καφέ

Η κατανάλωση καφέ, συνεχώς αυξάνεται τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα να αυξάνονται και τα απόβλητα που προέρχονται από αυτή. Κατά την επεξεργασία του καρπού του καφέ, το φυτικό μέρος του, δηλαδή το εξωτερικό περικάρπιο και η σάρκα, απορρίπτονται, όμως, το μεγαλύτερο ποσοστό των αποβλήτων προέρχεται από το υπόλειμμα του καφέ (Spent Coffee Residue, SCR) μετά την παραγωγή του ροφήματος. Το SCR αντιπροσωπεύει το 90-92% της μάζας των κόκκων του καφέ που χρησιμοποιούνται, ενώ κατά την παρασκευή 1 τόνου ροφήματος καφέ παράγονται 480 kg SCR [23].

Όπως συμπεραίνεται, η ποσότητα αποβλήτων, που προέρχονται από την επεξεργασία του καφέ και την παραγωγή του ροφήματός του είναι σημαντική, με τις μεθόδους διαχείρισης των αποβλήτων να μην είναι οι πλέον κατάλληλες, καθώς συστατικά που περιέχονται σε αυτά χαρακτηρίζονται ως τοξικά. Τέτοια συστατικά είναι η καφεΐνη, διάφορες ταννίνες και πολυφαινόλες, τα οποία αν αποθεθούν στο περιβάλλον το μολύνουν, ενώ αν οδηγηθούν σε καύση αποβάλλουν τοξικά αέρια. Έτσι, είναι απαραίτητη μια εναλλακτική διαχείριση, η οποία μπορεί να είναι η παραγωγή ενός εναλλακτικού καυσίμου ή η χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά [23].

Ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής του καφέ καθώς και οι ροές αποβλήτων που δημιουργούνται παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4). Η ποσοτικοποίηση προκύπτει με βάση 1 kg ξηρής μάζας καρπών καφεόδεντρου. Σε κόκκινο πλαίσιο παρουσιάζονται οι ροές αποβλήτων [23].

Η μεγαλύτερη ποσότητα SCR προέρχεται από καφετέριες, εστιατόρια και οικιακές συσκευές παραγωγής καφέ, ενώ σημαντική πηγή αποτελούν και οι βιομηχανίες παραγωγής στιγμιαίου καφέ. Στην τελευταία περίπτωση, η σύσταση του SCR είναι διαφορετική, καθώς οι συνθήκες εκχύλισης είναι εντονότερες, ώστε η απόδοση της διεργασίας να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, όμως οι ουσίες που προσδίδουν την αντιοξειδωτική δράση είναι μειωμένες σε σχέση με την περίπτωση του SCR που προέρχεται από μικρότερης κλίμακας εκχυλίσεις [24].



**Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής αποβλήτων κατά την επεξεργασία και την παραγωγή του ροφήματος του καφέ, με ποσοτικοποίηση επί ξηρής μάζας.**

### 2.3.5.1 Χημική Σύσταση υπολείμματος καφέ

Η σύσταση του υπολείμματος του ροφήματος του καφέ (SCR) εξαρτάται από την διαδικασία παραγωγής του ροφήματος, την ποικιλία του καφέ και τις συνθήκες παραγωγής του, όμως στις περισσότερες περιπτώσεις η σύσταση είναι παρόμοια. Το μεγαλύτερο ποσοστό αντιστοιχεί σε πολυσακχαρίτες, όπως είναι η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, οι οποίες αποτελούν πάνω από το 50% της σύστασης, ενώ ένα 20% αποτελούν η λιγνίνη και διάφορες πρωτεΐνες. Τέλος, περιέχονται σε ποσοστό 15% κάποια έλαια, ενώ σε πολύ μικρότερα ποσοστά εντοπίζονται φαινολικά συστατικά, καφεΐνη και ταννίνες. Μια τυπική σύσταση παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 8), με τις τιμές να αναφέρονται σε g ως προς 100g ξηρής βάσης [25].

**Πίνακας 8: Σύσταση υπολείμματος καφέ (SCR) σε 100g ξηρής βάσης.**

Συστατικό	Σύσταση (g/100 g ξηρής βάσης)
Κυτταρίνη	12.4
Ημικυτταρίνη	39.1
Αραβινόζη	3.6
Μανόζη	19.1
Γαλακτόζη	16.4
Λιγνίνη	23.9
Αδιάλυτη	17.6
Διαλυτή	6.3
Τέφρα	1.3
Πρωτεΐνη	17.4
Άζωτο	2.8



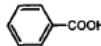
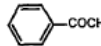
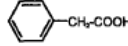
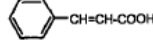
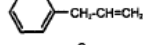
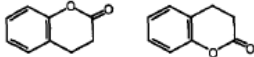

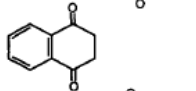
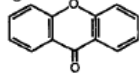
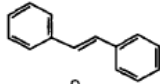
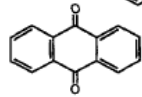
Κάποιες από τις βασικές χημικές ενώσεις που προσδίδουν στον καφέ και κατά συνέπεια στο υπόλειμμα του ροφήματος του καφέ την αντιοξειδωτική δράση, αναλύονται στη συνέχεια.

### 2.3.5.2 Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες παρουσιάζονται σε όλα τα οργανικά και φυτικά προϊόντα, ενώ βρίσκονται και στον ανθρώπινο οργανισμό ως προϊόν του μεταβολισμού. Οι πολυφαινόλες αποτελούνται από τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο, ο

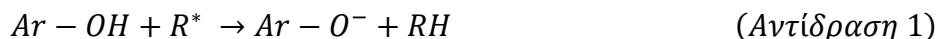
οποίος συνδέεται με μία ή και περισσότερες υδροξυλομάδες. Γενικά, έχουν αναγνωριστεί πάνω από 8000 είδη πολυφαινόλων, οι οποίες κυμαίνονται από απλά μόρια, χαμηλού μοριακού βάρους μέχρι περίπλοκα μόρια. Οι βασικές κατηγορίες, στις οποίες χωρίζονται οι πολυφαινόλες ως προς τη χημική τους δομή, είναι 10, με τις σημαντικότερες αυτών να είναι τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα, οι οποίες με τη σειρά τους χωρίζονται σε υποκατηγορίες. Η κατάταξη αυτών παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 9) [26].

**Πίνακας 9: Κατηγοριοποίηση πολυφαινόλων με βάση τη χημική τους δομή.**

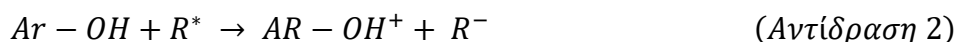
Class	Basic Skeleton	Basic Structure
Simple phenols	C <sub>6</sub>	
Benzoquinones	C <sub>6</sub> <sup>□</sup>	
Phenolic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	
Acetophenones	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	
Phenylacetic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	
Hydroxycinnamic acids	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Phenylpropenes	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Coumarins, isocoumarins	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Chromones	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	
Naftoquinones	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	
Xanthenes	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	
Stilbenes	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	
Anthraquinones	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	
Flavonoids	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	
Lignans, neolignans	(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Lignins	(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	

Η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινόλων περιγράφεται με τον παρακάτω μηχανισμό. Αρχικά, το μόριο απενεργοποιεί την ελεύθερη ρίζα, προσφέροντας ένα άτομο υδρογόνου ή ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Στην πρώτη περίπτωση, το

αντιοξειδωτικό (Ar-OH) αντιδρά με την ελεύθερη ρίζα ( $R^*$ ), σύμφωνα με την αντίδραση (αντίδραση 1)



Στην άλλη περίπτωση, το ηλεκτρόνιο της ελεύθερης ρίζας μεταφέρεται στο αντιοξειδωτικό, όπως φαίνεται και στην επόμενη αντίδραση (αντίδραση 2)

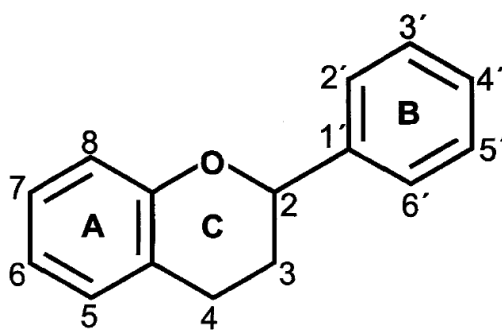


Και στις δύο περιπτώσεις, τα προϊόντα δεν είναι επιβλαβή και επικίνδυνα, ενώ παράλληλα, είναι σταθερά [27].

Όπως προαναφέρθηκε, οι πολυφαινόλες είναι σημαντικές για τον καφέ και τα υπολείμματά του, καθώς είναι αυτές που του προσδίδουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση, προστασία ενάντια σε καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκινικά κύτταρα.

#### 2.3.5.2.1 Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν την πιο συνηθισμένη κατηγορία πολυφαινολών και αποτελούνται από δύο αρωματικούς δακτύλιους, οι οποίοι ενώνονται μέσω μιας γέφυρας τριών ανθράκων. Ο συντακτικός τύπος των φλαβονοειδών παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 15) [26].



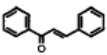
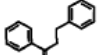
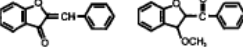
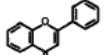
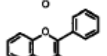
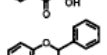
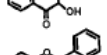
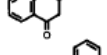
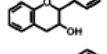
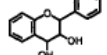
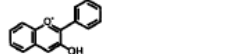

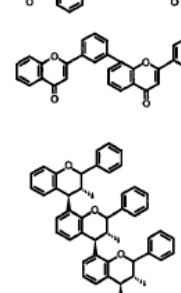
**Εικόνα 15: Συντακτικός τύπος φλαβονοειδών.**

Τα φλαβονοειδή διακρίνονται σε 13 βασικές υποκατηγορίες με βάση τη χημική τους δομή και το βαθμό κορεσμού του δακτυλίου C, οι βασικότερες των οποίων είναι οι φλαβόνες, οι φλαβανόνες, οι φλαβονόλες, οι φλαβανόλες, οι

ανθοκυανιδίνες και οι ισοφλαβόνες. Οι υποκατηγορίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 10) [26][27][28].

Τα περισσότερα φλαβονοειδή έχουν σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος και είναι διαλυτά με βάση τη χημική τους δομή και την πολικότητα. Κάποια από αυτά μπορούν να σχηματίσουν εστερικούς δεσμούς με τα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος, με αποτέλεσμα, να μπορούν να διαλύονται ευκολότερα σε αλκαλικό περιβάλλον ή να παραμένουν σε ινώδη μήτρα [26].

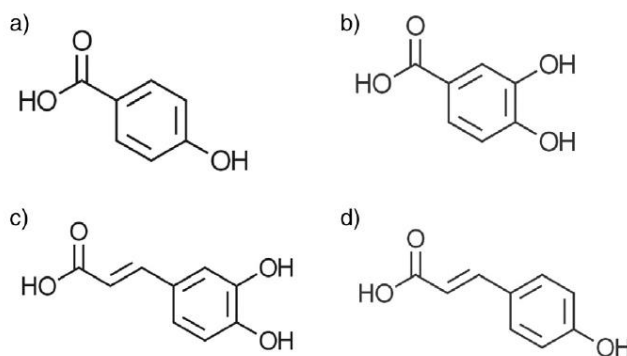
**Πίνακας 10: Κατηγορίες φλαβονοειδών.**

Flavonoid	Basic Structure
Chalcones	
Dihydrochalcones	
Aurones	
Flavones	
Flavonols	
Dihydroflavonol	
Flavanones	
Flavanol	
Flavandiols or leucoanthocyanidin	
Anthocyanidin	
Isoflavonoids	
Biflavonoids	
Proanthocyanidins or condensed tannins	



### 2.3.5.2.2 Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα ανήκουν στην κατηγορία των πολυφαινολών κι αποτελούνται από τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο συνδεδεμένο με καρβοξυλικό οξύ. Έτσι, τα φαινολικά οξέα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το καρβοξυλικό οξύ από το οποίο προέρχονται, σε παράγωγα του βενζοϊκού οξέος όπου κι ονομάζονται υδροξυβενζοϊκά και σε παράγωγα του κινναμικού οξέος οπότε και ονομάζονται υδροξυκινναμικά. Στην κατηγορία των υδροξυκινναμικών οξέων ανήκει το καφεϊκό και το κουμαρικό οξύ. Ο συντακτικός τύπος κάποιων υδροξυβενζοϊκών οξέων καθώς και του καφεϊκού και του κουμαρικού οξέος παρουσιάζονται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 16) [27].



**Εικόνα 16: Συντακτικός τύπος: (a) p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, (b) 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, (c) καφεϊκό οξύ, (d) p-κουμαρικό οξύ.**

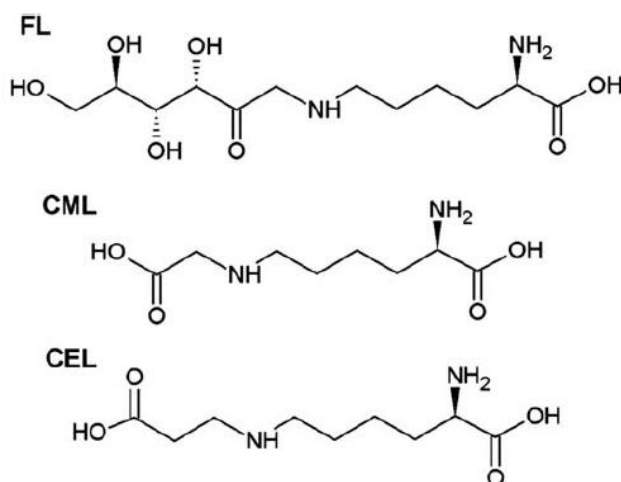
Τα φαινολικά οξέα είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά, τα οποία προσδίδουν αντιβακτηριδιακό, αντικό, αντικαρκινικό, αντιφλεγμονώδη και αγγειοδιασταλτικό χαρακτήρα στα φυτικά προϊόντα, στα οποία περιέχονται [27].

### 2.3.5.2.3 Μελανοϊδίνες

Οι μελανοϊδίνες είναι οι φαινολικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, που παράγονται από τις αντιδράσεις Maillard, κατά τις οποίες τα σάκχαρα και άλλα συστατικά των κόκκων του καφέ αντιδρούν με ελεύθερες αμινο-ομάδες σχηματίζοντας αζωτούχες ενώσεις καφέ χρώματος. Ο προσδιορισμός τους στο SCR είναι δύσκολος μέσω αναλύσεων, λόγω της πολυπλοκότητας και της

δυσκολίας στην απομόνωσή τους, όμως υπολογίζεται να είναι περίπου το 25% της συνολικής ξηρής μάζας. Τυπικά, κάποιες από τις μελανοΐδινες που εμφανίζονται στο υπόλειμμα του καφέ παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 17) [29].

Η δράση των μελανοϊδών, προερχόμενες από καφέ, προς όφελος του ανθρώπινου οργανισμού έχει μελετηθεί κατά το παρελθόν, με τις μελέτες να αναφέρουν πως διακρίνονται από υψηλή αντιοξειδωτική δράση και ικανότητα να αναστέλλουν κάποιες τοξικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της γλυκοζυλίωσης, δηλαδή την προσκόλληση σακχάρου σε πρωτεΐνες ή λιπίδια. Επίσης, χαρακτηρίζονται για την αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδη, αντικαρκινική και αντιυπερτασική τους δράση, καθώς και τη ρύθμιση βακτηρίων σε ζωτικά όργανα του ανθρώπου [29].



**Εικόνα 17: Κάποιες από τις μελανοΐδινες που εμφανίζονται στον καφέ: FL [N<sup>E</sup>- (φρουκτοζυλ)λυσίνη], CML [N<sup>E</sup>-(καρβοξυμεθυλ)λυσίνη] και CEL [N<sup>E</sup>-(καρβοξυαιθυλ)λυσίνη].**

## 2.4 Βιβλιογραφία

- [1] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. «Σημειώσεις μαθήματος “Επεξεργασία Πολυμερών”». Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα 2020.

- [2] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου. «Χημεία Πολυμερών». Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη. 2006.
- [3] G. Pritchard. "Quick Reference guide". In: *Plastics Additives. An A-Z reference*. 1<sup>st</sup> edition. London: Chapman & Hall. 1998.
- [4] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιάς, Δ. Μπικιάρης. «Τεχνολογία Πολυμερών». Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη. 2009.
- [5] Επιμέλεια Σ. Ν. Βουγιούκα, Δ. Μ. Κορρές. «Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων. Εκδόσεις ΕΜΠ». Αθήνα. 2020. Σελ 97 – 103.
- [6] BASF. Plastic Additives. IRGANOX® 1010 – Technical Datasheet. Switzerland.
- [7] R. Wieboldt, K. Kempfert, D. Dalrymple. "Analysis of Antioxidants in Polyethylene Using Supercritical Fluid Extraction/Supercritical Fluid Chromatography and Infrared Detection". *Applied Spectroscopy*. 1990; 44 (6): 1028 – 1034.
- [8] BASF. Industrial Coatings, Construction. IRGANOX® 1076 – Technical Datasheet. Switzerland.
- [9] BASF. Industrial Coatings. IRGAFOS® 168 – Technical Datasheet. Switzerland.
- [10] J. Garde, R. Catalá, R. Gavara, R. Hernandez. "Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty foods simulants". *Food Additives & Contaminants*. 2001; 18 (8): 750 – 762.
- [11] J. Hahladakis, C. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, P. Purnell. "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling". *Journal of Hazardous Materials*. 2018; 344: 179 - 199.
- [12] N. Haider, S. Karlsson. "Kinetics of Migration of Antioxidants from Polyolefins in Natural Environments as a Basis for Bioconversion Studies". *Biomacromolecules*. 2000; 1: 481 – 487.
- [13] V. Ambrogi, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, P. Persico. "Natural antioxidants for polypropylene stabilization". *Polymer degradation and Stability*. 2011; 96: 2152 – 2158.
- [14] Ι. Σταμούλου. (2019). ΤΑ ΠΟΛΥΤΙΜΑ ΦΥΣΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ. <https://blog.kotsovolos.gr/ta-polytima-fysika-antioxeidotika/> (06/01/2023).
- [15] J. Hernández-Fernández, E. Rayón, J. López, M. Arrieta. "Enhancing the Thermal Stability of Polypropylene by blending with Low Amounts of Natural Antioxidants". *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019; 304: 1900379.
- [16] B. Kirschweg, D. Tátraaljai, E. Földes, B. Pukánszky. "Natural antioxidants as stabilizers for polymers". *Polymer Degradation and Stability*. 2017; 145: 25 – 40.

- [17] A. Illy, R. Viani. "Espresso Coffee. The science of quality". 2<sup>nd</sup> Edition. Elsevier Academic Press. 2005.
- [18] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Coffee bean production, 2020. <https://ourworldindata.org/grapher/coffee-bean-production> (06/01/2023).
- [19] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Coffee production by region, 1961 to 2020. <https://ourworldindata.org/grapher/coffee-production-by-region> (06/01/2023).
- [20] H. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle. "Coffee, Tea, Cocoa". In: Food Chemistry. 4<sup>th</sup> Edition. Leipzig: Springer. 2009.
- [21] B. Cämmerer, L. Kroh. "Antioxidant activity of coffee brews". European Food Research and Technology. 2006; 223: 469 – 474.
- [22] M. Pérez-Martinez, B. Cämmerer, M. Paz De Peña, C. Cid, L. Kroh. "Influence of Brewing Method and Acidity Regulators on the Antioxidant Capacity of Coffee Brews". Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010; 58: 2958 – 2965.
- [23] C. Martinez, J. Saari, Y. Melo, M. Cardoso, G. Almeida, E. Vakkilainen. "Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021; 137: 110585.
- [24] C. Galanakis. "State of the art in coffee processing by-products" In: Handbook of Coffee Processing By-Products. Sustainable Applications. 1<sup>st</sup> Edition. Elsevier Academic Press. 2017.
- [25] J. McNutt, Q. He. "Spent coffee grounds: A review on current utilization". Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019; 71: 78 – 88.
- [26] L. Bravo. "Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance". Nutrition Reviews. 1998; 56 (11): 317 – 333.
- [27] M. Oroian, I. Escriche. "Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis". Food Research International. 2015; 74: 10 – 36.
- [28] M. Brewer. "Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications". Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2011; 10 (4): 221 – 247.
- [29] A. Moreira, F. Nunes, M. Domingues, M. Coimbra. "Coffee melanoidins: structures, mechanisms of formation and potential health impacts". Food & Function. 2012; 3: 903 - 915.

### Κεφάλαιο 3: Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η σταθεροποίηση εμπορικού ανακυκλωμένου PP (PCR-PP) με χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολειμματικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η χρήση εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ (SCR) ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο, ενώ η ανάτηξη-ανασταθεροποίηση, κατά την οποία ενσωματώνονται τα πρόσθετα στην πολυμερική μήτρα, πραγματοποιείται σε συνθήκες, που εξασφαλίζεται η θερμική σταθερότητα των αντιοξειδωτικών.

Απώτερος στόχος είναι η χρήση πράσινων τεχνολογιών ανακύκλωσης με αξιοποίηση υλικών που έχει ολοκληρωθεί ο πρώτος κύκλος ζωής τους και με κατάλληλη επεξεργασία προορίζονται για έναν δεύτερο κύκλο. Βιβλιογραφικά, υπάρχουν μελέτες, στις οποίες μελετάται η χρήση αντιοξειδωτικών από φυσικές αλλά και υπολειμματικές πηγές για τη σταθεροποίηση των πολυολεφινών με θετικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, οι P. Cerruti et al. [1] εξέτασαν τη χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα βιομηχανίας κρασιού και επεξεργασίας ντομάτας ως σταθεροποιητές για φιλμ πολυπροπυλενίου. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη έρευνα, το ποσοστό 2% wt. φυσικών αντιοξειδωτικών, έχει θετικά αποτελέσματα συγκριτικά με τη χρήση 0.2% wt. συνθετικού αντιοξειδωτικού (Irganox 1010), ενώ όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση των προσθέτων, αυτή είναι υψηλότερη όταν χρησιμοποιούνται σπόροι κόκκινου σταφυλιού, ακολούθως όταν χρησιμοποιούνται σπόροι λευκού σταφυλιού και μικρότερη για εκχυλίσματα ντομάτας. Επίσης, βρέθηκε πως το εκχύλισμα από τα υπολείμματα ντομάτας, το οποίο περιέχει κυρίως καροτενοειδή, είναι πιο ευαίσθητο στην θερμική καταπόνηση, σε σχέση με τους σπόρους των δύο ειδών σταφυλιών, όπου την αντιοξειδωτική δράση προσδίδουν πολυφαινολικές ενώσεις και μπορούν να προσφέρουν μια πιο μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα στο πολυπροπυλένιο. Ο ίδιος ερευνητής σε άλλη μελέτη [2], εξέτασε τη χρήση εκχυλίσματος από πεύκο, ένα εκχύλισμα παραπροϊόντων, που περιέχει πολυφαινολικές ενώσεις, από τη βιομηχανία κρασιού κι ένα βάλσαμο από την επεξεργασία ντομάτας, με καροτενοειδείς ενώσεις, προς σταθεροποίηση του

πολυπροπυλενίου. Από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε πως το εκχύλισμα σταφυλιών παρείχε τη μεγαλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα στην οξειδωτική υποβάθμιση του PP, ενώ το εκχύλισμα ντομάτας, εξαιτίας της ευαισθησίας του στην αυτο-οξείδωση δεν μπόρεσε να σταθεροποιήσει το πολυπροπυλένιο αποτελεσματικά. Τέλος, το εκχύλισμα από πεύκο παρείχε βραχυπρόθεσμη σταθεροποίηση, ενώ οι μηχανικές ιδιότητές του, έχουν περιθώρια βελτίωσης με ομοιογενή διασπορά. Οι A. Gregorová et al. [3] ερεύνησαν τη χρήση λιγνίνης, φαινολική ένωση που απαντάται σε φυσικές πηγές, για την προστασία πολυπροπυλενίου και ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου από οξειδωτική υποβάθμιση. Η εκτίμηση της σταθερότητας προσεγγίστηκε με τον δείκτη αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας, ο οποίος προσδιορίστηκε από το χρόνο από όπου ξεκινά η οξειδωτική υποβάθμιση (OIT), και προέκυψε πως η αποτελεσματικότητα της λιγνίνης είναι καλύτερη για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 5% wt., ενώ την πιο αυξημένη αποτελεσματικότητα παρουσίασε το μίγμα συνθετικού αντιοξειδωτικού (Irganox 1010) και της λιγνίνης και για τους δύο τύπου πολυπροπυλενίου. Ακόμη, οι K. Iyer et al. [4] μελέτησαν την απευθείας χρήση υπολειμμάτων καφέ προς σταθεροποίηση του LDPE, από το οποίο παρατηρήθηκε πως σε συγκέντρωση 12% wt. SCR το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης μειώθηκε κατά 4.5% μετά από 10 κύκλους εκβολής σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο LDPE, στο οποίο ο συγκεκριμένος δείκτης αυξήθηκε εξαιτίας της σχάσης των αλυσίδων.

Από τις ενδεικτικές βιβλιογραφίες που προαναφέρθηκαν, προκύπτει πως υπάρχει μια τάση προς χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολειμματικές πηγές προς σταθεροποίηση των πολυμερών. Εμπνευσμένοι από τις συγκεκριμένες μελέτες, προέκυψε και η έρευνα της επίδρασης των φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ σε ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο προς σχηματισμό ενός σταθεροποιημένου υλικού, ικανού να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις των εφαρμογών που προορίζονται τα προϊόντα με παρθένα υλικά, ενώ για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης δοκιμάστηκε και η απευθείας χρήση του υπολείμματος καφέ προς σταθεροποίηση του ανακυκλωμένου PCR-PP.

Σε πρώτο στάδιο, μελετάται η χρήση εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ σε PCR-PP, σε συνθήκες που έχουν εξεταστεί σε

προηγούμενη διπλωματική εργασία [5], ώστε να εξεταστεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Συνεπώς, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την απομόνωση των φυσικών αντιοξειδωτικών σε μεγάλη κλίμακα (scale up) στην προηγούμενη διπλωματική, δηλαδή εκχύλιση με συμβατική θέρμανση για 90 min στους 70 °C και οι οποίες αποδίδουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινολικές ενώσεις, χρησιμοποιούνται και σε αυτήν την περίπτωση. Αρχικά, πραγματοποιείται χαρακτηρισμός του μη σταθεροποιημένου PCR-PP με προσδιορισμό των θερμικών, κυρίως, ιδιοτήτων του και των δεικτών οξειδωτικής υποβάθμισης και στη συνέχεια το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών ενσωματώνεται, αρχικά, σε συγκέντρωση 4% wt. και στη συνέχεια αραιώνεται, ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 1% wt.. Κατόπιν, πραγματοποιούνται οι χαρακτηρισμοί που πραγματοποιήθηκαν για το μη σταθεροποιημένο υλικό προς εκτίμηση της ενσωμάτωσης και της επίδρασης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο πολυμερές. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν 5 κύκλοι εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα και ανάλογοι χαρακτηρισμοί για κάθε κύκλο, ώστε να εξεταστεί η θερμική σταθερότητα του εξεταζόμενου υλικού. Έτσι, τα αποτελέσματα του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, του σταθεροποιημένου με φυσικά αντιοξειδωτικά της παρούσας και της προηγούμενης διπλωματικής παρατίθενται συγκριτικά.

Στο επόμενο στάδιο, ενσωματώνεται ένα συνθετικό αντιοξειδωτικό (Irganox 1010) στο ίδιο PCR-PP παρασκευάζοντας ένα compound αναφοράς (benchmark), ώστε να συγκριθεί η συμπεριφορά των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR-PP σε σχέση με αυτή των συνθετικών αντιοξειδωτικών. Σε αυτήν την περίπτωση, οι συγκεντρώσεις του συνθετικού αντιοξειδωτικού στο masterbatch και το compound είναι ίδιες με αυτές που έχουν χρησιμοποιηθεί στα αντίστοιχα masterbatch και compound των φυσικών αντιοξειδωτικών, ενώ και οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιούνται οι εκβολές στο δικόχλιο και στο μονοκόχλιο εκβολέα αλλά και οι χαρακτηρισμοί είναι ακριβώς οι ίδιοι.

Τέλος, εξετάστηκε και η περίπτωση χρήσης απευθείας του υπολείμματος καφέ (SCR) με στόχο να μελετηθεί κατά πόσο οι ενώσεις που δεν προσδίδουν κάποια αντιοξειδωτική δράση σε αυτό μπορούν να επηρεάσουν την αντιοξειδωτική δράση του προσθέτου που χρησιμοποιείται προς σταθεροποίηση της πολυμερικής μήτρας. Έτσι, παρασκευάστηκε κατευθείαν το compound και έπειτα

πραγματοποιήθηκαν οι κύκλοι εκβολής, με τους αντίστοιχους χαρακτηρισμούς τόσο για το compound όσο και για κάθε κύκλο εκβολής.

## Βιβλιογραφία

- [1] P. Cerruti, M. Malinconico, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, C. Carfagna. "Effects of natural antioxidants on the stability of polypropylene films". *Polymer Degradation and Stability*. 2009; 94: 2095 – 2100.
- [2] V. Ambrogì, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, P. Persico. "Natural antioxidants for polypropylene stabilization". *Polymer Degradation and Stability*. 2011; 96: 2152 – 2158.
- [3] A. Gregorová, Z. Cibulková, B. Košíková, P. Šimon. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2005; 89: 553 – 558.
- [4] K. Iyer, L. Zhang, J. Torkelson. "Direct Use of Natural Antioxidant-rich Agro-wastes as Thermal Stabilizer for Polymer: Processing and Recycling". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016; 4 (3): 881 – 889.
- [5] Δ. Κουράνου. "Ανακύκλωση πολυπροπυλενίου (PP) με χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών". Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ. Αθήνα. 2022.



### 4.1 Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια

Η πρώτη ύλη, που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση των φυσικών αντιοξειδωτικών, είναι υπολείμματα καφέ (Spent Coffee Residue, SCR) της ποικιλίας Arabica με πιθανές προσμίξεις κι από άλλες ποικιλίες. Το SCR προήλθε από την παρασκευή καφέ γνωστής αλυσίδας καταστημάτων (Coffee Island).

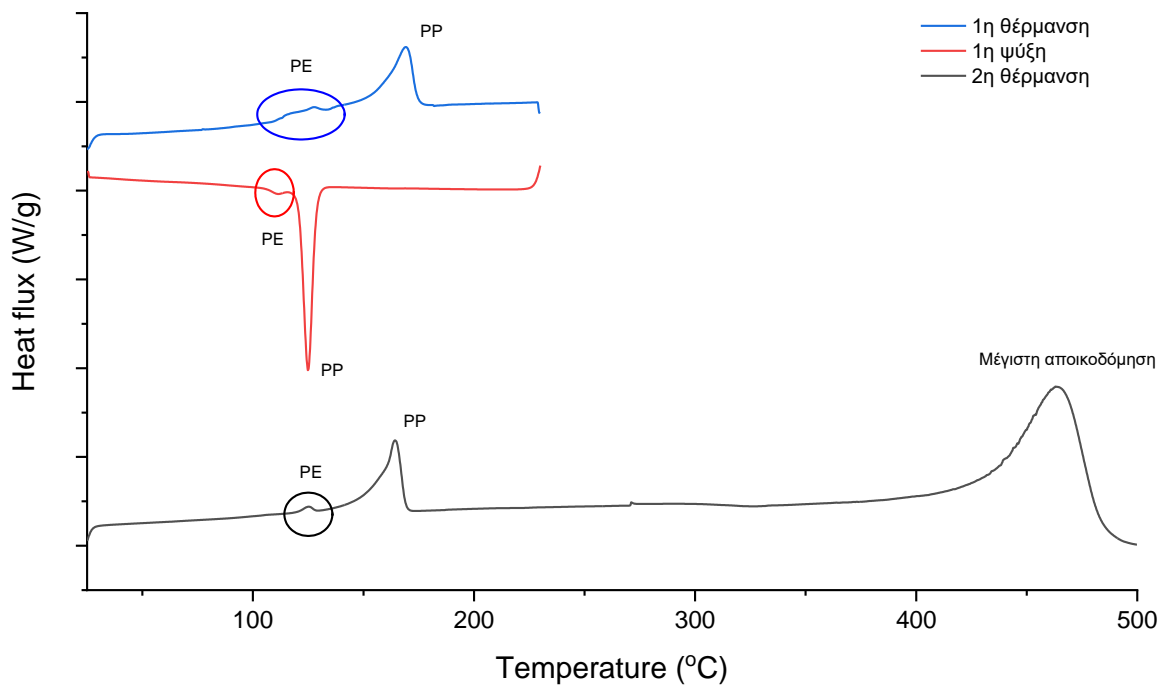
Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, ακόμη, είναι:

- Irganox 1010 σε μορφή σκόνης ( $C_{73}H_{108}O_{12}$ )
- Trolox σε μορφή σκόνης ( $C_{14}H_{18}O_4$ )
- Απιονισμένο νερό ( $H_2O$ )
- Αιθανόλη καθαρότητας 99.9% ( $C_2H_5OH$ )
- Αντιδραστήριο DPPH σε μορφή σκόνης ( $C_{18}H_{12}N_5O_6$ )
- Αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu
- Υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου (20% w/v  $Na_2CO_3$ )
- Υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου (5% w/v  $NaNO_2$ )
- Υδατικό διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (10% w/v  $AlCl_3$ )
- Υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ( $NaOH$  1M)

Το πολυπροπυλένιο, που χρησιμοποιήθηκε, προήλθε από την ελληνική βιομηχανία BIOMEΣ A.B.E.E και είναι εμπορικό ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (Post-Consumer Recycled, PCR), περιεκτικότητας 68% PP και 32% PE σε μορφή σφαιρικών σωματιδίων (Εικόνα 18), ενώ ενδέχεται να περιέχει εναπομείναντα συνθετικά αντιοξειδωτικά. Η σύσταση του PCR-PP ως προς την αναλογία PP και PE προέκυψε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων κορυφών του γραφήματος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) (Σχήμα 5).



Εικόνα 18: Ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο (PCR PP)



Σχήμα 5: Θερμογράφημα DSC PCR-PP.

## 4.2 Απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών

Το υπόλειμμα του καφέ, όπως παραλαμβάνεται, περιέχει υψηλό ποσοστό υγρασίας, για αυτό, αρχικά, υποβλήθηκε σε **ξήρανση**, ώστε να παραληφθεί ένα στερεό, λεπτόκοκκο και ξηρό υπόλειμμα (dried SCR). Η ξήρανση διεξήχθη ως εξής:

1. Το SCR απλώνεται σε κρυσταλλωτήρες ως λεπτό στρώμα.
2. Οι κρυσταλλωτήρες εισάγονται σε φούρνο κενού (τύπος OVA03100, Gallenkamp), στους 40 °C κι υπό κενό (400 mbar) για 72 h. Ενδιάμεσα, χρησιμοποιείται για 2 h στατικού τύπου αντλία, για την απομάκρυνση των ατμών, ώστε η ξήρανση να είναι αποτελεσματικότερη και να πραγματοποιηθεί γρηγορότερα.
3. Πραγματοποιείται ξήρανση με αέρα σε φούρνο με ράφια (τύπος SM 400, Memmert) σε θερμοκρασία 40 °C για 24 h.
4. Το ξηραμένο υπόλειμμα (dried SCR) φυλάσσεται σε αεροστεγή και αδιάφανα δοχεία.

Η διάρκεια των ξηράσεων αποτελεί συμπέρασμα μακροσκοπικών παρατηρήσεων, καθώς η τυπική μεθοδολογία της ζύγισης μέχρι σταθεροποίησης της μάζας δεν μπορεί να εφαρμοστεί, αφού η αρχική ποσότητα του SCR που οδηγείται προς ξήρανση είναι αρκετά μεγάλη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η διεργασία της **εκχύλισης**, όπου τα φυσικά αντιοξειδωτικά εκχυλίσθηκαν από το ξηραμένο υπόλειμμα του καφέ, κατά την οποία παρασκευάσθηκαν 2 batches. Για το ένα batch, ζυγίστηκαν 50 g ξηρού SCR σε αναλυτικό ζυγό (τύπος Explorer, OHAUS) και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως 1000 mL. Σε αυτό προστέθηκαν 500 mL διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O σε αναλογία 70:30 %v/v και ξεκίνησε η εκχύλιση με συμβατική θέρμανση εντός θερμαντικού μανδύα (τύπος RCT Basic, IKA) για 90 min κι υπό συνεχή ανάδευση. Αφού περατώθηκε η εκχύλιση, ακολούθησε διήθηση υπό κενό, όπου παραλήφθηκε το υγρό διήθημα, το οποίο με τη σειρά του οδηγήθηκε σε εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (τύπος Waterbath B-480, Büchi) στους 40 °C, υπό σταδιακά ελαττωμένη πίεση (175 έως 50 mbar) έως πλήρη εξάτμιση του διαλύτη (Εικόνα 19). Τελικά, για πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη από το προϊόν, πραγματοποιήθηκε ξήρανση υπό κενό σε ξηραντήρα συνδεδεμένο με αντλία κενού (Edward's V-710, Büchi) .



**Εικόνα 19: Εκχύλιση υπό συμβατική θέρμανση και συνεχή ανάδευση (αριστερά) και εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (δεξιά).**



Προϊόν ξήρανσης SCR

Προϊόν εκχύλισης

Προϊόν  
εξάτμισης

Τελικό  
προϊόν

**Εικόνα 20: Εικόνα προϊόντων αρχικής ξήρανσης υπολειμμάτων καφέ, εκχύλισης με συμβατική θέρμανση, εξάτμισης σε περιστροφικό εξατμιστήρα και τελικό προϊόν εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών.**

Η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση, δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 70 °C, αφού το σημείο βρασμού της αιθανόλης είναι 78 °C και επειδή είναι μια αρκετά πτητική ουσία, μπορεί να χαλάσει την αναλογία του διαλύτη [1].

Ο διαλύτης αλλά και η αναλογία του επιλέχθηκαν με βάση την καλύτερη απόδοση ως προς τα αντιοξειδωτικά με βάση τη βιβλιογραφία. Το νερό δεν

επιλέχθηκε ως διαλύτης, καθώς η συγκέντρωση των φλαβονοειδών και των φαινολικών οξέων είναι 1.5 με 2 φορές μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση χρήσης αιθανόλης. Από την άλλη, το περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις είναι μικρότερο όταν χρησιμοποιείται σκέτη αιθανόλη. Έτσι, επιλέχθηκε μίγμα αιθανόλης/νερού. Γενικά, το μίγμα μπορεί να διαλύσει μεγαλύτερο φάσμα φαινολικών και φλαβονοειδών, επειδή υπάρχει μεγαλύτερη έλξη των ενώσεων με την ένυδρη-υδατική αιθανόλη. Εξάλλου, η ανάκτηση φαινολικών ενώσεων επιτυγχάνεται με χρήση οργανικών και πολικών διαλυτών. Τέλος, η μεθανόλη δεν εξετάστηκε σα διαλύτης, εξαιτίας της τοξικότητάς του, η οποία το καθιστά μια λιγότερο φιλική λύση προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο [2][3].

### 4.3 Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών και ξηρού SCR στο PCR-PP

#### 4.3.1 Παραγωγή Masterbatch

**Τα φυσικά αντιοξειδωτικά** δεν ενσωματώθηκαν απευθείας στην πολυμερική μήτρα, αλλά αρχικά, παρασκευάστηκε το masterbatch, όπου τα αντιοξειδωτικά βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Το masterbatch παρασκευάζεται, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη ομοιογένεια κι άρα διασπορά του προσθέτου στο πολυμερές, αλλά και γιατί με αυτόν τον τρόπο η επίτευξη της επιθυμητής συγκέντρωσης των αντιοξειδωτικών στο τελικό προϊόν είναι καλύτερη. Η περιεκτικότητα των αντιοξειδωτικών προσθέτων σε ένα masterbatch, βιβλιογραφικά, αναφέρεται μεταξύ 5–10% ώστε να μπορεί, αργότερα, να αραιωθεί στο τελικό compound [4].

Οι ποσότητες που επιλέχθηκαν τόσο για την πολυμερική μήτρα, όσο και για το αντιοξειδωτικό πρόσθετο, επιλέχθηκαν λαμβάνοντας υπόψιν τους περιοριστικούς παράγοντες που υπάρχουν από την ποσότητα των παραγόμενων φυσικών αντιοξειδωτικών, όσο και από τον διαθέσιμο εργαστηριακό εξοπλισμό. Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν αυτές τις ποσότητες είναι:

1. Η τελική συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών στο compound θα πρέπει να είναι 1% w/w [5][6].



2. Η ποσότητα των φυσικών αντιοξειδωτικών που απομονώνονται είναι περίπου 5 g.

Οι υπολογισμοί για τις συγκεντρώσεις καθώς και οι ποσότητες που επιλέχθηκαν για την παραγωγή 100 g masterbatch, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 11).

**Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις και ποσότητες πρώτων υλών για την παραγωγή του masterbatch.**

	PCR-PP	Αντιοξειδωτικά
Συγκέντρωση (% wt)	96	4
Μάζα (g)	96	4

Πρακτικά, επειδή υπάρχουν απώλειες κατά τη διαδικασία της προανάμιξης, αλλά και της ανάμιξης στο δικόχλιο εκβολέα, οι ποσότητες ήταν λίγο μεγαλύτερες, χωρίς να μεταβάλλεται αυτή η αναλογία.

Η παραγωγή του masterbatch πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο εκβολέα (Εικόνα 21) (τύπος Haake, Thermo Fischer, PTW16, διαστάσεις μήτρας L/D = 25, 5 ζώνες θέρμανσης και μία ζώνη μήτρας, μήτρα κυκλικής διατομής 2mm) σε θερμοκρασία 200 °C και στροφές 50 rpm. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκβολής, καταγράφηκαν σε πραγματικό χρόνο η ροπή, η πίεση, οι στροφές και η θερμοκρασία στην έξοδο της μήτρας.



**Εικόνα 21: Δικόχλιος εκβολέας.**

Η παραγωγή του masterbatch, πιο αναλυτικά, έχει ως εξής:

1. Επίτευξη παρόμοιας κοκκομετρίας των φυσικών αντιοξειδωτικών μέσω χειρωνακτικού περιορισμού των μεγάλων συσσωματωμάτων (Εικόνα 22).
2. Ζύγιση 96 g πολυμερούς PCR PP και 4 g φυσικών αντιοξειδωτικών σε αναλυτικό ζυγό (τύπος AB104-S, Mettler Toledo).
3. Προανάμιξη χειροκίνητα και με τη βοήθεια Vortex σε πλαστικό κουτί.
4. Καθαρισμός του εκβολέα με περίπου 50 g καθαρό, παρθένο πολυμερές.
5. Εισαγωγή του μίγματος στον δικόχλιο εκβολέα, όπου πραγματοποιείται ένας κύκλος εκβολής σε θερμοκρασία 200 °C (σε όλες τις ζώνες) και στροφές 50 rpm.
6. Τεμαχισμός του προϊόντος σε τεμαχιστή (pelletizer) και συλλογή pellets σε σακούλες (Εικόνα 23).
7. Ζύγιση του τελικού προϊόντος, υπολογισμός (%) των απωλειών και αποθήκευση σε σκιερό και δροσερό μέρος.



**Εικόνα 22: Ομογενοποίηση κοκκομετρίας φυσικών αντιοξειδωτικών.**



**Εικόνα 23: Pellets παραγόμενου masterbatch.**

Για την **ενσωμάτωση του υπολείμματος καφέ** στην πολυμερική μήτρα δεν παρασκευάζεται masterbatch. Αυτό, γιατί από την απόδοση της διεργασίας της εκχύλισης, το 1% σε αντιοξειδωτικά πρόσθετα αντιστοιχεί σε 18.2 g υπολείμματος καφέ. Αυτό σημαίνει πως εάν παρασκευαζόταν masterbatch, το οποίο περιέχει 4% αντιοξειδωτικά, θα έπρεπε για ποσότητα 100 g να αναμιγνύονταν περίπου 73 g SCR με 27 g PCR-PP. Η ποσότητα αυτή είναι αρκετά μεγάλη, συνεπώς η εκβολή δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

#### 4.3.2 Παραγωγή Compound

Αφού παράχθηκε το masterbatch με τα **φυσικά αντιοξειδωτικά**, ακολούθησε η παραγωγή του compound. Η παραμετροποίηση της διεργασίας επιλέχθηκε με βάση βιβλιογραφικές αναφορές, ενώ η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε όπως αναλύθηκε προηγουμένως για το masterbatch.

Για τελική συγκέντρωση αντιοξειδωτικών προσθέτων 1% w/w στο compound, η αναλογία που επιλέχθηκε καθώς και οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή 200 g compound παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

**Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις και ποσότητες πρώτων υλών για την παραγωγή του compound.**

	PCR-PP	Masterbatch
Συγκεντρώσεις (% wt)	75	25
Μάζα (g)	150	50

Αναλυτικά, η παραγωγή του compound έχει ως εξής:

1. Ζύγιση 150 g πολυμερούς PCR PP και 50 g masterbatch σε αναλυτικό ζυγό (τύπος AB104-S, Mettler Toledo).
2. Προανάμιξη χειροκίνητα και με τη βοήθεια Vortex σε πλαστικό κουτί.
3. Καθαρισμός του εκβολέα με περίπου 50g καθαρό, παρθένο πολυμερές.
4. Εισαγωγή του μίγματος στον δικόχλιο εκβολέα, όπου πραγματοποιείται ένας κύκλος εκβολής σε θερμοκρασία 200 °C (σε όλες τις ζώνες) και στροφές 70 rpm.
5. Τεμαχισμός του προϊόντος σε τεμαχιστή (pelletizer) και συλλογή pellets σε σακούλες.



6. Ζύγιση του τελικού προϊόντος, υπολογισμός (%) των απωλειών και αποθήκευση σε σκιερό και δροσερό μέρος.

Το προϊόν παραγωγής του compound με 1% φυσικά αντιοξειδωτικά παρουσιάζεται στην Εικόνα 24.



**Εικόνα 24: Παραγόμενα pellets compound με 1% φυσικά αντιοξειδωτικά από υπολείμματα καφέ.**

**Για την ενσωμάτωση του υπολείμματος καφέ** στην πολυμερική μήτρα, όπως προαναφέρθηκε, το 1% σε αντιοξειδωτικά πρόσθετα αντιστοιχεί σε 18.2g υπολείμματος. Συνεπώς, το compound, που παρασκευάστηκε, αποτελείται από:

$$\text{Compound} = 81.8\text{g PCR-PP} + 18.2\text{g ξηρό SCR}$$

Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την παραγωγή του compound με ξηρό SCR, είναι ίδια με αυτή που αναλύθηκε προηγουμένως και εφαρμόστηκε στο compound των φυσικών αντιοξειδωτικών. Τα pellets του compound με ξηρό SCR που παρασκευάστηκε, έχουν τη μορφή της Εικόνα 25.



**Εικόνα 25: Παραγόμενα pellets compound με ξηρό SCR.**

#### **4.4 Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής**

Το compound, που παρήχθη, οδηγήθηκε σε επανεπεξεργασία πέντε κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα (τύπος Brabender Plasti-Corder PLE 330, διαστάσεις μήτρας  $L/D = 25$ ,  $L = 500$  mm,  $D = 20$  mm, 3 ζώνες θέρμανσης και μία ζώνη μήτρας, μήτρα κυκλικής διατομής 2mm) (Εικόνα 26), οι οποίοι αντιπροσωπεύουν ένα κύκλο σε βιομηχανικό επίπεδο. Έτσι, η διαδικασία της επανεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκε ως εξής:

1. Καθαρισμός μονοκόχλιου εκβολέα με καθαρό, παρθένο πολυμερές.
2. Εισαγωγή του compound στο μονοκόχλιο εκβολέα και πραγματοποίηση ενός κύκλου εκβολής σε θερμοκρασία 190 °C (σε όλες τις ζώνες) και στροφές 50 rpm.
3. Τεμαχισμός του προϊόντος σε τεμαχιστή (pelletizer) και συλλογή pellets σε σακούλες.
4. Ζύγιση του τελικού προϊόντος και υπολογισμός (%) των απωλειών.
5. Αποθήκευση 20 g προϊόντος και υποβολή του εναπομείναντος, σε νέο κύκλο εκβολής στις ίδιες συνθήκες.
6. Επανάληψη των βημάτων 2 έως 5, έως ότου το υλικό υποστεί 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.

7. Ξήρανση σε φούρνο (τύπος SM 400, Memmert) όλων των δειγμάτων στους 75 °C για 2 h.



**Εικόνα 26: Μονοκόχλιος εκβολέας.**

## 4.5 Χαρακτηρισμός υλικών

### 4.5.1 Περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC)

Για να χαρακτηριστεί το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών ως προς την περιεκτικότητά του σε ολικά φλαβονοειδή, έπρεπε να γίνει μια προετοιμασία του δείγματος. Αρχικά, ζυγίστηκαν 0.8 mg του εκχυλίσματος, τα οποία εισήχθησαν εντός φιαλιδίου και στη συνέχεια, προστέθηκε 1 mL διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30 %v/v). Έπειτα από καλή ανάδευση, ήπια θέρμανση σε υδατόλουτρο και χρήση υπερήχων για υποβοήθηση της διάλυσης, παρελήφθη τελικό διάλυμα, συγκέντρωσης C = 0.8 mg/mL. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία [7]:

1. Ανάμιξη 62.5 μL δείγματος με 37.5 μL υδατικού διαλύματος 5% NaNO<sub>2</sub> εντός φιαλιδίου.
2. Ηρεμία για 6 min.
3. Προσθήκη 75 μL υδατικού διαλύματος 10% AlCl<sub>3</sub>.

4. Ηρεμία για 5 min.
5. Προσθήκη 375  $\mu\text{L}$  υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  1M.
6. Αραίωση σε τελικό όγκο 1.25 mL (προσθήκη 0.7 mL) με απιονισμένο νερό.
7. Επώαση για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι.
8. Μέτρηση απορρόφησης σε φασματόμετρο UV-Vis (τύπος EPOCH2, Biotek) (Εικόνα 27) στα 510 nm.

Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε 2 φορές ανά δείγμα, ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα. Επίσης, μετρήθηκε και η απορρόφηση για 2 τυφλά δείγματα, όπου μετράται η απορρόφηση του καθαρού διαλύτη, ώστε να εκτιμηθεί η απορρόφηση που οφείλεται στα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

#### 4.5.2 Περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά (TPC)

Για να χαρακτηριστεί το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών ως προς την περιεκτικότητά του σε ολικά φαινολικά, θα έπρεπε να γίνει μια προετοιμασία του δείγματος. Αρχικά, ζυγίστηκαν 0.8 mg του εκχυλίσματος, τα οποία εισήχθησαν εντός φιαλιδίου και στη συνέχεια, προστέθηκε 1 mL διαλύτη  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (70:30 %v/v). Έπειτα από καλή ανάδευση, ήπια θέρμανση σε υδατόλουτρο και χρήση υπερήχων για υποβοήθηση της διάλυσης, παρελήφθη τελικό διάλυμα, συγκέντρωσης  $C = 0.8 \text{ mg/mL}$ . Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία [8]:

1. Ανάμιξη 20  $\mu\text{L}$  δείγματος με 1000  $\mu\text{L}$  απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$  εντός φιαλιδίου.
2. Ανάδευση σε συσκευή Vortex (τύπος ZX4, Velp).
3. Προσθήκη 100  $\mu\text{L}$  Folin-Ciocalteu.
4. Ηρεμία για 5 min.
5. Προσθήκη 300  $\mu\text{L}$  υδατικού διαλύματος 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και 580  $\mu\text{L}$  απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$ .
6. Ανάδευση σε συσκευή Vortex.
7. Επώαση για 60 min σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι.
8. Μέτρηση απορρόφησης σε φασματόμετρο UV-Vis (τύπος EPOCH2, Biotek) (Εικόνα 27) στα 755 nm.

Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε 2 φορές ανά δείγμα ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα. Επίσης, μετρήθηκε και η απορρόφηση για 2 τυφλά δείγματα,



όπου μετράται η απορρόφηση του καθαρού διαλύτη, ώστε να εκτιμηθεί η απορρόφηση που οφείλεται στα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

#### 4.5.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα (DPPH)

Για το συγκεκριμένο χαρακτηρισμό έπρεπε τα αντιοξειδωτικά να έχουν τη μορφή διαλύματος. Για αυτό το λόγο, ζυγίστηκαν 0.3 mg προϊόντος και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδιο, στο οποίο προστέθηκε 1 mL διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30 %v/v). Το διάλυμα αναδεύθηκε καλά με τη βοήθεια ήπιας θέρμανσης σε υδατόλουτρο και χρήση υπερήχων αν απαιτείται, οπότε παρελήφθη το διάλυμα συγκέντρωσης  $C = 0.3 \text{ mg/mL}$ .

Η ανάλυση DPPH πραγματοποιήθηκε ως εξής [9]:

1. Ζύγιση 5 mg DPPH σε αναλυτικό ζυγό (τύπος M2P, Sartorius) και τοποθέτηση εντός ογκομετρικής φιάλης των 50 mL.
2. Πλήρωση της φιάλης με καθαρή EtOH.
3. Ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min στο σκοτάδι.
4. Πλήρωση του microplate, σύμφωνα με τον Πίνακα 13.
5. Αναμονή για 30 min μετά την πλήρωση του microplate.
6. Μέτρηση της απορρόφησης με φασματόμετρο UV-Vis (τύπος EPOCH2, Biotek) (Εικόνα 27) στα 515 nm.

Πιο συγκεκριμένα, το microplate περιέχει 8 γραμμές (A-H) και 12 θέσεις πλήρωσης (στήλες, 1 – 12). Η πλήρωση κάθε σειράς γίνεται με DPPH, διαλύτη και stock στις ποσότητες που αναγράφονται στον πίνακα. Πρέπει να σημειωθεί ότι πρώτα πληρώνεται με stock, έπειτα με τον διαλύτη EtOH/H<sub>2</sub>O και τελευταίο προστίθεται το DPPH.

**Πίνακας 13: Τρόπος πλήρωσης microplate για τη μέθοδο DPPH. Οι ποσότητες είναι σε  $\mu\text{L}$ .**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>A</b>	BLANK											
DPPH	100	100	100	200	200	200	0	0	0	0	0	0
EtOH/H <sub>2</sub> O	100	100	100	0	0	0	200	200	200	0	0	0
Stock	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>B</b>	XG1											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>C</b>	XG2											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>D</b>	XG3											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>E</b>	XG4											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>F</b>	XG5											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>G</b>	XG6											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20
<b>H</b>	XG7											
DPPH	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EtOH/H <sub>2</sub> O	0	0	20	20	40	40	60	60	60	80	80	80
Stock	100	100	80	80	60	60	40	40	40	20	20	20



**Εικόνα 27: Φασματόμετρο UV-Vis.**

#### 4.5.4 Φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (FTIR-ATR)

Στην ανάλυση με φασματοσκοπία FTIR-ATR, το **εκχύλισμα** δεν υποβλήθηκε σε κάποια προετοιμασία, καθώς η συσκευή είναι ικανή να μετρήσει όλων των μορφών τα δείγματα (στερεό και υγρό). Στην περίπτωση του **πολυμερούς**, θα πρέπει το δείγμα να έχει πλήρη επαφή με τον κρύσταλλο του οργάνου, για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητο η επιφάνεια του προς ανάλυση pellet να έχει επίπεδη επιφάνεια. Έτσι, συμπίεστηκε ώστε να λάβει την κατάλληλη μορφή.

Η συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι η Alpha II της Bruker Optics Inc. (Εικόνα 28), η οποία χαρακτηρίζεται από τα στοιχεία του Πίνακα 14 [10].

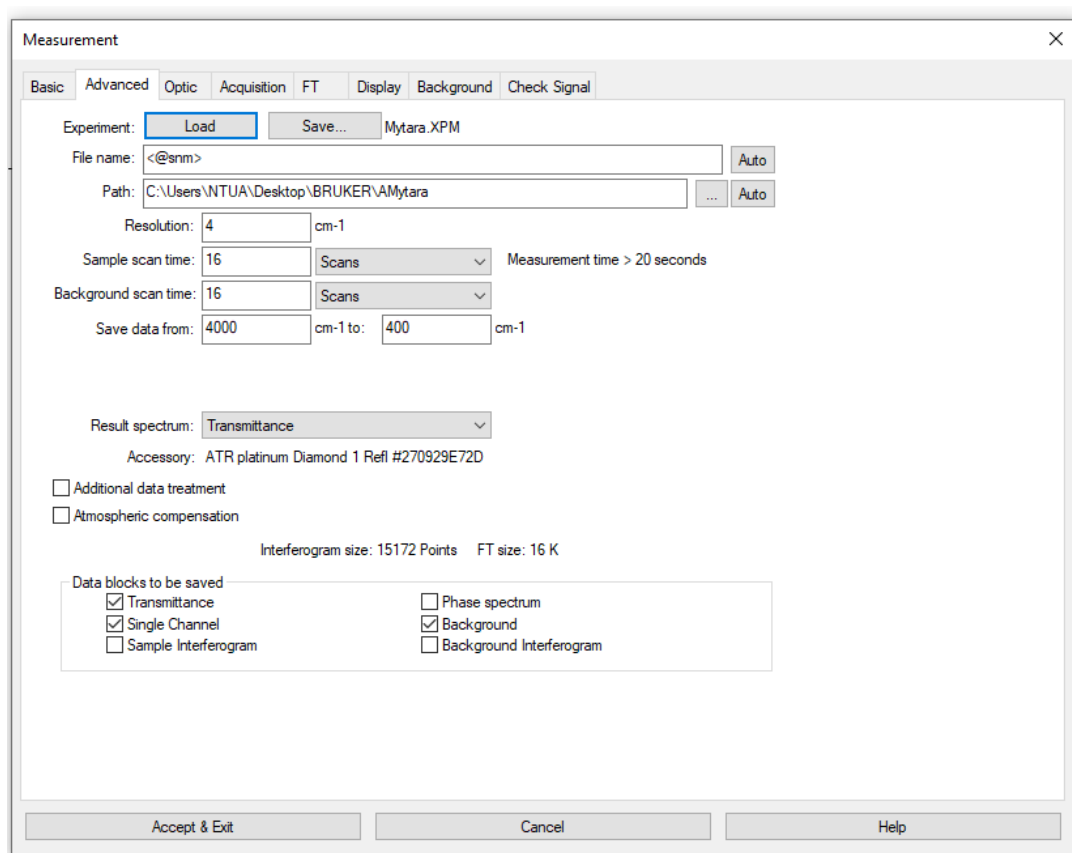
**Πίνακας 14: Προδιαγραφές συσκευής Bruker Alpha II.**

Ιδιότητα	Τιμή
Κάτοπτρα	Επιχρυσωμένα
Φασματικό εύρος	350 – 8000 $\text{cm}^{-1}$
Λόγος σήματος προς θόρυβο	> 55 000:1
Φασματική ανάλυση	Καλύτερη από 2 $\text{cm}^{-1}$
Ακρίβεια κυματαριθμού	< 0.05 $\text{cm}^{-1}$ στα 2000 $\text{cm}^{-1}$
Ακρίβεια φωτόμετρου	> 0.1 % T
Δειγματοφορέας	Platinum ATR με διαμάντι

Αρχικά, στο λογισμικό Opus της συσκευής ορίστηκαν οι παράμετροι για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, δηλαδή η καταγραφή της διαπερατότητας (Transmittance) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας για ηλεκτρομαγνητικό φάσμα από 4000 έως 400  $\text{cm}^{-1}$ , ανάλυσης 4  $\text{cm}^{-1}$  και με διεξαγωγή 16 scans. Πριν από την παραλαβή του φάσματος του δείγματος, πραγματοποιήθηκε μια τυφλή μέτρηση, ώστε να αποκλειστούν κορυφές που οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι η υγρασία, το  $\text{CO}_2$  κλπ. Οι παράμετροι όπως επιλέχθηκαν, παρουσιάζονται στην Εικόνα 29.



**Εικόνα 28: Φασματόμετρο FTIR-ATR.**



**Εικόνα 29: Παράμετροι μέτρησης για τη φασματοσκοπία FTIR-ATR.**



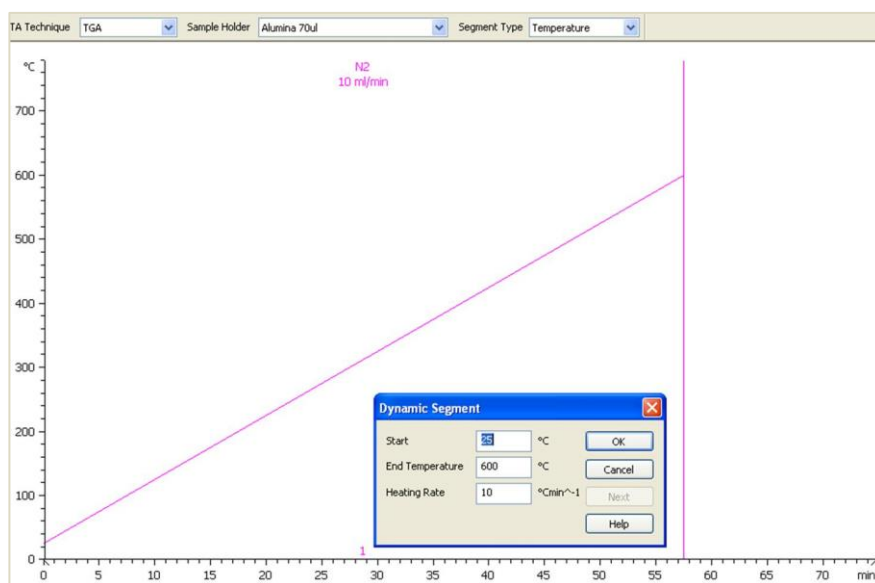
#### 4.5.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Οι αναλύσεις στη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή TGA/DSC HT1 του οίκου Mettler – Toledo, με τις προδιαγραφές που τη χαρακτηρίζει να παρουσιάζονται στον Πίνακας 15 [11]. Οι μετρήσεις έλαβαν μέρος σε χωνευτήρια αλούμινας χωρητικότητας 70 mL, χωρίς κάλυμμα και σε περιβάλλον αζώτου, παροχής 10 mL/min.

**Πίνακας 15: Προδιαγραφές συσκευής TGA/DSC HT1.**

Προδιαγραφή	Τιμή
Θερμοκρασιακό εύρος	Περιβάλλοντος έως 1600 °C
Ρυθμός θέρμανσης	Μέχρι 100 K/min
Εύρος ζυγού	≤1 g
Διακριτική ικανότητα ζυγού	1.0 μg
Ακρίβεια	± 0.5 K
Επαναληψιμότητα	± 0.3 K

Αρχικά, ζυγίστηκαν τα δείγματα μάζας 10 – 20 mg σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα της συσκευής. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) έως 600 °C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Το θερμοκρασιακό προφίλ των αναλύσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.



**Σχήμα 6: Θερμοκρασιακό προφίλ ανάλυσης δειγμάτων με TGA.**

Για τον περαιτέρω **χαρακτηρισμό των πολυμερικών υλικών** πραγματοποιήθηκαν και οι ακόλουθες αναλύσεις.

#### 4.5.6 Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)

Ο ρυθμός ροής τήγματος μετρήθηκε στη συσκευή Dynisco Kayeness 4004 (Εικόνα 30), με τις προδιαγραφές που παρουσιάζονται στον Πίνακας 16.

**Πίνακας 16: Προδιαγραφές συσκευής Dynisco Kayeness 4004.**

Προδιαγραφή	Τιμή
Θερμοκρασιακό εύρος	Περιβάλλοντος έως 425 °C
Ακρίβεια μέτρησης θερμοκρασίας	± 0.1 °C
Εύρος βαρών	0.325 – 31.6 kg

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EN ISO 1133-1 (2012): *Determination of the Melt Mass - Flow Rate (MFR) and the Melt Volume - Flow Rate (MVR) of Thermoplastics – Part 1: Standard Method*. Το MFR προσδιορίστηκε με βάση τις συνθήκες που δίνονται στις προδιαγραφές του υλικού με αναφορά στο συγκεκριμένο πρότυπο [13].

Συγκεκριμένα, για PP επιλέχθηκαν θερμοκρασία προσδιορισμού 190 °C και βάρος 2.16 kg, πρότυπες συνθήκες οι οποίες περιγράφονται στη διαδικασία EN ISO 19069-1 (2015): *Plastics – Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation System and basis for specifications*. Επίσης, ο χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε ίσος με 240 sec [14].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι βάσει προτύπου η θερμοκρασία θα έπρεπε να οριστεί στους 230 °C, όμως επειδή το υλικό έρρεε πιο γρήγορα, οπότε δεν ήταν δυνατό το κόψιμο των δειγμάτων προς ζύγιση για αυτό επιλέχθηκε οι μετρήσεις να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία 190 °C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος είναι η παρακάτω:

1. Ρύθμιση της συσκευής στις παραπάνω συνθήκες
2. Ζύγιση ποσότητας 5 g του δείγματος σε αναλυτικό ζυγό (τύπος AB104-S, Mettler Toledo).

3. Φόρτωση του κυλίνδρου και προσαρμογή του εμβόλου με το βάρος.
4. Εκκίνηση του χρόνου μέτρησης όταν το έμβολο φτάσει στη χαραγή και συλλογή με τομή της ποσότητας που εκβάλλεται ανά 10 sec.
5. Ζύγιση των δειγμάτων που συλλέγονται, αφού κρυώσουν, σε αναλυτικό ζυγό.



**Εικόνα 30: Όργανο μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος.**

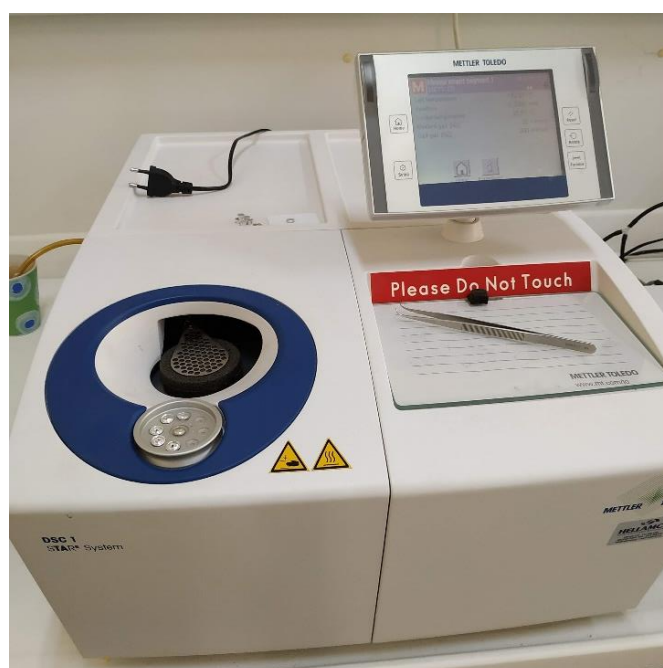
#### 4.5.7 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Οι αναλύσεις στη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή DSC 1/700 του οίκου Mettler – Toledo (Εικόνα 31), με τις προδιαγραφές που τη χαρακτηρίζει να παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 [15]. Οι μετρήσεις έλαβαν μέρος σε χωνευτήρια αλουμινίου χωρητικότητας 40 mL σε περιβάλλον αζώτου, παροχής 20 mL/min.

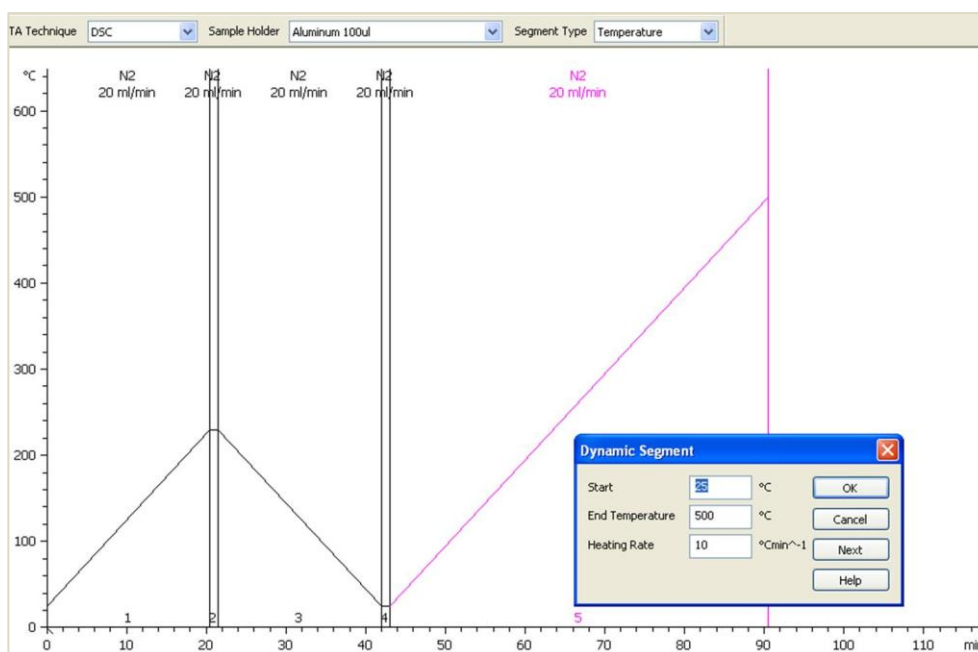
**Πίνακας 17: Προδιαγραφές συσκευής DSC 1/700.**

Προδιαγραφή	Τιμή
Θερμοκρασιακό εύρος	-140 έως 700 °C
Ψυκτικό	Υγρό Άζωτο
Ακρίβεια	± 0.2 K
Ρυθμός θέρμανσης	0.02 έως 300 K/min
Ρυθμός ψύξης	0.02 έως 50 K/min
Επαναληψιμότητα	± 0.02 K

Αρχικά, ζυγίστηκαν τα δείγματα μάζας 5 – 10 mg σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα της συσκευής. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) έως 230 °C, ψύχθηκε από 230 °C έως 25 °C και ακολούθως θερμάνθηκε από 25 °C έως 500 °C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Το θερμοκρασιακό προφίλ των αναλύσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.



**Εικόνα 31: Όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).**

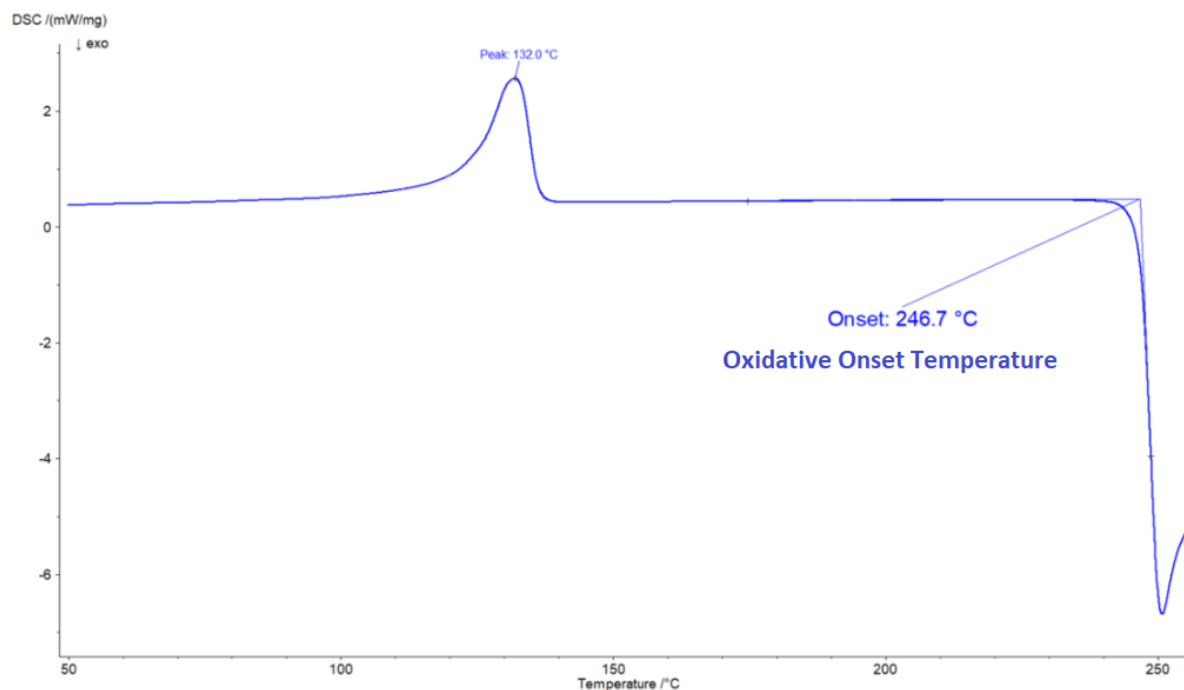


Σχήμα 7: Θερμοκρασιακό προφίλ ανάλυσης DSC.

#### 4.5.8 Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT)

Οι μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μάζας 5 – 10 mg. Αφού εκκινήθηκε η μονάδα ελέγχου του οργάνου DSC, ο υπολογιστής και η παροχή αέρα με ρυθμό 50 mL/min, ζυγίστηκε η κατάλληλη ποσότητα δείγματος, τοποθετήθηκε στο καψίδιο αναφοράς (Aluminum pan 40 μL) και σφραγίστηκε. Έπειτα, ορίσθηκαν οι παράμετροι, οι οποίες είναι ίδιες για κάθε δείγμα, σύμφωνα με τις οποίες, το δείγμα θερμαίνεται από θερμοκρασία 30 έως 450 °C, με σταθερό ρυθμό 10 °C/min. Η μέτρηση σταματά, όταν εμφανιστεί εξώθερμη καμπύλη και το σύστημα ισορροπήσει.

Ο δείκτης OOT (Oxidation Onset Temperature) ορίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας όπου εκδηλώνεται οξειδωτική υποβάθμιση. Γραφικά, η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία όπου εμφανίζεται εξώθερμη καμπύλη (με φορά προς τα κάτω), όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 8), που αντιπροσωπεύει μια μέτρηση OOT μιας πολυολεφίνης (HDPE) [5][7][16].

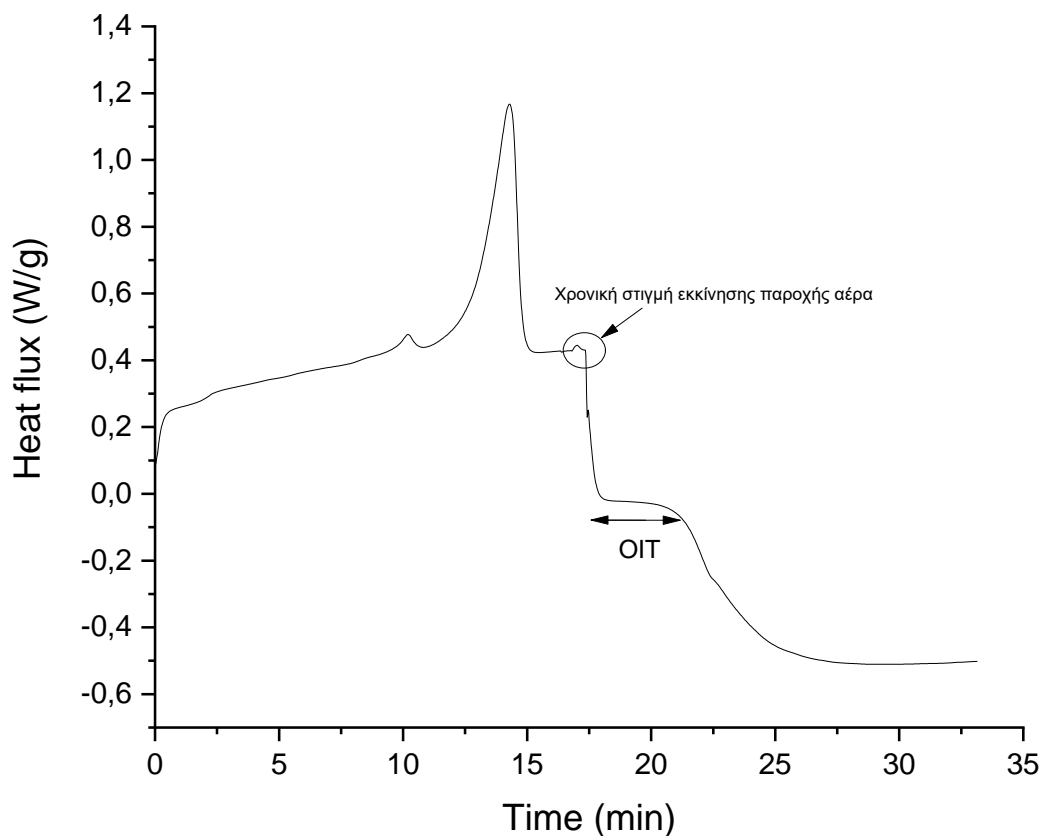


**Σχήμα 8: Τυπικό διάγραμμα οξειδωτικής υποβάθμισης HDPE.**

#### 4.5.9 Οξειδωτική Υποβάθμιση με Ισοθερμοκρασιακή Μέθοδο – Προσδιορισμός Χρόνου Έναρξης Οξείδωσης (Oxidative Induction Time, OIT)

Οι μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μάζας 5 – 10 mg. Αφού εκκινήθηκε η μονάδα ελέγχου του οργάνου DSC, ο υπολογιστής και η παροχή αέριου N<sub>2</sub> με ρυθμό 50 mL/min, ζυγίστηκε η κατάλληλη ποσότητα δείγματος, τοποθετήθηκε στο καψίδιο αναφοράς (Aluminum pan 40 μL) και σφραγίστηκε. Έπειτα, ορίσθηκαν οι παράμετροι, οι οποίες είναι ίδιες για κάθε δείγμα, σύμφωνα με τις οποίες, το δείγμα θερμαίνεται από θερμοκρασία 25 έως 200 °C, με σταθερό ρυθμό 10 °C /min. Όταν έφτασε στους 200 °C, η παροχή αέριου N<sub>2</sub> αντικαταστάθηκε με παροχή αέρα με τον ίδιο ρυθμό παροχής. Η μέτρηση συνεχίστηκε από εκείνη τη στιγμή για 40 min.

Ο δείκτης OIT (Oxidative Induction Time) ορίζεται ως η χρονική διάρκεια από τη στιγμή που η παροχή αλλάζει σε αέρα έως τη στιγμή που αρχίζει η οξειδωτική υποβάθμιση, δηλαδή η στιγμή που στο γράφημα εμφανίζεται εξώθερμη καμπύλη. Ενδεικτικά, ένα διάγραμμα OIT έχει τη μορφή του Σχήμα 9 [5][7][16].



**Σχήμα 9: Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού OIT.**

## 4.6 Βιβλιογραφία

- [1] National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol> (06/01/2023).
- [2] J. Bravo, C. Monente, I. Juárez, M. Paz De Peña, C. Cid. "Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee". Food Research International. 2013; 50: 610 – 616.
- [3] L. Panzella, F. Moccia, R. Nasti, S. Marzorati, L. Verotta, A. Napolitano. "Bioactive Phenolic Compounds from Agri-Food Wastes: An Update on Green and Sustainable Extraction Methodologies". Frontiers in Nutrition. 2020; 7: 60.
- [4] M. Kutz. "Applied Plastics Engineering Handbook. Processing and Materials". 1<sup>st</sup> Edition. William Andrew. Oxford. 2011.

- [5] M. Samper, E. Fages, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart. "The Potential of Flavonoids as Natural Antioxidants and UV Light Stabilizers for Polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*. 2013; 129 (4): 1707 – 1716.
- [6] P. Cerruti, M. Malinconico, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, C. Carfagna. "Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films". *Polymer Degradation and Stability*. 2009; 94: 2095 – 2100.
- [7] B. Tohidi, M.Rahimmalek, A. Arzani. "Essential oil composition, total phenolic, flavonoid contents, and antioxidant activity of *Thymus* species collected from different regions of Iran". *Food Chemistry*. 2017; 220: 153 – 161.
- [8] V. Singleton, R. Orthofer, R. Lamuela-Raventós. "Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent". *Methods in Enzymology*. 1999; 299: 152 – 178.
- [9] W. Brand-Williams, M. Cuvelier, C. Berset. "Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity". *LWT – Food Science and Technology*. 1995; 28 (1): 25 – 30.
- [10] Εγχειρίδιο χρήσης συσκευής Bruker Alpha II.
- [11] Εγχειρίδιο χρήσης συσκευής TGA/DSC HT1.
- [12] Εγχειρίδιο χρήσης συσκευής Dynisco Kayeness 4004.
- [13] EN ISO 1133-1 (2012). "Plastics\_Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics\_Part 1: Standard method".
- [14] EN ISO 19069-1 (2015). "Plastics – Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation System and basis for specifications".
- [15] Εγχειρίδιο χρήσης συσκευής DSC 1/700.
- [16] NETZSCH Analyzing & Testing. Oxidative-Induction Time (OIT) and Oxidative-Onset Temperature (OOT). <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/training-know-how/glossary/oxidative-induction-time-oit-and-oxidative-onset-temperature-oot> (06/01/2023)



## Κεφάλαιο 5: Μελέτη αντιοξειδωτικής δράσης εκχυλίσματος υπολειμμάτων καφέ

### 5.1 Απόδοση μεθόδου

Η απομόνωση των αντιοξειδωτικών που προέρχονται από υπολείμματα καφέ, σε ποσότητες ικανές να ανταπεξέλθουν στις βιομηχανικές απαιτήσεις πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που αναλύθηκε προηγουμένως. Το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών, που απομονώθηκε, παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 32).



**Εικόνα 32: Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.**

Η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\alpha (\%) = \frac{m_{\text{τελικό}}}{m_{\text{αρχικό}}} \cdot 100\%$$

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα δύο batches που παρασκευάστηκαν, καθώς και οι αποδόσεις που υπολογίστηκαν σε προηγούμενη διπλωματική όπου πραγματοποιήθηκε, επίσης, απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ στις ίδιες συνθήκες, παρουσιάζονται συνοπτικά στον

ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 18).

**Πίνακας 18: Απόδοση διεργασίας απομόνωσης φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ.**

Δείγμα	m <sub>αρχικό</sub> (g)	m <sub>τελικό</sub> (g)	α (%)	α (%) [Προηγ. Διπλωματική]
Batch No1	50.0	2.75	5.50	5.56
Batch No2	50.0	2.78	5.55	6.14
	Μέση τιμή		<b>5.53</b>	<b>5.85</b>

Αν και η απόδοση της διεργασίας φαίνεται αρκετά μικρή, αποτελεί μια καλή τιμή απόδοσης για εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολειμματική πηγή. Πιο συγκεκριμένα, βιβλιογραφικά, η απόδοση της εκχύλισης φυσικών αντιοξειδωτικών, κυμαίνεται σε τιμές μικρότερες του 10%, με την τιμή να μεταβάλλεται ανάλογα τη διαδικασία της εκχύλισης, τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται, αλλά και το είδος του διαλύτη και την αναλογία του, εάν πρόκειται για μείγμα διαλυτών [1][2][3]. Συγκεκριμένα, για φυσικά αντιοξειδωτικά από υπολείμματα καφέ, η απόδοση της διεργασίας της εκχύλισης σε διαλύτη 100% αιθανόλη, έχει υπολογιστεί ίση με 1.38%, απόδοση πολύ μικρότερη από αυτή που προέκυψε στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής [4]. Η χαμηλή απόδοση οφείλεται, κυρίως, στο γεγονός πως οι περισσότερες βιοδραστικές ουσίες, στις οποίες οφείλεται η αντιοξειδωτική δράση, έχουν απομακρυνθεί κατά το πρώτο στάδιο εκχύλισης, δηλαδή κατά την παρασκευή του ροφήματος του καφέ. Έτσι, στη δεύτερη εκχύλιση στην οποία υποβάλλεται και η οποία μελετάται στη συγκεκριμένη περίπτωση, η συγκέντρωση αυτών των συστατικών είναι σαφώς χαμηλότερη.

Όσον αφορά τη σύγκριση ανάμεσα στην απόδοση που προέκυψε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία και στην προηγούμενη, οι τιμές είναι αρκετά κοντινές μεταξύ τους. Η παρατήρηση αυτή ήταν αναμενόμενη, καθώς η διαδικασία της απομόνωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών πραγματοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς μεθοδολογία και για τις δύο περιπτώσεις. Έτσι, συμπεραίνεται πως υπάρχει επαναληψιμότητα μεταξύ των διεργασιών εκχύλισης.

## 5.2 Περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC) και ολικά φαινολικά (TPC)

Η **περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC)** υπολογίζεται με βάση την καμπύλη αναφοράς της κατεχίνης (catechin) και η οποία έχει κατασκευαστεί στα πλαίσια ποσοτικών αναλύσεων από μέλη της Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Η καμπύλη είναι γραμμική εξάρτηση της απορρόφησης που μετράται στα 510 nm και η συγκέντρωση, σε ισοδύναμα κατεχίνης, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$C_{cat} = 0.4938 \cdot A + 0.1192 \left[ \frac{mg_{cat}}{mL} \right]$$

Τελικά, η περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC) σε ισοδύναμα κατεχίνης προκύπτει από την εξής σχέση:

$$TFC \left( \frac{mg_{cat}}{g_{dry\ mat}} \right) = \frac{C_{cat} \left( \frac{mg_{cat}}{mL} \right) \cdot V_{extr} (mL)}{m (g)} \cdot df$$

όπου,  $C_{cat}$ : Η συγκέντρωση των φλαβονοειδών σε ισοδύναμα κατεχίνης, όπως υπολογίζεται από την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς [ $mg_{cat}/mL$ ]

$V_{extr}$ : Ο όγκος που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση κάθε δείγματος [ $mL$ ]

$m$ : Η μάζα στερεού προϊόντος που ζυγίζεται για την εκχύλιση [ $g$ ]

$df$ : Ο παράγοντας αραίωσης για την πραγματοποίηση της μεθόδου

Ο παράγοντας αραίωσης,  $df$ , εξαρτάται από την απόδοση της εκχύλισης και ορίζεται από τη σχέση:

$$df = \frac{C_1}{C_2}$$

όπου,  $c_1$ : η μάζα του ξηρού εκχυλίσματος προς τον όγκο του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση

$c_2$ : η συγκέντρωση του stock διαλύματος

Αντίστοιχα, η **περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά (TPC)** υπολογίζεται με χρήση καμπύλης αναφοράς σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (gallic acid), όπου η απορρόφηση που μετράται στα 755 nm μετατρέπεται σε συγκέντρωση σύμφωνα

με την εξίσωση:

$$C_{cat} = 0.686 \cdot A + 0.0134 \left[ \frac{mg_{gal}}{mL} \right]$$

Οπότε, η περιεκτικότητα ολικών φαινολικών, TPC, υπολογίζεται ως εξής:

$$TPC \left( \frac{mg_{gal}}{g_{dry\ mat}} \right) = \frac{C_{gal} \left( \frac{mg_{gal}}{mL} \right) \cdot V_{extr} (mL)}{m (g)} \cdot df$$

όπου,  $C_{gal}$ : Η συγκέντρωση των φαινολικών σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, όπως υπολογίζεται από την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς [ $mg_{gal}/mL$ ]

$V_{extr}$ : Ο όγκος που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση κάθε δείγματος [ $mL$ ]

$m$ : Η μάζα στερεού προϊόντος που ζυγίζεται για την εκχύλιση [ $g$ ]

$df$ : Ο παράγοντας αραίωσης για την πραγματοποίηση της μεθόδου

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις δύο περιεκτικότητες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 19), όπου με "NA" παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής και με "DK" τα αποτελέσματα από προηγούμενη διπλωματική εργασία.

**Πίνακας 19: Αποτελέσματα TFC και TPC για το εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών.**

	TFC ( $mg_{cat}/g$ )		TPC ( $mg_{gal}/g$ )	
	NA	DK	NA	DK
1 <sup>η</sup> επανάληψη	13.31	-	9.34	-
2 <sup>η</sup> επανάληψη	13.29	-	10.10	-
<b>Μέση τιμή</b>	$13.30 \pm 0.02$	$12.61 \pm 0.10$	$9.72 \pm 0.54$	$7.70 \pm 0.88$

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε ολικά φλαβονοειδή (TFC), αυτή παρατηρείται αρκετά υψηλότερη, σε σχέση με βιβλιογραφικές αναφορές, στις οποίες ο δείκτης είναι περίπου  $4.5 mg_{cat}/mL$  [5]. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες όπως είναι η προέλευση της πρώτης ύλης, οι συνθήκες εκχύλισης και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται αλλά και σε σφάλματα κατά τη μέτρηση, όπως είναι οι συνθήκες περιβάλλοντος που επηρεάζουν το όργανο, καθώς μπορεί να μεταβάλλεται, για παράδειγμα, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μέτρηση. Αξίζει να αναφερθεί,

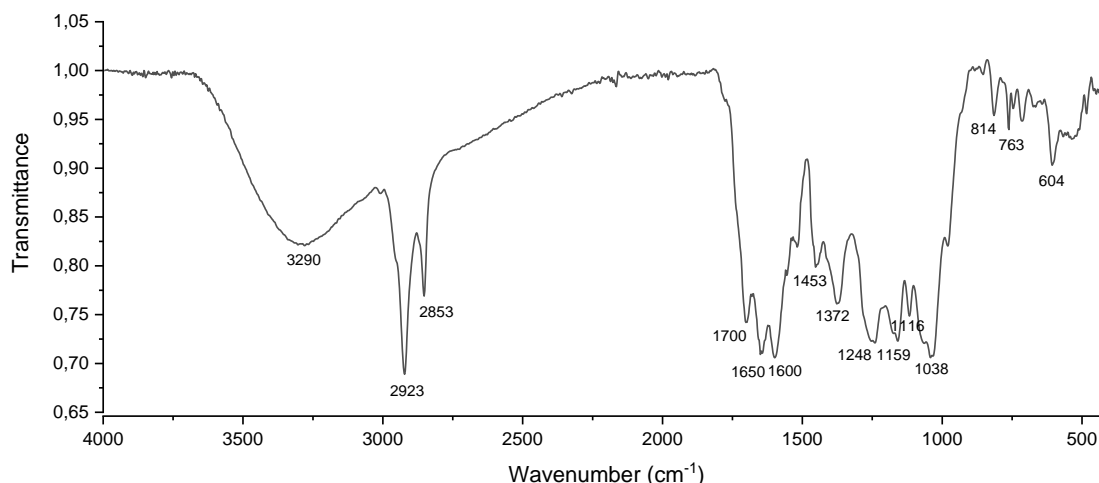
όμως, πως η τάξη μεγέθους του δείκτη είναι παρόμοια, οπότε τα αποτελέσματα μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν αποκλίνουν σε μεγάλο βαθμό από τις βιβλιογραφικές αναφορές. Συγκριτικά μεταξύ τους αλλά και με τα αποτελέσματα της προηγούμενης διπλωματικής, υπάρχει επαναληψιμότητα ανάμεσα στις μετρήσεις που κι αυτό είναι ένα ζητούμενο.

Αντίστοιχα, για την περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά (TPC), ο δείκτης είναι πιο κοντά στις βιβλιογραφικές τιμές, όπου το TPC κυμαίνεται μεταξύ 9.2 και 15.9  $\text{mg}_{\text{gal}}/\text{g}$  [6][7], ενώ, συγκεκριμένα για εκχύλιση σε διαλύτη αιθανόλη/νερό σε αναλογία 70:30, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, η περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά είναι περίπου 15  $\text{mg}_{\text{gal}}/\text{g}$  [8]. Γενικά, πρέπει να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά του ροφήματος του καφέ, δηλαδή αυτή που προκύπτει από τον πρώτο κύκλο ζωής του, είναι μεταξύ 37 – 55  $\text{mg}_{\text{gal}}/\text{g}$ , γεγονός που αποδεικνύει πως το υπόλειμμα του καφέ περιέχει μια αξιοσημείωτη συγκέντρωση συστατικών ικανά να προσδώσουν ικανοποιητική αντιοξειδωτική δράση στις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται [9]. Και σε αυτήν την περίπτωση, οι τιμές των δύο διπλωματικών εργασιών είναι παραπλήσιες, με τις διαφορές να οφείλονται περισσότερο στις συνθήκες μέτρησης, καθώς η πρώτη ύλη και η διαδικασία εκχύλισης είναι ακριβώς η ίδια.

Σαν ένα πρώτο συμπέρασμα, μπορεί να αναφερθεί πως η αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος που παραλήφθηκε, αναμένεται να είναι υψηλή, καθώς τα βασικά συστατικά στα οποία οφείλεται, περιέχονται σε υψηλές, για τα δεδομένα υπολειμματικών πηγών, συγκεντρώσεις. Το μόνο σίγουρο είναι πως τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά και καθιστούν τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία επιτυχή.

### 5.3 Ποιοτική ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

Το φάσμα που λαμβάνεται για το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών από τη μέθοδο FTIR-ATR, παρουσιάζεται στη συνέχεια (Σχήμα 10).

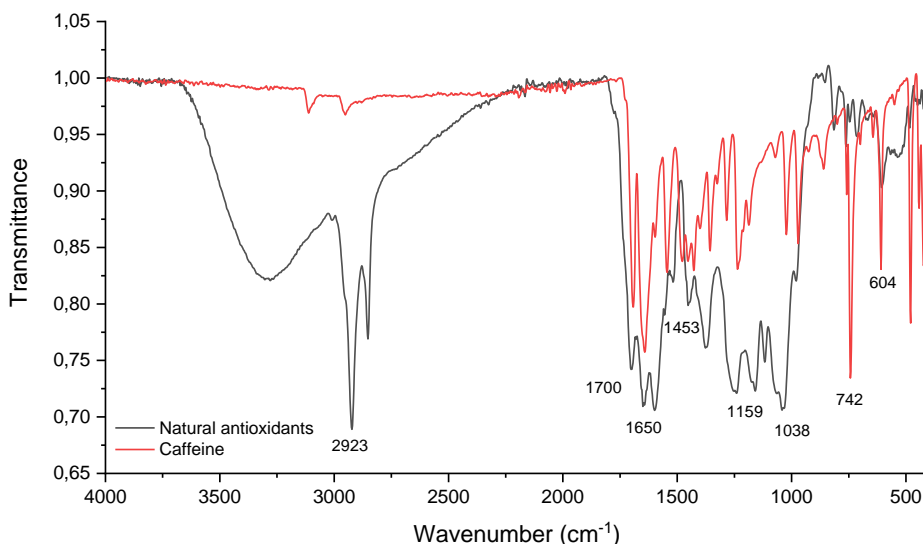


**Σχήμα 10: Φάσμα FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών.**

Προς ανάλυση του φάσματος, αρχικά, παρατηρείται μια ευρεία καμπύλη σε κυματαριθμούς μεταξύ 3400 και 3000  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αποτυπώνεται σε φάσματα του καφέ και οφείλεται σε δονήσεις των δεσμών των υδροξυλομάδων O-H. Στη συνέχεια, οι επόμενες κορυφές στα 2923 και 2853  $\text{cm}^{-1}$ , αποτυπώνουν την ασύμμετρη διάταση (asymmetric stretching) των δεσμών C-H των μεθυλίων ( $\text{CH}_3$ ). Οι κορυφές μεταξύ 1700 και 1600  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται με την παρουσία χλωρογενικού οξέος και καφεΐνης, καθώς οι καρβονυλικές ενώσεις ( $>\text{C}=\text{O}$ ) και οι δεσμοί C=C που υπάρχουν στους αρωματικούς δακτυλίους αυτών των ενώσεων, παρουσιάζουν διάταση [10][11][12]. Η κορυφή στα 1453  $\text{cm}^{-1}$  αναφέρεται στα μεθυλένια ( $\text{CH}_2$ ) και η κορυφή στα 1376  $\text{cm}^{-1}$  στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες ( $\text{CH}_3$ ). Ακόμη, οι κορυφές σε κυματαριθμό 1248 και 1159  $\text{cm}^{-1}$  αφορούν ομάδες C-O-C, ενώ κορυφές μεταξύ 1135 και 952  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται με διάταση του δεσμού C-O του γλυκοζιτικού δεσμού και είναι χαρακτηριστική διάφορων πολυσακχάρων [10][11][13]. Τέλος, οι κορυφές χαμηλότερης έντασης γύρω από τα 814  $\text{cm}^{-1}$  παραπέμπουν σε διάταση ασθενών δεσμών μεταξύ ανθράκων (C-C), ενώ οι κορυφές κοντά στα 720  $\text{cm}^{-1}$  αφορούν πιο μακριές αλειφατικές αλυσίδες [10][13].

Βιβλιογραφικά, το φάσμα του FTIR-ATR ερμηνεύεται με βάση την εκπομπή από τις δονήσεις των δεσμών του μορίου της καφεΐνης. Εξετάζεται, λοιπόν, κατά πόσο η ερμηνεία αυτή είναι σωστή, πραγματοποιώντας τη μέθοδο FTIR-ATR σε καθαρή καφεΐνη και συγκρίνοντας τα δύο φάσματα. Όπως παρατηρείται και

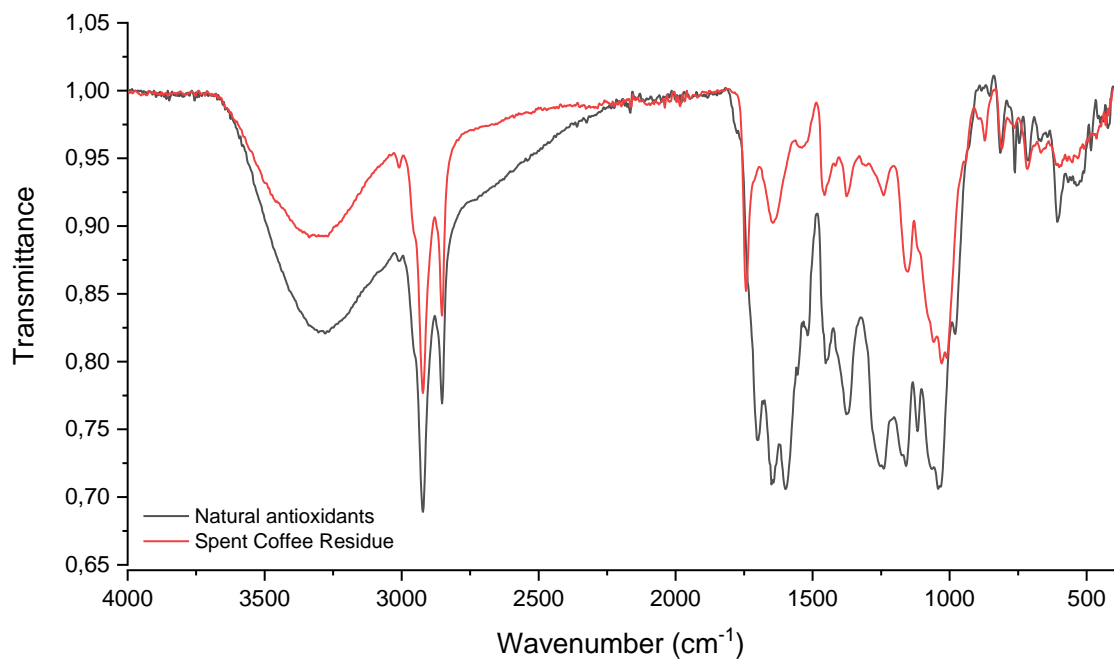
από το Σχήμα 11, δεν υπάρχει ταύτιση των δύο φασμάτων, όμως παρατηρούνται κάποιες κορυφές που συμπίπτουν στον ίδιο κυματαριθμό. Έτσι, οι κορυφές σε κυματαριθμούς 2923, 1700, 1650, 1453, 1159, 1038, 742 και 604  $\text{cm}^{-1}$  μπορούν να θεωρηθούν πως αναφέρονται στους δεσμούς της καφεΐνης.



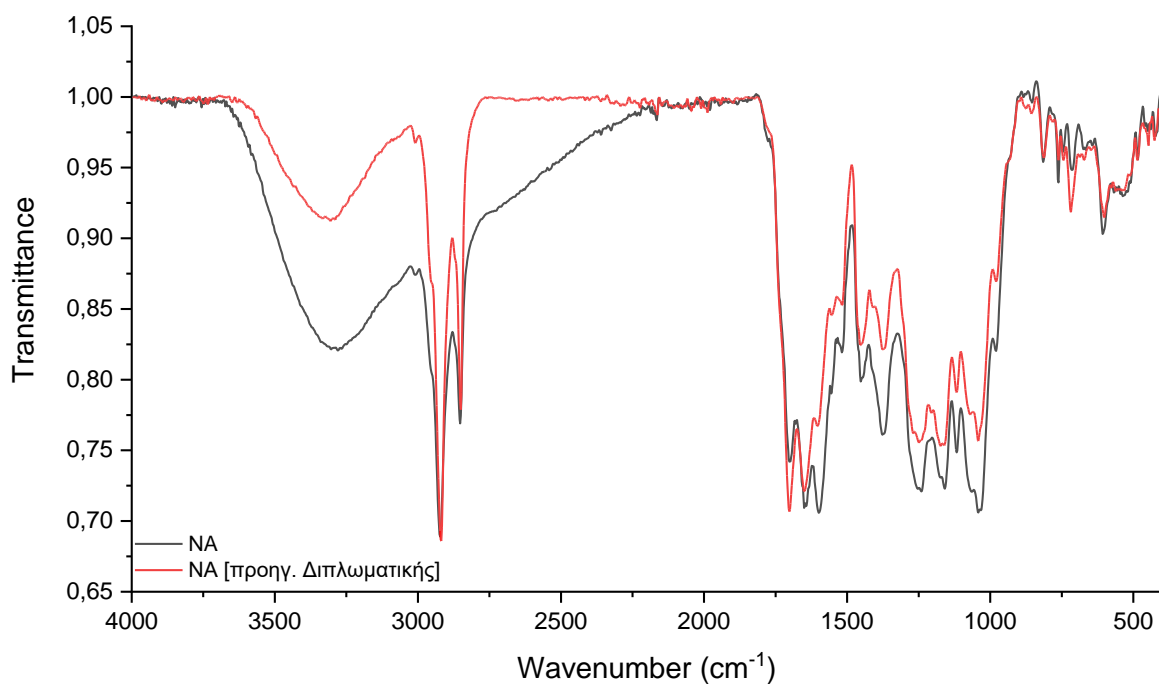
**Σχήμα 11: Σύγκριση φασμάτων FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και καθαρής καφεΐνης.**

Εκτός από την καθαρή καφεΐνη, το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών συγκρίνεται και με το ξηρό υπόλειμμα καφέ, δηλαδή από την πρώτη ύλη του (Σχήμα 12). Από τη συγκεκριμένη σύγκριση προέκυψε πως οι δύο ύλες αποτελούνται σχεδόν από τις ίδιες ενώσεις, οπότε και οι κορυφές για το υπόλειμμα του καφέ μπορούν να χαρακτηριστούν ομοίως.

Συγκρίνοντας, επίσης, τα φάσματα της συγκεκριμένης εργασίας με την προηγούμενη (Σχήμα 13), τα δύο φάσματα θεωρείται ότι ταυτίζονται με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία να εκτιμάται ως αποτελεσματική και επαναλήψιμη. Αναμένεται, λοιπόν, το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών να παρουσιάζει παρόμοια αντιοξειδωτική δράση αλλά και θερμικές ιδιότητες παρόμοιες αυτών της προηγούμενης διπλωματικής εργασίας.



**Σχήμα 12: Φάσματα FTIR-ATR εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και ξηρού υπολείμματος καφέ.**



**Σχήμα 13: Φάσματα FTIR-ATR παρούσας και προηγούμενης διπλωματικής.**



## 5.4 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH

Η αντιοξειδωτική δράση πραγματοποιείται, όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.5.3 και εκφράζεται με τον δείκτη  $IC_{50}$ , ο οποίος υπολογίζεται για κάθε δείγμα με βάση τους τύπους στο Παράρτημα Α.

Εκτός από την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος των αντιοξειδωτικών, πειράματα πραγματοποιήθηκαν για το συνθετικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010, που θα χρησιμοποιηθεί αργότερα στην ανασταθεροποίηση του ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου ως πρότυπο αναφοράς, αλλά και για το Trolox ως πρότυπο για τη συγκεκριμένη μέθοδο. Το Trolox επιλέχθηκε γιατί δομικά είναι αρκετά κοντά στη δομή των ενώσεων που προσδίδουν αντιοξειδωτική δράση στα φυσικά εκχυλίσματα. Να αναφερθεί, επίσης, πως το Irganox 1010, επειδή δε διαλύεται σε συγκέντρωση  $C = 0.3 \text{ mg/mL}$ , με βάση το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις για το εκχύλισμα των αντιοξειδωτικών, καθώς η παρουσία του νερού δυσχεραίνει τη διαλυτότητά του, το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την περίπτωση είχε συγκέντρωση  $0.1 \text{ mg/mL}$ , ενώ ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε καθαρή αιθανόλη [14][15]. Η διαφορά στο διαλύτη δεν επηρεάζει τη μέτρηση, καθώς η απορρόφηση του διαλύτη αιθανόλη/νερό σε αναλογία 70:30 %v/v είναι ίδια με την απορρόφηση της καθαρής αιθανόλης, ενώ και η συγκέντρωση του διαλύματος δεν παίζει ρόλο, αφού τελικά ο δείκτης ανάγεται σε  $1 \text{ mg}$  ουσίας. Από την άλλη, η συγκέντρωση του διαλύματος του Trolox διαφοροποιήθηκε σε  $0.01 \text{ mg/mL}$ , καθώς οι τιμές που προέκυψαν για το δείκτη  $IC_{50}$  ήταν αρνητικές. Γενικά, παρατηρούνται αρνητικές τιμές σε περιπτώσεις όπου η αντιοξειδωτική δράση του προς εξέταση δείγματος είναι μεγαλύτερη από προηγούμενα δείγματα οπότε είναι και εκτός ορίων ανίχνευσης. Έτσι, απαιτείται αραιώση του δείγματος, ώστε οι πειραματικές τιμές να είναι έγκυρες.

Έτσι, λοιπόν, ο δείκτης  $IC_{50}$  που προκύπτει για τις παραπάνω ουσίες συνοψίζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 20).

**Πίνακας 20: Δείκτης IC<sub>50</sub> για το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών καθώς και για πρότυπες ουσίες.**

	Πρότυπο διάλυμα Trolox	Συνθετικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010	Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών	Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών [Προηγ. Διπλωματική]
IC <sub>50</sub> (mg εκχυλίσματος/mL δείγματος)	0.006	0.033	<b>0.029 ± 0.002</b>	0.055

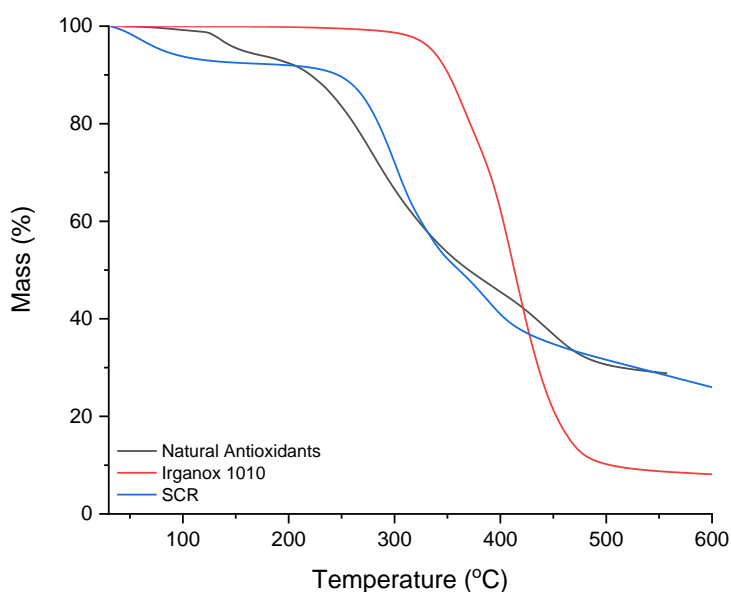
Αναφορικά με το δείκτη IC<sub>50</sub>, όσο χαμηλότερη τιμή παρουσιάζει, τόσο πιο υψηλή είναι η αντιοξειδωτική του δράση. Έτσι, η τιμή που προκύπτει για το εκχύλισμα, που μελετάται, είναι αρκετά καλή, ειδικά για ένα εκχύλισμα που προέρχεται από υπολειμματική πηγή, αφού το πρότυπο διάλυμα Trolox έχει 5 φορές μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση. Σε σχέση με το συνθετικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010, ο δείκτης έχει την ίδια τιμή, στοιχείο σημαντικά ελπιδοφόρο, για την ανασταθεροποίηση του ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου, που θα μελετηθεί στη συνέχεια. Τέλος, οι τιμές που προκύπτουν για τα εκχυλίσματα της συγκεκριμένης και της προηγούμενης διπλωματικής απέχουν σε ένα βαθμό. Αυτή η διαφορά οφείλεται, κυρίως, στο γεγονός ότι η μέθοδος είναι αρκετά ευαίσθητη και επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ποιότητα των διαλυμάτων. Εξάλλου, το DPPH ως ένωση είναι αρκετά φωτοευαίσθητη, για αυτό χρησιμοποιείται σε σκοτεινό περιβάλλον, αλλά και θερμοευαίσθητη, με αποτέλεσμα να φυλάσσεται σε κατάψυξη, ενώ το διάλυμα που παρασκευάζεται για τη συγκεκριμένη μέθοδο σε ψυγείο.

## 5.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση εκχυλίσματος αντιοξειδωτικών (TGA)

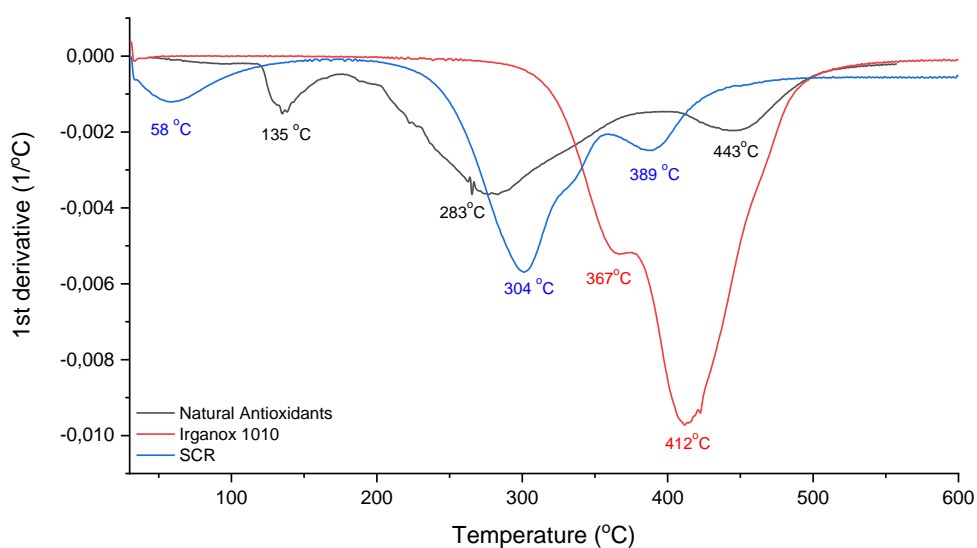
Στη συγκεκριμένη ανάλυση, εξετάζονται οι θερμικές ιδιότητες του εκχυλίσματος, όπως είναι το υπόλειμμα, που προκύπτει, η θερμοκρασία στην οποία έχει αποικοδομηθεί το 5% της αρχικής μάζας (Td<sub>5%</sub>) και η θερμοκρασία μέγιστου

ρυθμού απώλειας μάζας/αποικοδόμησης ( $T_{d_{max}}$ ), μετά από διαδικασία θέρμανσης του δείγματος έως θερμοκρασία 600 °C. Και σε αυτήν την περίπτωση, αναλύεται τόσο το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών, όσο και το συνθετικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010, αλλά και το ξηρό υπόλειμμα καφέ (SCR).

Τα διαγράμματα TGA (Σχήμα 14) και DTG (1<sup>η</sup> παράγωγος TGA) (Σχήμα 15) των δειγμάτων παρουσιάζονται στη συνέχεια.



**Σχήμα 14: Διάγραμμα TGA εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.**



**Σχήμα 15: Διάγραμμα DTG εκχυλίσματος φυσικών αντιοξειδωτικών και συνθετικού αντιοξειδωτικού Irganox 1010.**

Από τα δύο διαγράμματα, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας (Πίνακας 21) με τις ιδιότητες κάθε δείγματος, ενώ συγκριτικά παρατίθενται οι θερμικές ιδιότητες του εκχυλίσματος της προηγούμενης διπλωματικής.

**Πίνακας 21: Θερμικές ιδιότητες δειγμάτων που προκύπτουν από το TGA.**

	Irganox 1010	Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών	Ξηρό υπόλειμμα καφέ (SCR)	Εκχύλισμα φυσικών αντιοξειδωτικών [Προηγ. Διπλωματική]
Υπόλειμμα (%)	9.1	<b>29.5</b>	28.1	33.1 ± 1.1
Td <sub>5%</sub> (°C)	336	<b>157</b>	260	192 ± 1
Td <sub>max</sub> (°C)	413	<b>283</b>	304	283 ± 5

Ξεκινώντας με τον σχολιασμό του υπολείμματος, αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλό τόσο στο εκχύλισμα των αντιοξειδωτικών όσο και στο υπόλειμμα του καφέ. Γενικά, σε υπολείμματα από φυσικές πηγές το υπόλειμμα που προκύπτει από το TGA είναι αρκετά υψηλό, επειδή περιέχουν αρκετές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από πολλούς άνθρακες και έχουν περίπλοκη δομή, οπότε είναι πιο δύσκολη η διάσπαση των δεσμών τους σε μικρότερες δομές και άρα αναμένεται υψηλότερο ποσοστό υπολείμματος [16]. Υπό αυτό το πρίσμα, εξηγείται και το ότι το συνθετικό αντιοξειδωτικό παρουσιάζει χαμηλότερο υπόλειμμα σε σχέση με το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών, μιας και το Irganox 1010 είναι μία οργανική ένωση. Και σε αυτήν την περίπτωση τα υπολείμματα των δύο διπλωματικών εργασιών είναι πολύ κοντά.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το Td<sub>5%</sub> είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται 5% απώλεια βάρους της αρχικής μάζας. Για το εκχύλισμα, αυτή η θερμοκρασία είναι 157 °C, τιμή που προβληματίζει σχετικά με την μετέπειτα ενσωμάτωση και επανεπεξεργασία του πολυπροπυλενίου. Η ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών στην πολυμερική μήτρα και η επανεπεξεργασία τους πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 200 και 190 °C, αντίστοιχα, θερμοκρασίες, αρκετά υψηλότερες από το Td<sub>5%</sub>, με αποτέλεσμα να τίθεται το θέμα αποικοδόμησης των φυσικών αντιοξειδωτικών. Παρόλο που υπάρχει αυτός ο προβληματισμός, το γεγονός ότι το Td<sub>5%</sub> δεν απέχει πάρα πολύ από τη θερμοκρασία επεξεργασίας, ο χρόνος παραμονής στον εκβολέα είναι σχετικά

χαμηλός, αλλά και ότι αναφέρεται στην υποβάθμιση μόνο του 5% των αντιοξειδωτικών, άρουν αυτές τις ανησυχίες.

Παράλληλα, ό,τι έχει σχέση με τη μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης, αυτή είναι αρκετά υψηλή για τα δείγματα που μελετώνται, αφήνοντας την ευχέρεια για θερμική επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που εφαρμόζονται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χωρίς να υπάρχει πλήρη αποικοδόμηση των αντιοξειδωτικών.

## 5.6 Βιβλιογραφία

- [1] W. Peschel, F. Sánchez-Rabateda, W. Diekmann, A. Plescher, I. Gartzía, D. Jiménez, R. Lamuela-Raventós, S. Buxaderas, C. Codina. "An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes". *Food Chemistry*. 2006; 97: 137 – 150.
- [2] A. Fernández-Agulló, M Freire, C. Ramírez-López, J. Fernández-Moya, J. González-Álvarez. "Valorization of residual walnut biomass from forest management and wood processing for the production of bioactive compounds". *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021; 11: 609 – 618.
- [3] M. Contini, S. Baccelloni, R. Massantini, G. Anelli. "Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature". *Food Chemistry*. 2008; 110: 659 – 669.
- [4] WJ. Yen, BS. Wang, LW. Chang, PD. Duh. "Antioxidant Properties of Roasted Coffee Residues". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005; 53: 2658 – 2663.
- [5] MO. Silva, JNB Honfoga, LL. Medeiros, MS. Madruga, TKA. Benzerra. "Obtaining Bioactive Compounds from the Coffee Husk (*Coffea arabica* L.) Using Different Extraction Methods". *Molecules*. 2021; 26: 46.
- [6] A. Zuorro, R. Lavecchia. "Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy". *Journal of Cleaner Production*. 2012; 34: 49 – 56.
- [7] A. Panusa, A. Zuorro, R. Lavecchia, G. Marrosu, R. Petrucci. "Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013; 61: 4162 – 4168.
- [8] J. Bravo, C. Monente, I. Juániz, M. Paz de Peña, C. Cid. "Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee". *Food Research International*. 2013; 50: 610 – 616.

- [9] M. Pérez-Martínez, B. Caemmerer, M. Paz de Peña, C. Cid, L. Kroh. "Influence of Brewing Method and Acidity Regulators on the Antioxidant Capacity of Coffee Brews". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010; 58: 2958 – 2965.
- [10] M. Paradkar, J. Irudayaraj. "A Rapid FTIR Spectroscopic Method for Estimation of Caffeine in Soft Drinks and Total Methylxanthines in Tea and Coffee". *Journal of Food Science*. 2002; 67 (7): 2507 – 2511.
- [11] L. Ballesteros, J. Teixeira, S. Mussatto. "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin". *Food Bioprocess Technology*. 2014; 7: 3493 – 3503.
- [12] L. Panzella, P. Cerruti, V. Ambrogi, S. Agustin-Salazar, G. D'Errico, C. Carfagna, L. Goya, S. Ramos, M. Martín, A. Napolitano, M. d'Ischia. "A Superior All-Natural Antioxidant Biomaterial from Spent Coffee Grounds for Polymer Stabilization, Cell Protection, and Food Lipid Preservation". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016; 4 (3): 1169 – 1179.
- [13] M. Jung, D. Horgen, S. Orski, V. Rodriguez, K. Beers, G. Balazs, T. Jones, T. Work, K. Brignac, S.J. Royer, D. Hyrenbach, B. Jensen, J. Lynch. "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms". *Marine Pollution Bulletin*. 2018; 127: 704 – 716.
- [14] BASF. Plastic Additives. IRGANOX® 1010 – Technical Datasheet. Switzerland.
- [15] D. Wei, L. Chen, J. Xu, F. Li. "Solubility of Irganox 1010 in (Alcohol + Water) Mixtures from (293.15 to 333.15) K". *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2009; 54 (8): 2304 – 2306.
- [16] M. Pantoja-Castro, H. González-Rodríguez. "Study by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis of Tannins and Tannic Acid". *Revista latinoamericana de química*. 2011; 39 (3): 107 – 112.

## Κεφάλαιο 6: Μελέτη ανάτηξης-ανασταθεροποίησης PCR-PP με εκχύλισμα αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ

### 6.1 Ενσωμάτωση φυσικών αντιοξειδωτικών σε PCR-PP

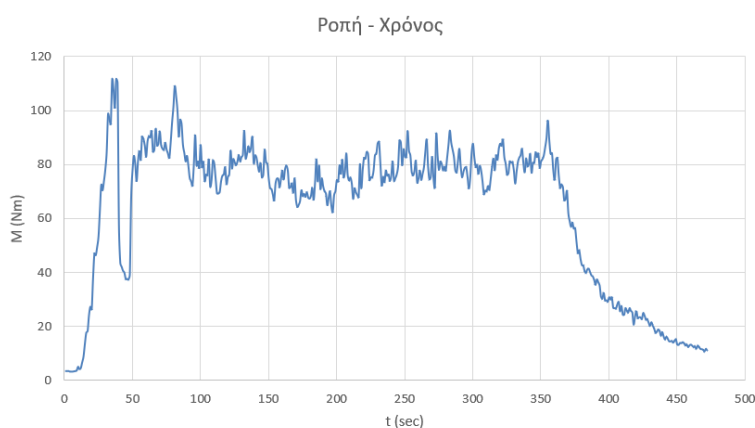
#### 6.1.1 Παραγωγή Masterbatch

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική διαδικασία, πρώτα, παρασκευάστηκε το masterbatch σε αναλογία 96:4 %w/w PCR-PP/Αντιοξειδωτικά. Τα αντιοξειδωτικά ενσωματώθηκαν στο πολυμερές με τη χρήση δικόχλιου εκβολέα, σε θερμοκρασία 200 °C και στροφές 50 rpm, ενώ παράλληλα, καταγράφηκαν οι στροφές και η ροπή.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, που προκύπτουν, για την εκβολή του masterbatch, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 22), ενώ στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η διακύμανση της ροπής σε συνάρτηση με το χρόνο.

**Πίνακας 22: Λειτουργικές παράμετροι εκβολής κατά την παραγωγή του masterbatch.**

Λειτουργική παράμετρος	Τιμή
Στροφές (rpm)	50.0 ± 0.4
Ροπή (Nm)	78.5 ± 8.1



**Σχήμα 16: Διάγραμμα διακύμανσης της ροπής κατά τη διάρκεια της εκβολής του masterbatch.**

Από τον Πίνακα 22 και το Σχήμα 16, συμπεραίνεται πως η εκβολή διεξήχθη ομαλά, με τις διακυμάνσεις να μην είναι αρκετά έντονες, ενώ η εκβολή θεωρείται πως πρακτικά, ξεκίνησε μετά τα 100 sec, χρόνος που αντιπροσωπεύει το χρόνο παραμονής του masterbatch στον εκβολέα.

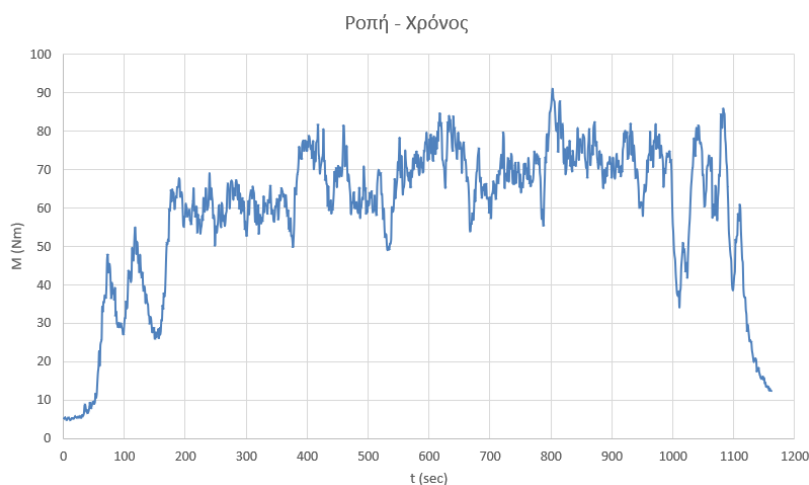
Στην Εικόνα 23, παρουσιάζεται η μορφή των pellets του masterbatch, μετά την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών. Παρατηρείται πως τα pellets έχουν καφέ αποχρώσεις, εξαιτίας των αντιοξειδωτικών τα οποία προέρχονται από τον καφέ.

### 6.1.2 Παραγωγή Compound

Η παραγωγή του compound έλαβε χώρα, επίσης, στο δικόχλιο εκβολέα, σε θερμοκρασία 200 °C και στροφές 70 rpm, με την πειραματική διαδικασία που αναλύθηκε στο πειραματικό μέρος. Και σε αυτή την περίπτωση καταγράφηκαν οι λειτουργικές παράμετροι, δηλαδή οι στροφές και η ροπή κατά τη διάρκεια της εκβολής. Αντίστοιχα, οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 23 και στο Σχήμα 17.

**Πίνακας 23: Λειτουργικές παράμετροι εκβολής κατά την παραγωγή του compound.**

Λειτουργική παράμετρος	Στροφές (rpm)
Στροφές	71.0 ± 0.3
Ροπή (Nm)	66.8 ± 9.3



**Σχήμα 17: Διάγραμμα διακύμανσης της ροπής κατά τη διάρκεια της εκβολής του compound.**



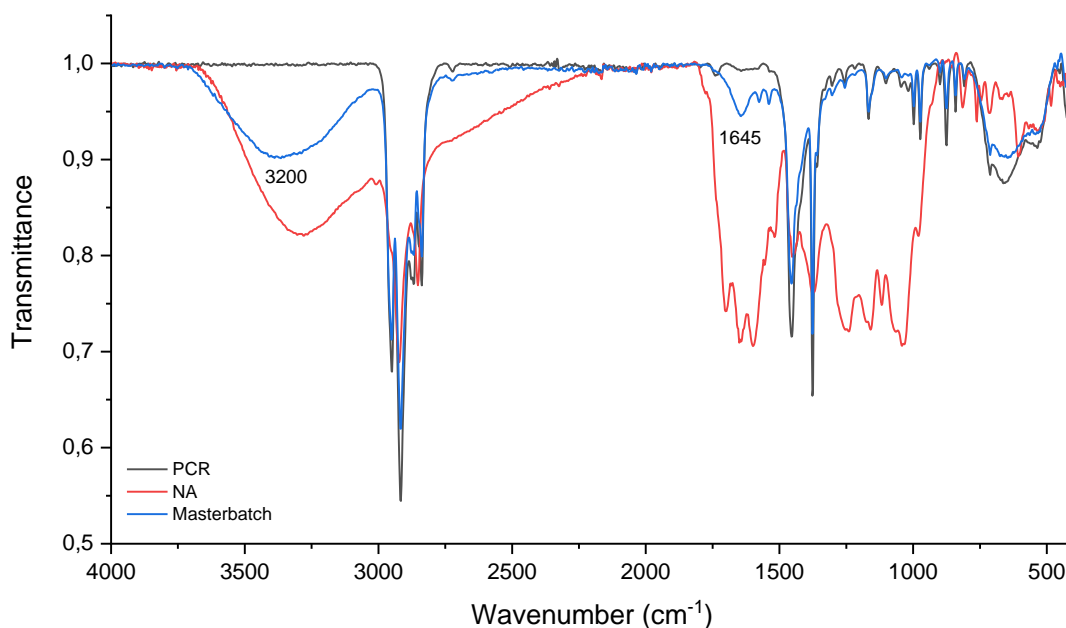
Και σε αυτήν την περίπτωση, η εκβολή χαρακτηρίζεται ως ομαλή, ενώ η εκβολή του compound ξεκίνησε κατά προσέγγιση μετά τα 200 sec.

Η τελική μορφή των παραγόμενων pellets του compound παρουσιάζονται στην Εικόνα 24. Σε αυτήν την περίπτωση, το χρώμα των pellet είναι πιο κοντά σε αυτή του PCR-PP, καθώς περιέχει σε μικρότερη συγκέντρωση τα φυσικά αντιοξειδωτικά.

### 6.1.3 Αναλύσεις περί ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR-PP

#### 6.1.3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

Ένας πρώτος δείκτης της ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR-PP, είναι το φάσμα που λαμβάνεται και παρουσιάζεται συγκριτικά για το PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά και το masterbatch. Το φάσμα αυτό παρουσιάζεται στη συνέχεια (Σχήμα 18).

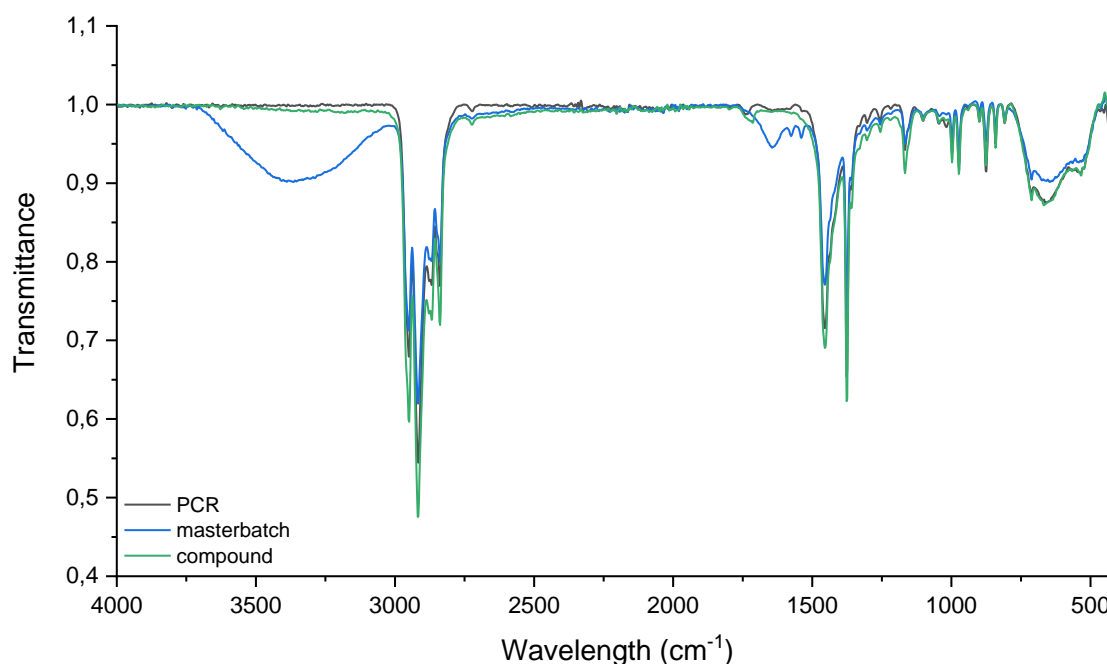


**Σχήμα 18: Φάσμα FTIR-ATR PCR-PP, φυσικών αντιοξειδωτικών και παραγόμενου masterbatch.**

Από το Σχήμα 18 και παρατηρώντας το φάσμα του masterbatch, η ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών είναι εμφανής. Αρχικά, για τους κυματαριθμούς 3400 – 3000 cm<sup>-1</sup> παρουσιάζεται μια ευρεία καμπύλη, η οποία όπως αναφέρθηκε και

στην ανάλυση των κορυφών των αντιοξειδωτικών είναι χαρακτηριστική για τον καφέ και τα υπολείμματα του. Ένα δεύτερο στοιχείο που υποδηλώνει την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών στο PCR-PP, είναι η κορυφή στα  $1645\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται σε διάταση των δεσμών  $>C=O$  και  $C=C$  των αρωματικών δακτυλίων του χλωρογενικού οξέος και της καφεΐνης. Έτσι, λοιπόν μπορεί να ειπωθεί πως η διεργασία ενσωμάτωσης των αντιοξειδωτικών ήταν επιτυχής.

Εκτός από την ενσωμάτωση στο masterbatch, μελετάται και η ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών στο compound, συγκρίνοντας το φάσμα FTIR-ATR του PCR-PP, του masterbatch και του compound (Σχήμα 19). Σε αυτήν την περίπτωση, η ενσωμάτωση δεν είναι τόσο εμφανής, καθώς το αντιοξειδωτικό βρίσκεται σε αρκετά χαμηλή συγκέντρωση (1% w/w). Έτσι, το φάσμα του compound είναι αρκετά κοντά στο φάσμα του PCR-PP.



**Σχήμα 19: Φάσμα FTIR-ATR PCR-PP, masterbatch και compound.**

### 6.1.3.2 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA)

Μεταξύ των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της ενσωμάτωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR-PP είναι η ανάλυση TGA. Τα στοιχεία που προέκυψαν από αυτήν την ανάλυση αλλά και την πρώτη

παράγωγό τους, για το PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά, το masterbatch και το compound παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 24) και σχήματα (Σχήμα 21 και Σχήμα 21). Στον Πίνακας 24 παρουσιάζονται και οι θερμικές ιδιότητες του masterbatch και του compound στα οποία έχουν ενσωματωθεί οι ίδιες ποσότητες συνθετικού αντιοξειδωτικού (Irganox 1010), προς σύγκριση με τα βιομηχανικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα για το συνθετικό αντιοξειδωτικό παρουσιάζονται στη στήλη "SA" (Synthetic Antioxidants), ενώ αυτά για τα φυσικά αντιοξειδωτικά από υπολείμματα καφέ ως "NA" (Natural Antioxidants).

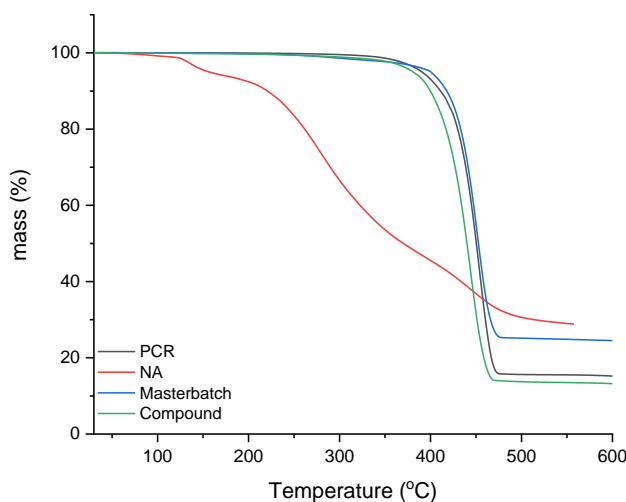
**Πίνακας 24: Θερμικές ιδιότητες masterbatch, compound και των πρώτων υλών τους για σταθεροποίηση με συνθετικά (SA) και φυσικά αντιοξειδωτικά (NA).**

	Υπόλειμμα (%)		Td <sub>5%</sub> (°C)		Td <sub>max</sub> (°C)	
	SA	NA	SA	NA	SA	NA
Αντιοξειδωτικά	9.1	29.5	336	157	413	283
PCR-PP	15.6		390		454	
Masterbatch	13.3	25.2	391	401	443	452
Compound	13.6	13.8	395	380	452	444

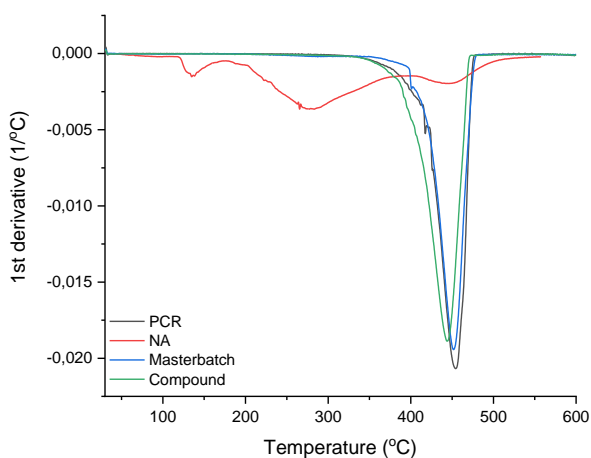
Σύμφωνα με τον Πίνακας 24 και ξεκινώντας το σχολιασμό από το υπόλειμμα, παρατηρείται πως το masterbatch των φυσικών αντιοξειδωτικών παρουσιάζει υπόλειμμα ανάμεσα σε αυτά των πρώτων υλών τους, όπως ήταν αναμενόμενο. Από την άλλη, στο compound το υπόλειμμα είναι ελάχιστά μικρότερο από αυτό του PCR-PP προσεγγίζοντας τις τιμές του υπολείμματος του compound των συνθετικών αντιοξειδωτικών και του ίδιου του PCR-PP. Δε θα πρέπει να παραλείπεται το γεγονός πως στο compound οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρές, οπότε κι αναμένεται στο υπόλειμμα συμπεριφορά κοντά σε αυτή του PCR-PP. Γενικά, η συμπεριφορά στις θερμικές ιδιότητες επηρεάζεται κι από την πραγματική αναλογία των αντιοξειδωτικών στο πολυμερές, η οποία μπορεί να μεταβάλλεται λόγω απωλειών κατά την παραγωγή τόσο του masterbatch όσο και του compound.

Σχετικά με τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του 5% και της μέγιστης αποικοδόμησης του δείγματος, τα αποτελέσματα είναι πιο ξεκάθαρα και ενθαρρυντικά. Οι θερμοκρασίες για το masterbatch και το compound είναι κοντά

σε αυτές του σκέτου PCR-PP, συνεπώς σε αυτήν την περίπτωση ανάγεται το συμπέρασμα πως τα αντιοξειδωτικά επηρεάζουν σε μικρό βαθμό το  $T_{d5\%}$  και το  $T_{d_{max}}$ . Εξάλλου σε αυτή την κλίμακα θερμοκρασιών μια διαφορά των  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για παράδειγμα, δε θεωρείται μεγάλη διαφορά, ενώ υπάρχει και το ενδεχόμενο σφάλματος του οργάνου, το οποίο μπορεί να παραληφθεί με πολλαπλές μετρήσεις στο ίδιο δείγμα. Το ενθαρρυντικό στοιχείο είναι πως τα φυσικά αντιοξειδωτικά έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα αντίστοιχα συνθετικά, οπότε είναι μια ένδειξη πως η αντικατάσταση των συνθετικών αντιοξειδωτικών από φυσικά είναι αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη.

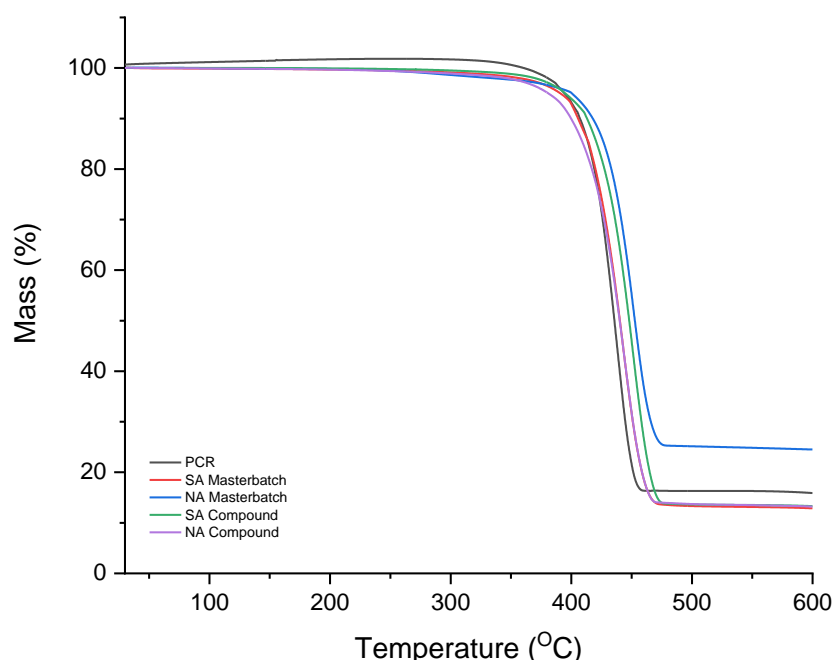


**Σχήμα 20: Διάγραμμα TGA και για το σκέτο PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς και για το masterbatch και το compound τους.**

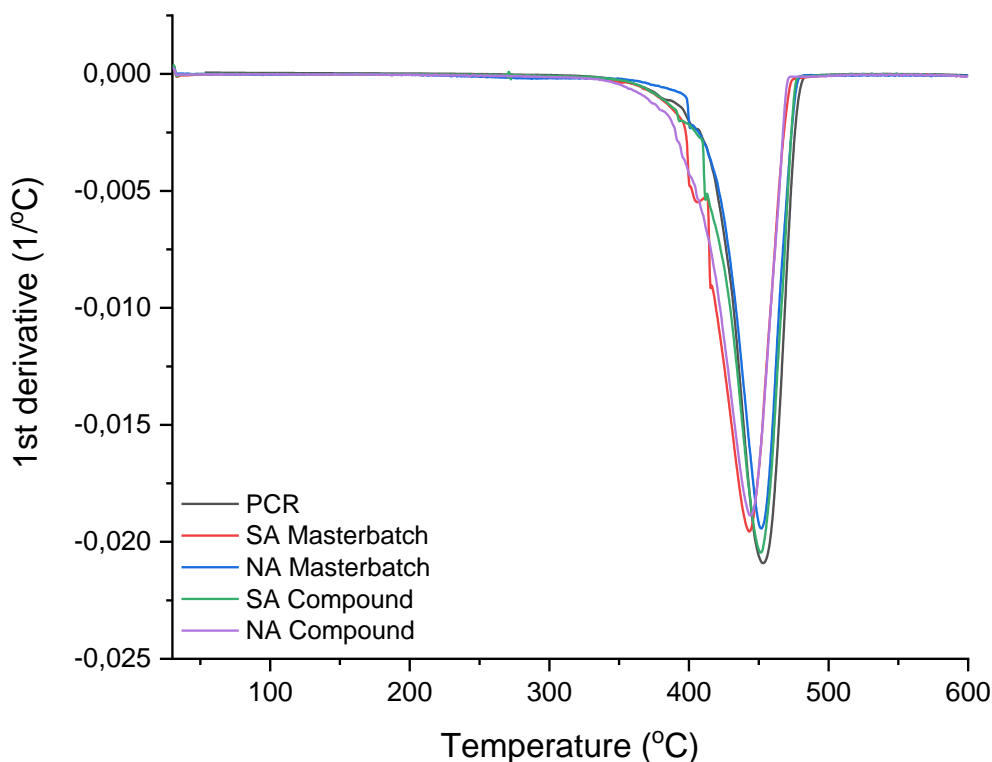


**Σχήμα 21: Διάγραμμα DTG για το σκέτο PCR-PP, τα φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς και για το masterbatch και το compound τους.**

Στο Σχήμα 22, που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα TGA των masterbatch και των compound των συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών, όπως επίσης και του σκέτου PCR-PP. Στο masterbatch των φυσικών αντιοξειδωτικών παρατηρείται πως η θερμική υποβάθμιση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με το σκέτο PCR-PP και το masterbatch με το Irganox 1010, όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 24. Αυτό ίσως οφείλεται σε κάποιες ουσίες που περιέχονται στα φυσικά αντιοξειδωτικά, οι οποίες καθώς υποβαθμίζονται δημιουργούν σταυροδεσμούς με το υποβαθμισμένο PCR-PP είτε με το PE, το οποίο κατά βάση δημιουργεί σταυροδεσμούς κατά την υποβάθμισή του, είτε λόγω κάποιων ακόρεστων ανθράκων που υπάρχουν στο PP [1]. Αυτό δεν παρατηρείται στο compound μιας και τα φυσικά αντιοξειδωτικά σε αυτό είναι σε μικρότερη αναλογία. Επίσης, στα φυσικά αντιοξειδωτικά υπάρχουν κάποιες οργανικές ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική σταθερότητα με αποτέλεσμα να επηρεάζουν, ανάλογα με το ποσοστό τους στο εκχύλισμα, τη θερμική σταθερότητα του masterbatch και του compound [2].



**Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα TGA για PCR-PP, masterbatch και compound των συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών.**



**Σχήμα 23: Συγκριτικό διάγραμμα DTG για PCR-PP, masterbatch και compound των συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών.**

### 6.1.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια ακόμη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης των φυσικών αντιοξειδωτικών στην πολυμερική μήτρα. Αρχικά, να αναφερθεί πως το PCR-PP δεν είναι καθαρό PP, αλλά περιέχει σε ποσοστό 32% PE, το οποίο έχει υπολογιστεί από προηγούμενη διπλωματική, καθώς χρησιμοποιείται η ίδια πολυμερική πρώτη ύλη. Από ένα διάγραμμα DSC μπορούν να εκτιμηθούν οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης. Όλες αυτές οι τιμές μπορούν να υπολογιστούν και για το PP και για το PE χρησιμοποιώντας το ποσοστό του κάθε πολυμερούς στο PCR-PP, ενώ κανονικοποιούνται και ως προς τη συγκέντρωση του PCR-PP, αγνοώντας δηλαδή την ύπαρξη των αντιοξειδωτικών. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής κατά την ψύξη του δείγματος ενώ η θερμοκρασία τήξεως από τη δεύτερη θέρμανση. Για το

ποσοστό κρυσταλλικότητας έγινε χρήση του τύπου [3]:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \cdot 100$$

όπου,  $\Delta H_f$ : η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος [J/g]

$\Delta H_0$ : η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού υλικού [J/g]

Για μίγμα πολυμερών, η απορροφούμενη ενέργεια, ( $\Delta H_f$ ) που υπολογίζεται σύμφωνα με ένα διάγραμμα DSC ως εξής:

$$\Delta H_f \left( \frac{J}{g} \right) = \frac{Integral (mJ)}{P(\%) \cdot m_{total} (mg)}$$

όπου, Integral: το εμβαδόν που προκύπτει από την ολοκλήρωση της κορυφής του κάθε πολυμερούς του μίγματος [mJ]

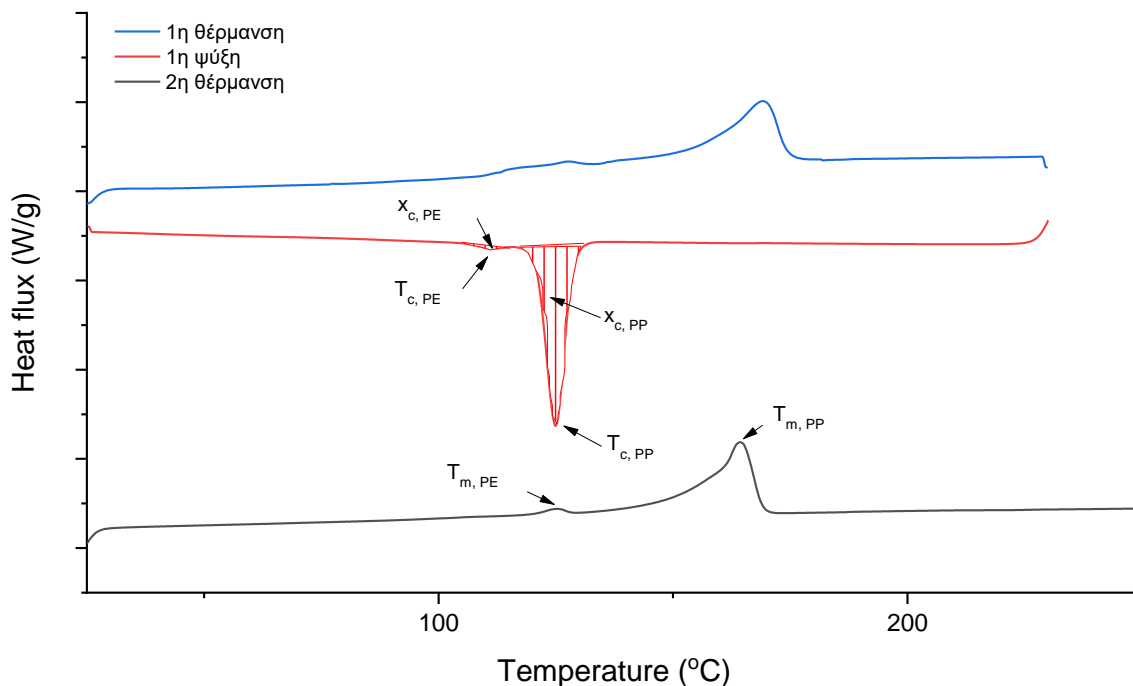
P: το ποσοστό του κάθε πολυμερούς στο μίγμα [%]

$m_{total}$ : η μάζα του δείγματος PCR-PP που αναλύεται στο DSC [mg]

Για το PP, η ενθαλπία τήξης για την ολοκρυσταλλική μορφή είναι  $\Delta H_0 (PP) = 207$  J/g, ενώ, αντίστοιχα, για το PE είναι  $\Delta H_0 (PE) = 293$  J/g [3].

Ένα τυπικό διάγραμμα DSC για το PCR-PP με τις αντίστοιχες παραμέτρους που εξετάζονται παρουσιάζεται στη συνέχεια (Σχήμα 24). Τα διαγράμματα DSC των δειγμάτων παρουσιάζονται στο [Παράρτημα Β](#).

Συγκεντρωτικά, οι τιμές της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και τήξης, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης για κάθε πολυμερές του PCR-PP για το σκέτο PCR-PP, το masterbatch και το compound με συνθετικό αντιοξειδωτικό (SA) και φυσικά αντιοξειδωτικά (NA) συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 25).



Σχήμα 24: Τυπικό διάγραμμα DSC για το ανακυκλωμένο PP (PCR-PP).

Πίνακας 25: Αποτελέσματα DSC για PCR-PP και masterbatch και compound με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε τύπο πολυμερούς.

	T <sub>c</sub> (°C)		X <sub>c</sub> (%)		T <sub>m</sub> (°C)		T <sub>d,max</sub> (°C)
	PP	PE	PP	PE	PP	PE	
<b>Masterbatch</b>							
PCR	125	111	42.5	1.3	164	125	462
SA	124	110	46.6	0.7	163	124	464
NA	123	110	29.9	0.6	163	125	467
<b>Compound</b>							
PCR	125	111	42.5	1.3	164	125	462
SA	124	111	43.2	1.0	164	124	462
NA	124	111	45.6	1.0	164	125	464

Ξεκινώντας το σχολιασμό από τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, τήξης και μέγιστης αποικοδόμησης, που υπολογίζονται από το DSC, προκύπτει πως το PCR-PP δεν επηρεάζεται από κανένα είδους αντιοξειδωτικών, παραμένοντας σταθερές τόσο για το συνθετικό αντιοξειδωτικό, όσο και για τα φυσικά αντιοξειδωτικά από υπολείμματα καφέ. Μάλιστα, οι θερμοκρασίες αυτές είναι αρκετά κοντά στις τιμές των παρθένων υλικών, ειδικά για τη θερμοκρασία τήξης



( $T_m$ ), η οποία για παρθένο PP είναι  $T_{m,PP} = 170$  °C και για παρθένο PE  $T_{m,PE} = 135$  °C [4]. Σχετικά με τη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{d,max}$ ), ό,τι αφορά τα φυσικά αντιοξειδωτικά, αυτά προσφέρουν μια σχετική αύξηση χωρίς, όμως, να είναι αξιοσημείωτη.

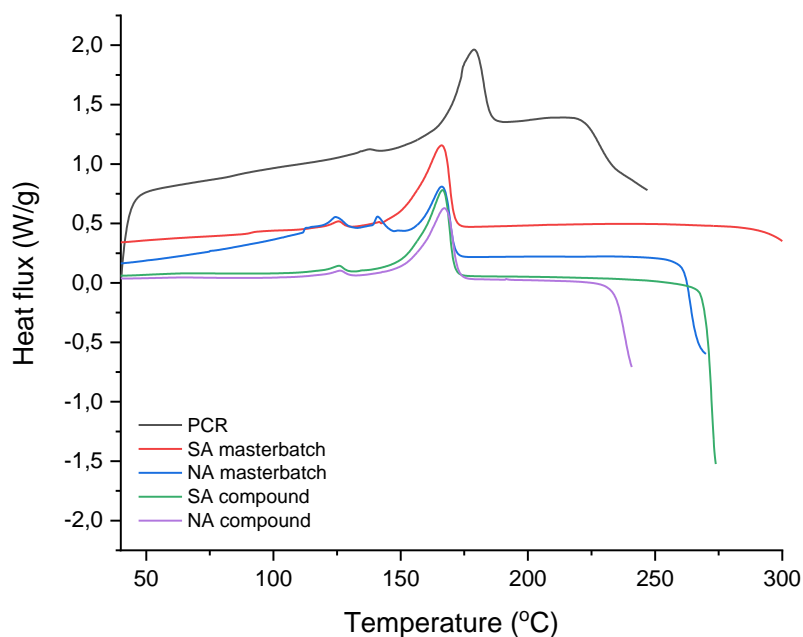
Από την άλλη, τα φυσικά αντιοξειδωτικά φαίνεται πως επηρεάζουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PCR-PP. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας μειώνεται στο masterbatch κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται στο ότι τα αντιοξειδωτικά αποτελούνται από ογκώδεις ενώσεις οι οποίες εμποδίζουν την ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας. Γι' αυτό το λόγο, μάλιστα, παρατηρείται διαφορά στην κρυσταλλικότητα μεταξύ του masterbatch των φυσικών με αυτό των συνθετικών αντιοξειδωτικών. Στο compound αυτό δεν παρατηρείται, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι σε μικρότερη συγκέντρωση στο PCR-PP.

#### 6.1.3.4 Οξειδωτική υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο (OOT)

Η εκτίμηση της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται η οξειδωτική υποβάθμιση, είναι ιδιαίτερη σημαντική για τη μελέτη της ενσωμάτωσης αλλά και της αποτελεσματικότητας των φυσικών αντιοξειδωτικών στο ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο. Έτσι, στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 26) παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες που προέκυψαν από αυτήν την ανάλυση, ενώ στο Σχήμα 25 τα διαγράμματα για το masterbatch και το compound των συνθετικών και των φυσικών αντιοξειδωτικών καθώς και για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Η θερμοκρασία οξειδωτικής υποβάθμισης (OOT) προσδιορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά πτώση της καταγραφόμενης ροής θερμότητας λόγω της εξώθερμης οξείδωσης.

**Πίνακας 26: Θερμοκρασία οξειδωτικής υποβάθμισης πριν και μετά την ενσωμάτωση των συνθετικών και των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR PP.**

	OOT (°C)	
	SA	NA
PCR	219	219
Masterbatch	292	261
Compound	268	234



**Σχήμα 25: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για τα masterbatch και compound συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών.**

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 26, οι θερμοκρασίες των σταθεροποιημένων masterbatch και compound είναι αρκετά μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία οξειδωτικής υποβάθμισης του μη σταθεροποιημένου υλικού. Σαφώς και η θερμοκρασία OOT με χρήση συνθετικών αντιοξειδωτικών είναι περίπου 30 °C μεγαλύτερη από αυτή των φυσικών αντιοξειδωτικών και για τις δύο συγκεντρώσεις που παράχθηκαν, εντούτοις τα φυσικά αντιοξειδωτικά προσδίδουν υψηλή θερμική σταθερότητα έναντι στη θερμική υποβάθμιση.

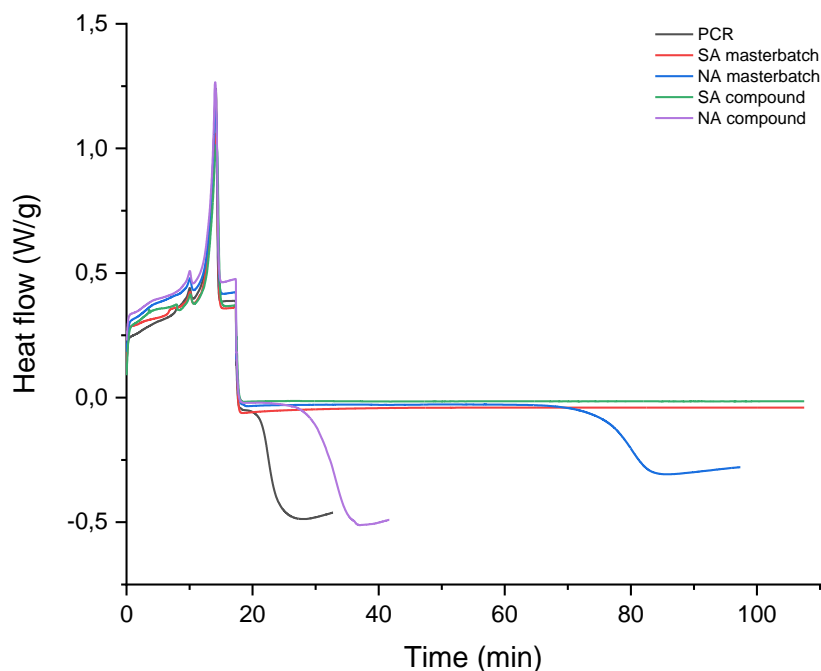
#### 6.1.3.5 Οξειδωτική υποβάθμιση με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο (OIT)

Τελευταία ανάλυση που πραγματοποιείται για την εξέταση της ενσωμάτωσης των αντιοξειδωτικών στο πολυμερές είναι ο προσδιορισμός του δείκτη OIT, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται για να ξεκινήσει η υποβάθμιση του δείγματος από όταν εκκινηθεί η παροχή αέρα στο σύστημα, το οποίο έχει φτάσει σε θερμοκρασία 200 °C. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 27) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ στο Σχήμα 26 αποτυπώνεται διαγραμματικά αυτή η εξάρτηση τόσο για τη χρήση συνθετικών όσο και φυσικών αντιοξειδωτικών.

**Πίνακας 27: Δείκτης OIT πριν και μετά την ενσωμάτωση των συνθετικών και των φυσικών αντιοξειδωτικών στο PCR PP.**

	OIT (min)	
	SA	NA
PCR	4.2	4.2
Masterbatch	>90	59.4
Compound	>90	13.0

Σύμφωνα με τον Πίνακας 27 και το Σχήμα 26, φαίνεται πως τα φυσικά αντιοξειδωτικά προσδίδουν σταθερότητα έναντι στην οξειδωτική υποβάθμιση στο πολυμερές σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Αυτό προκύπτει καθώς ο χρόνος που απαιτείται για να ξεκινήσει η υποβάθμιση είναι σαφώς πολύ μεγαλύτερος στο masterbatch και σχεδόν τριπλάσιος για το compound. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως για το masterbatch και το compound με το Irganox 1010, μετά από 90 min σε οξειδωτικές συνθήκες δεν έχει ξεκινήσει ακόμη η υποβάθμιση. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός πως το Irganox 1010 είναι ένα συνθετικό αντιοξειδωτικό σχεδιασμένο αποκλειστικά για την προστασία της πολυμερικής μήτρας από οξειδωτικές συνθήκες. Αντίθετα, τα φυσικά αντιοξειδωτικά μπορούν να παράσχουν προστασία σε ένα πολυμερές, όμως, ο μηχανισμός δράσης είναι πιο περίπλοκος, καθώς περιέχουν αρκετές ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες η καθεμία και συχνά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις από εκχύλισμα σε εκχύλισμα.



**Σχήμα 26: Διάγραμμα OIT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για τα masterbatch και compound συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών.**

Συγκριτικά με τη βιβλιογραφία [6], ενώσεις που περιέχονται στο εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών προσδίδουν υψηλή θερμική σταθερότητα σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που εξετάζονται στην συγκεκριμένη περίπτωση. Πιο ειδικά, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα με χρήση φλαβονών και πολυφαινολικών οξέων (p-κουμαρικό οξύ, trans-φερουλικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, καφεϊκό οξύ) σε συγκέντρωση 0.1% w/w σε PP, από τα οποία άγεται το συμπέρασμα ότι σε αυτή τη συγκέντρωση, οι φλαβόνες δεν προσφέρουν κάποια θερμική σταθερότητα, καθώς οι τιμές του δείκτη OIT είναι παρόμοιες με αυτές του σκέτου PP. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι φλαβόνες αντιδρούν με την πολυμερική μήτρα με δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στις υδροξυλομάδες τους και στα καρβονύλια του πολυμερούς. Από την άλλη, τα πολυφαινολικά οξέα, p-κουμαρικό οξύ, trans-φερουλικό οξύ και χλωρογενικό οξύ, προσφέρουν σχεδόν διπλάσια προστασία, ενώ το μεγαλύτερο δείκτη OIT προσφέρει το καφεϊκό οξύ (σχεδόν 14 φορές μεγαλύτερος από το σκέτο PP). Αυτό συμβαίνει καθώς το καφεϊκό περιέχει μια υδροξυλομάδα παραπάνω από τα υπόλοιπα οξέα. Έτσι,

λοιπόν μπορεί να δικαιολογηθεί ως ένα βαθμό ο αυξημένος δείκτης ΟΙΤ των δειγμάτων που περιέχουν φυσικά αντιοξειδωτικά.

## 6.2 Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής

Μετά την παραγωγή του compound, το προϊόν οδηγείται σε 5 διαδοχικούς κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που αναλύεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4.4. Οι 5 διαδοχικοί κύκλοι εκβολής πραγματοποιούνται για να προσομοιωθεί η βιομηχανική επανεπεξεργασία του ανακυκλωμένου υλικού, όπου ο χρόνος παραμονής του στον εκβολέα είναι υψηλότερος σε σχέση με μια εργαστηριακή διάταξη. Το προϊόν κάθε κύκλου παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 33).



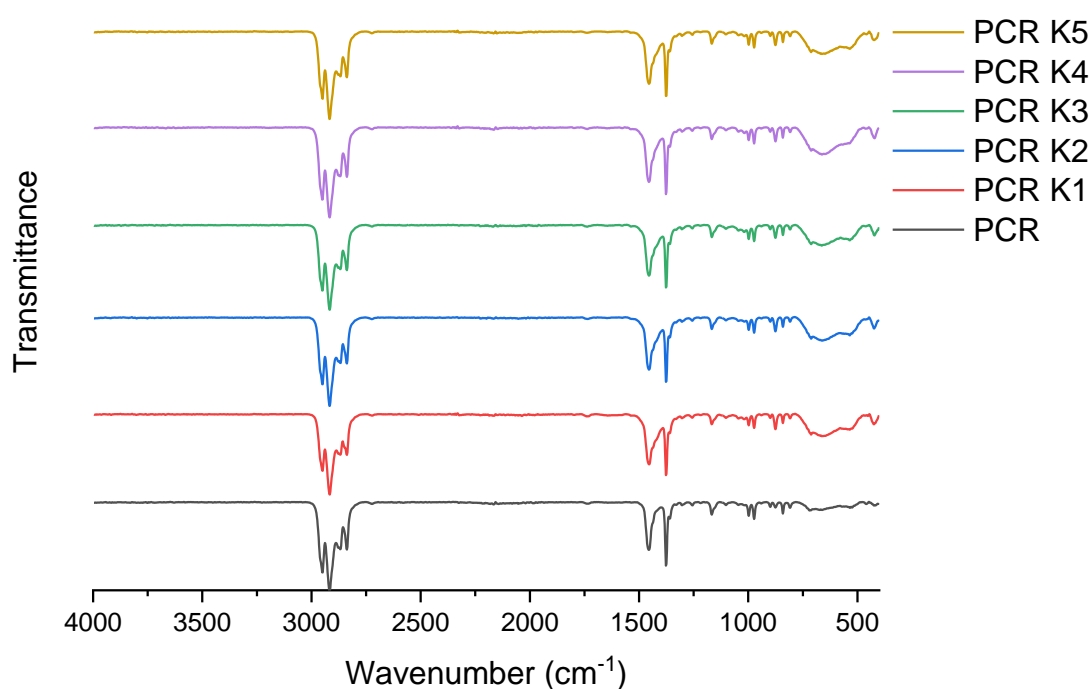
**Εικόνα 33: Μορφή pellets μετά από κάθε κύκλο εκβολής.**

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν και για τη μελέτη της επίδρασης των φυσικών αντιοξειδωτικών μέσα από τους πέντε κύκλους εκβολής.

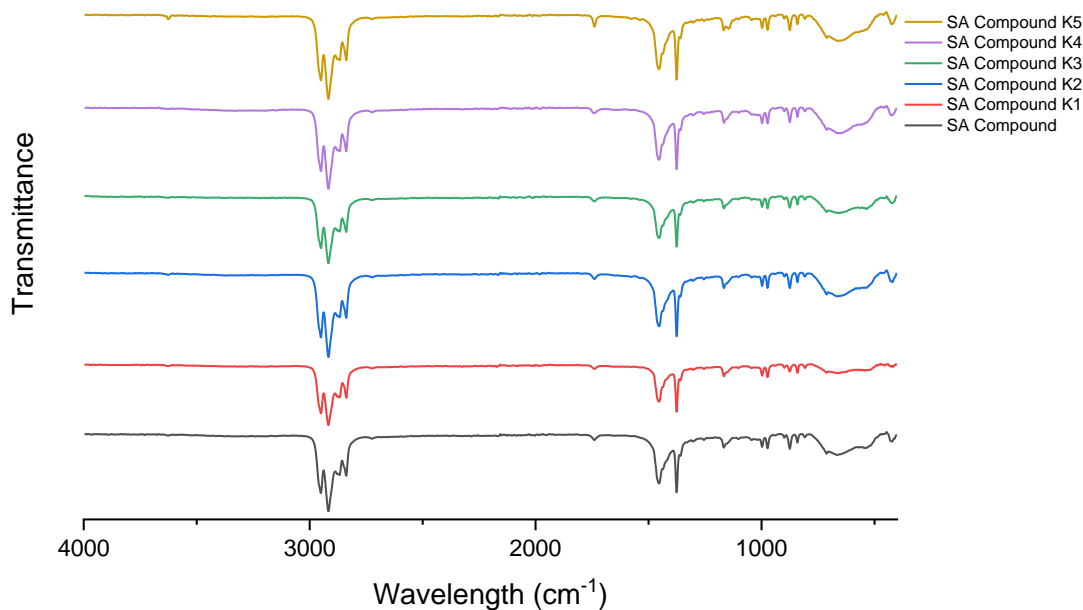
### 6.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

Μια πρώτη ένδειξη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στο compound, λαμβάνεται από το φάσμα FTIR-ATR κάθε κύκλου. Σε αυτό παρουσιάζονται

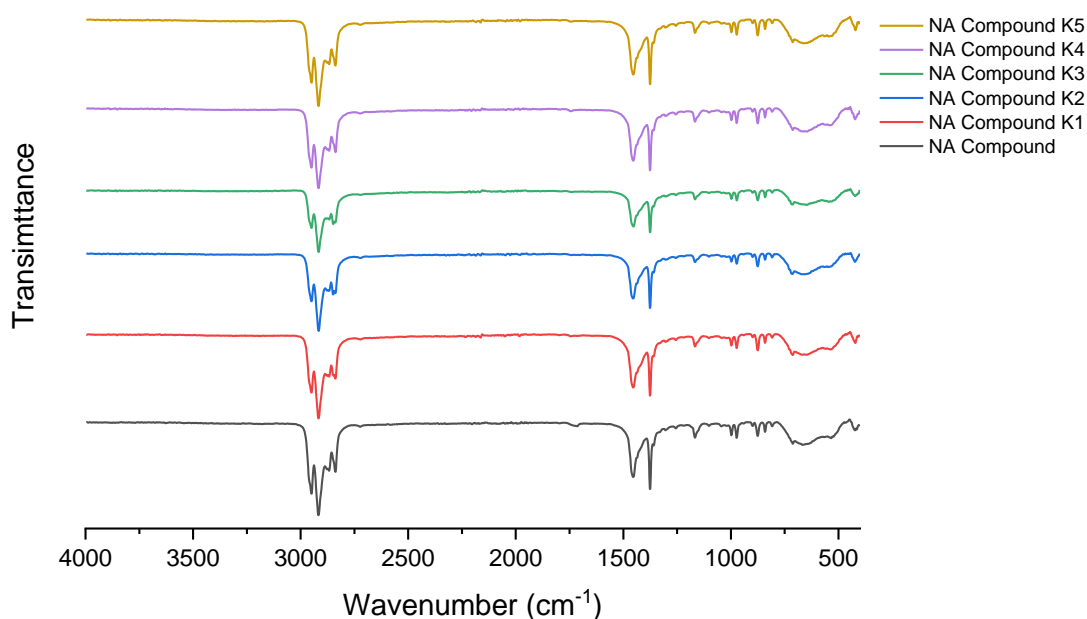
τυχόν φαινόμενα οξείδωσης που μπορεί να εμφανιστούν ή ρόφηση μορίων νερού που ενδέχεται να παρέμειναν μετά την ξήρανση. Έτσι, παρουσιάζονται τα φάσματα για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής (Σχήμα 27) και για το σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά (Σχήμα 28) και φυσικά αντιοξειδωτικά (Σχήμα 29). Με μια πρώτη ματιά, τα φάσματα για το σταθεροποιημένο PCR-PP είναι πανομοιότυπα, γεγονός που αποδεικνύει πως το PCR-PP έχει σταθεροποιηθεί.



**Σχήμα 27: Φάσμα FTIR-ATR μη σταθεροποιημένου PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 28: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 29: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο Σχήμα 28 παρατηρείται μια επιπλέον κορυφή σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP σε κυματαριθμό 1735 cm<sup>-1</sup>, κάτι το

οποίο αποδίδεται στο συνθετικό αντιοξειδωτικό Irganox 1010, αφού αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή του. Η κορυφή αυτή παρατηρείται και στα φάσματα των πέντε κύκλων εκβολής χωρίς κάποια επίδραση στην κορυφή μετά την επανεπεξεργασία του compound [7].

Στη συνέχεια, εξετάζεται ο δείκτης CI (Carbonyl Index), ώστε να εξεταστεί αν σχηματίζονται καρβονύλια κατά την θερμική οξείδωση. Αυτός ο δείκτης προσδιορίζεται από το λόγο της κορυφής του καρβονυλίου προς μια κορυφή αναφοράς. Συγκεκριμένα, δίνεται από τη σχέση:

$$CI = \frac{\text{Περιοχή κάτω από το εύρος } 1850 - 1650 \text{ cm}^{-1}}{\text{Περιοχή κάτω από το εύρος } 1500 - 1420 \text{ cm}^{-1}}$$

Το εύρος  $1850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην απορρόφηση του καρβονυλίου ( $\text{C}=\text{O}$ ), ενώ το εύρος  $1500 - 1420 \text{ cm}^{-1}$  αποτυπώνει την απορρόφηση των μεθυλενίων ( $\text{CH}_2$ ) [8].

Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας (Πίνακας 28), ο οποίος παρουσιάζει τα αποτελέσματα του CI του PCR-PP και του σταθεροποιημένου PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής. Όπως παρατηρείται, ο δείκτης CI είναι κοντά στην τιμή 0.02 και στις τρεις περιπτώσεις χωρίς να μεταβάλλεται αξιοσημείωτα με τους κύκλους εκβολής. Αυτό συνεπάγεται πως δεν υπάρχουν φαινόμενα αλλοίωσης της πολυμερικής μήτρας κάτι που επιβεβαιώνει την απουσία ακραίων μεταβολών στις κορυφές των φασμάτων σε αυτό το εύρος κυματαριθμών.

**Πίνακας 28: Δείκτης CI για το PCR-PP και για το σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

	Carbonyl Index (CI)		
	PCR	SA	NA
Κύκλος 0	0.019	0.024	0.020
Κύκλος 1	0.017	0.018	0.019
Κύκλος 2	0.021	0.019	0.021
Κύκλος 3	0.019	0.018	0.019
Κύκλος 4	0.020	0.016	0.018
Κύκλος 5	0.019	0.033	0.018



### 6.2.2 Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)

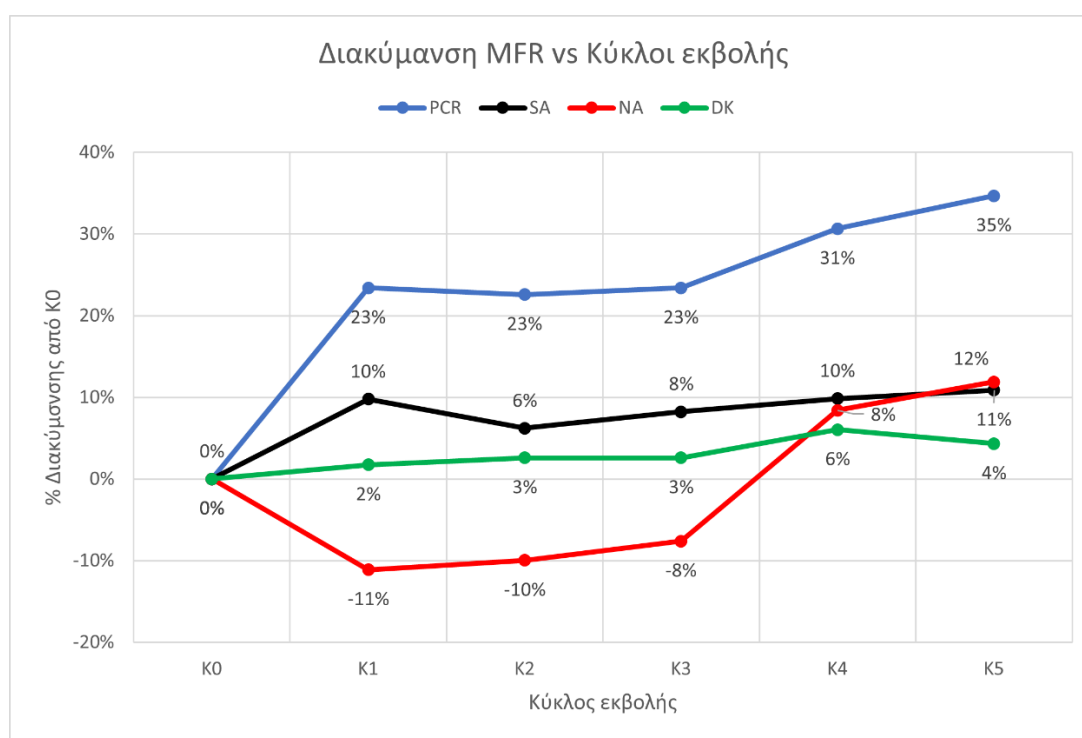
Ο ρυθμός ροής τήγματος είναι ένας σημαντικός δείκτης για την εκτίμηση της σταθεροποίησης του πολυμερούς με πρόσθετα. Για να θεωρείται ένα πολυμερές σταθεροποιημένο θα πρέπει ο δείκτης MFR να μην παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις μεταξύ των κύκλων. Πιο συγκεκριμένα, ως σταθερή τιμή εννοείται η διαφορά του MFR μεταξύ του κύκλου 0, δηλαδή του compound και του τελευταίου κύκλου επανεπεξεργασίας να είναι μικρότερη από 2 g/10 min. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε κύκλο εκβολής του PCR-PP, και του σταθεροποιημένου PCR-PP με συνθετικά (SA) και φυσικά αντιοξειδωτικά (NA). Επίσης, συγκριτικά παρουσιάζεται και ο ρυθμός ροής τήγματος από προηγούμενη διπλωματική (DK) (Πίνακας 29).

**Πίνακας 29: Δείκτης MFR για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

	MFR (190 2.16kg) [g/10 min]			
	PCR	SA	NA	DK
Κύκλος 0	12.4 ± 0.8	11.8 ± 0.4	11.4 ± 0.5	11.6 ± 0.4
Κύκλος 1	15.4 ± 0.3	12.9 ± 0.6	10.2 ± 0.7	11.8 ± 0.5
Κύκλος 2	15.2 ± 0.7	12.5 ± 0.4	10.3 ± 0.8	11.9 ± 0.5
Κύκλος 3	15.3 ± 0.7	12.7 ± 0.8	10.6 ± 0.8	11.9 ± 0.5
Κύκλος 4	16.2 ± 0.8	12.9 ± 0.7	12.4 ± 0.6	12.3 ± 0.4
Κύκλος 5	16.7 ± 1.0	13.1 ± 0.5	12.8 ± 0.9	12.1 ± 0.5

Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί πως για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP παρατηρείται μια έντονη αύξηση στον δείκτη, κάτι που οφείλεται στον μηχανισμό οξειδωτικής υποβάθμισης που πραγματοποιείται και οδηγεί σε σχάση των αλυσίδων και συνεπώς σε πιο ευκόλορευστο υλικό. Βέβαια, σε κάποια σημεία η αύξηση δεν είναι τόσο έντονη, π.χ. από τον πρώτο στον δεύτερο και τρίτο κύκλο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του PE, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί στη δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking). Όπως παρατηρείται και από τις τιμές του Πίνακας 29, το PCR-PP με τα φυσικά αντιοξειδωτικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως σταθεροποιημένο. Οι τιμές αν και έχουν κάποιες διαφορές μεταξύ τους, βρίσκονται μέσα στα προβλεπόμενα όρια.

Μετά τον τρίτο κύκλο, παρατηρείται μια αύξηση στο δείκτη MFR, η οποία οφείλεται στη σχάση των αλυσίδων του πολυμερούς και συνάμα, στην κατανάλωση και θερμική αποικοδόμηση των φυσικών αντιοξειδωτικών. Αυτό δεν παρατηρείται στο compound με το συνθετικό αντιοξειδωτικό, καθώς από την ανάλυση TGA φαίνεται πως είναι θερμικά πιο σταθερό. Η σταθεροποίηση, που επιτυγχάνεται με φυσικά αντιοξειδωτικά και εξετάζεται με το δείκτη MFR, συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα [6], στα οποία καταγράφεται πως η χρήση συγκεκριμένων ενώσεων που περιέχονται στο εκχύλισμα που εξετάζεται στη συγκεκριμένη εργασία μειώνουν το δείκτη MFR σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο πολυμερές, κάτι που συνιστά στοιχείο σταθεροποίησης.

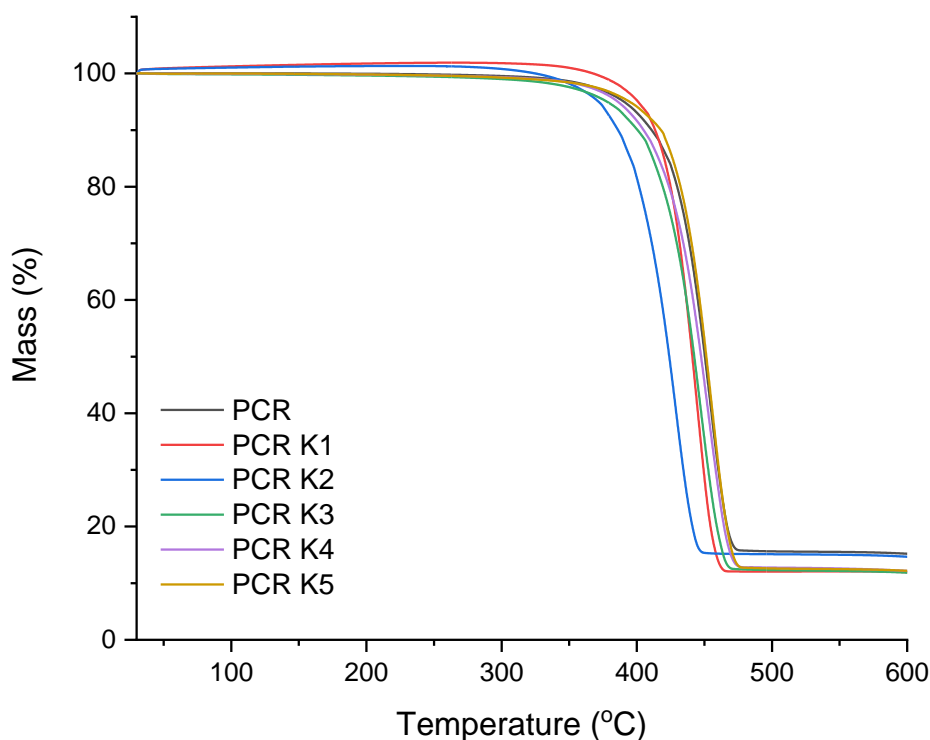


**Σχήμα 30: Ποσοστιαία μεταβολή δείκτη MFR ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για σταθεροποιημένο με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

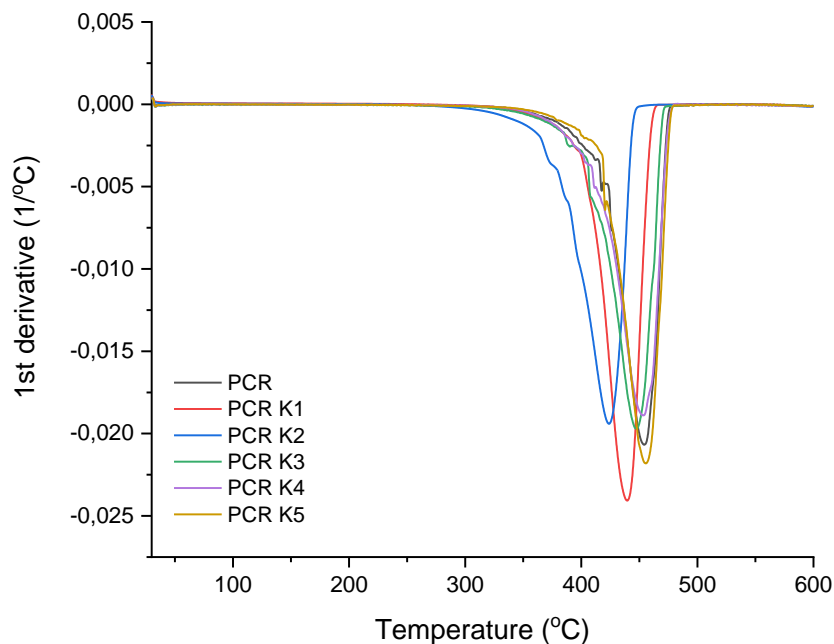
### 6.2.3 Θερμοβαρυστρική ανάλυση (TGA)

Μια, επίσης, σημαντική ανάλυση είναι η θερμιδομετρία σάρωσης (TGA). Η ανάλυση πραγματοποιείται σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, για το compound και τους κύκλους του με συνθετικά

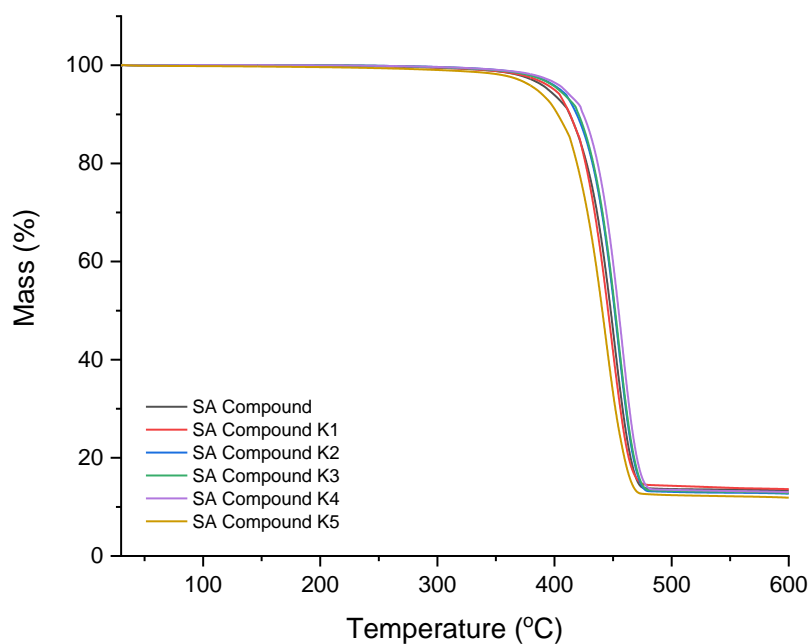
και φυσικά αντιοξειδωτικά, αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα που προκύπτουν (Σχήμα 31, Σχήμα 32, Σχήμα 33, Σχήμα 34, Σχήμα 35 και Σχήμα 36) προσδιορίζονται όπως και νωρίτερα, το υπόλειμμα, η θερμοκρασία στην οποία αποικοδομείται το 5% της συνολικής μάζας ( $T_{d5\%}$ ) και η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{d_{max}}$ ). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 30), στον οποίο συμπεριλαμβάνονται και τα αποτελέσματα από προηγούμενη διπλωματική για λόγους σύγκρισης.



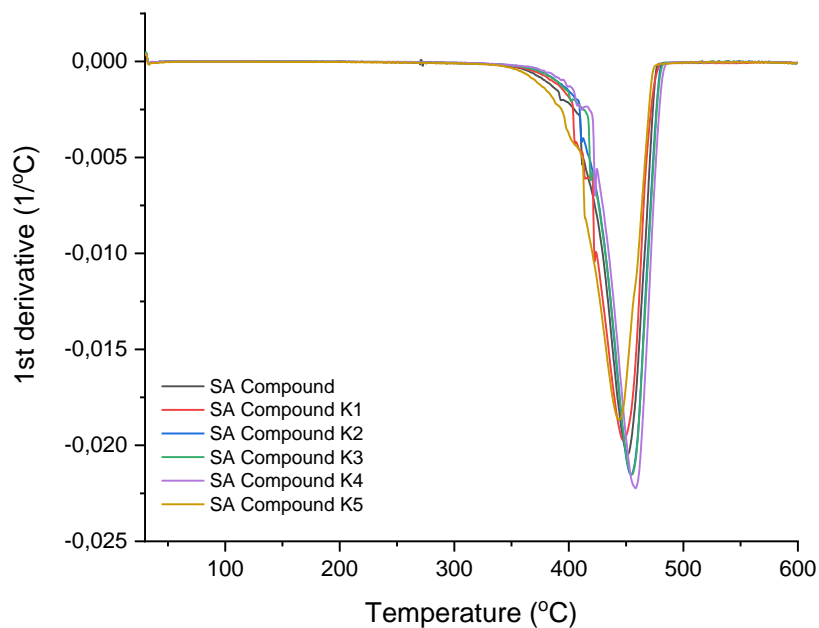
**Σχήμα 31: Διαγράμματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



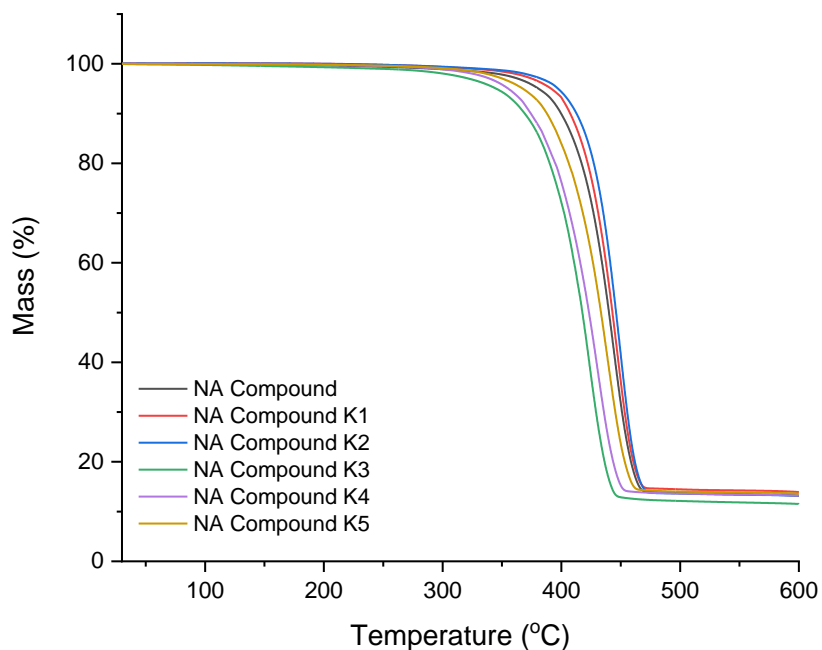
**Σχήμα 32: Διαγράμματα DTG για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



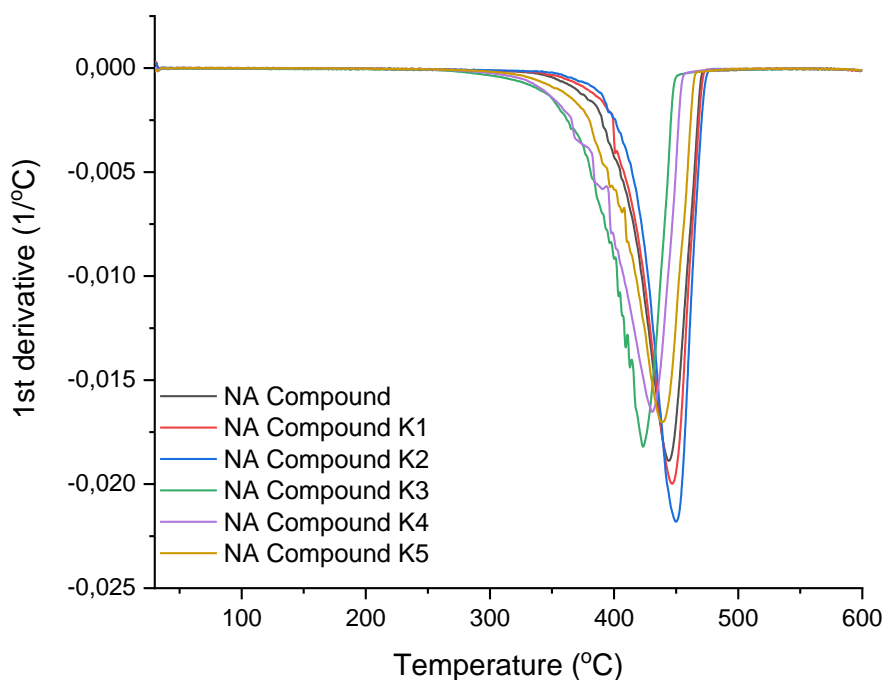
**Σχήμα 33: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 34: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 35: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 36: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

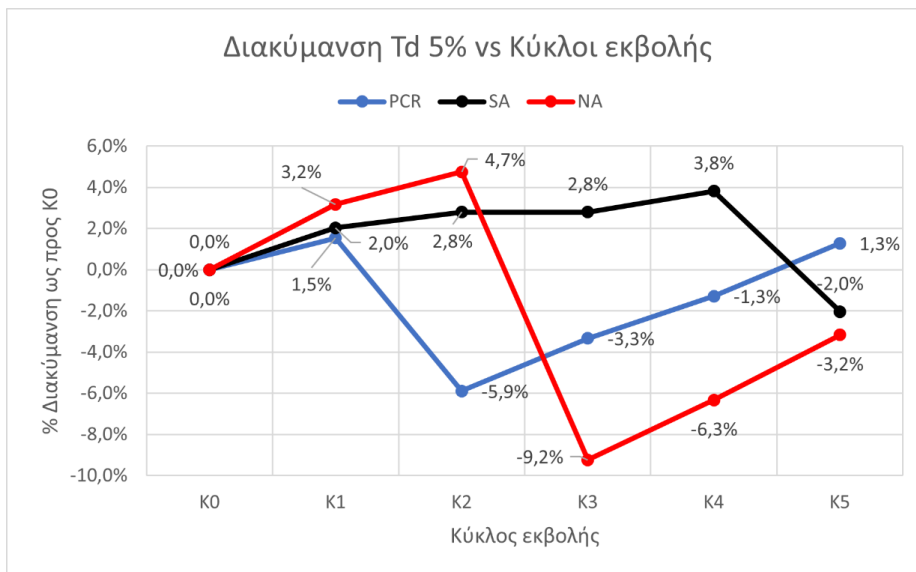
**Πίνακας 30: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και σταθεροποιημένο με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

	Υπόλειμμα (%)			
	PCR	SA	NA	DK
Κύκλος 0	15.6	13.6	13.8	-
Κύκλος 1	12.0	14.1	14.4	15.4
Κύκλος 2	15.2	12.9	13.5	11.8
Κύκλος 3	12.2	13.1	12.2	13.7
Κύκλος 4	12.8	13.3	13.6	15.8
Κύκλος 5	12.5	12.2	14.0	15.8
	Td <sub>5%</sub> (°C)			
Κύκλος 0	390	395	380	-
Κύκλος 1	397	400	392	388
Κύκλος 2	367	405	397	328
Κύκλος 3	377	403	345	355
Κύκλος 4	385	409	356	375
Κύκλος 5	395	386	369	387
	Td <sub>max</sub> (°C)			
Κύκλος 0	454	452	444	-
Κύκλος 1	440	448	447	437

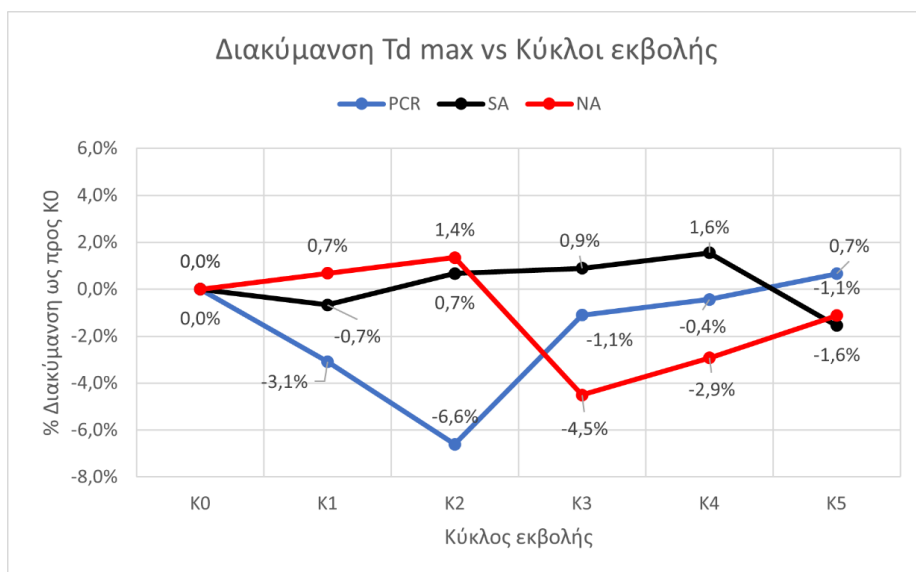
Κύκλος 2	424	454	450	413
Κύκλος 3	449	455	424	424
Κύκλος 4	452	458	431	432
Κύκλος 5	457	444	438	438

Όσον αφορά στη θερμοκρασία στην οποία το 5% της συνολικής μάζας υποβαθμίζεται ( $T_{d5\%}$ ) (Σχήμα 37), παρατηρείται πως για το PCR-PP η θερμοκρασία στον πρώτο κύκλο αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τον τρίτο κύκλο κατά 6%, γεγονός που μπορεί να δικαιολογηθεί θεωρώντας ότι η σχάση των αλυσίδων ξεκινά στον πρώτο κύκλο. Έπειτα, η θερμοκρασία έχει αυξητική τάση, στοιχείο που ίσως υποδεικνύει ότι η δημιουργία σταυροδεσμών λόγω της παρουσίας PE είναι το κυρίαρχο στάδιο. Στα φυσικά αντιοξειδωτικά, αρχικά η  $T_{d5\%}$  αυξάνεται ελαφρώς μέχρι τον τρίτο κύκλο και μετά φαίνεται πως ξεκινά το φαινόμενο της σχάσης των αλυσίδων το οποίο, μάλιστα, είναι αρκετά έντονο καθώς η πτώση της θερμοκρασίας είναι της τάξεως του 10% στον πέμπτο κύκλο. Από την άλλη, στο compound του συνθετικού αντιοξειδωτικού αν και παρατηρείται μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας (περίπου 3%) μπορεί να θεωρηθεί πως μέχρι τον τέταρτο κύκλο η θερμοκρασία είναι σταθεροποιημένη, ενώ στον πέμπτο κύκλο παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας, οπότε προκύπτει το συμπέρασμα πως τότε ξεκινά η σχάση των αλυσίδων.

Τέλος, σχετικά με τη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{dmax}$ ), από το Σχήμα 38, παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά που εντοπίζεται και στη θερμοκρασία  $T_{d5\%}$  και για τις τρεις περιπτώσεις δειγμάτων που εξετάζονται, με τις μεταβολές όμως να μην είναι τόσο έντονες.



**Σχήμα 37: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας Td<sub>5%</sub> ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.**



**Σχήμα 38: Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας Td<sub>max</sub> ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

#### 6.2.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

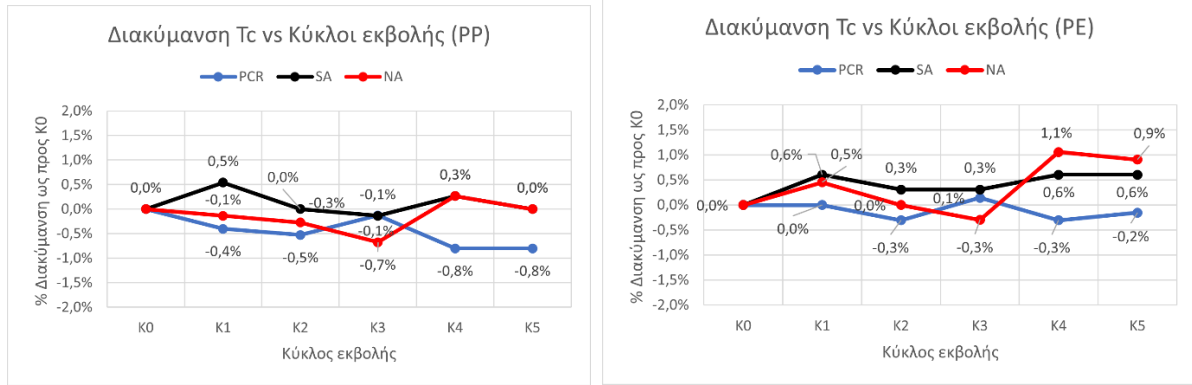
Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και πώς αυτές μεταβάλλονται με τους κύκλους εκβολής, εκτός από το TGA πραγματοποιείται και DSC στα δείγματα, με



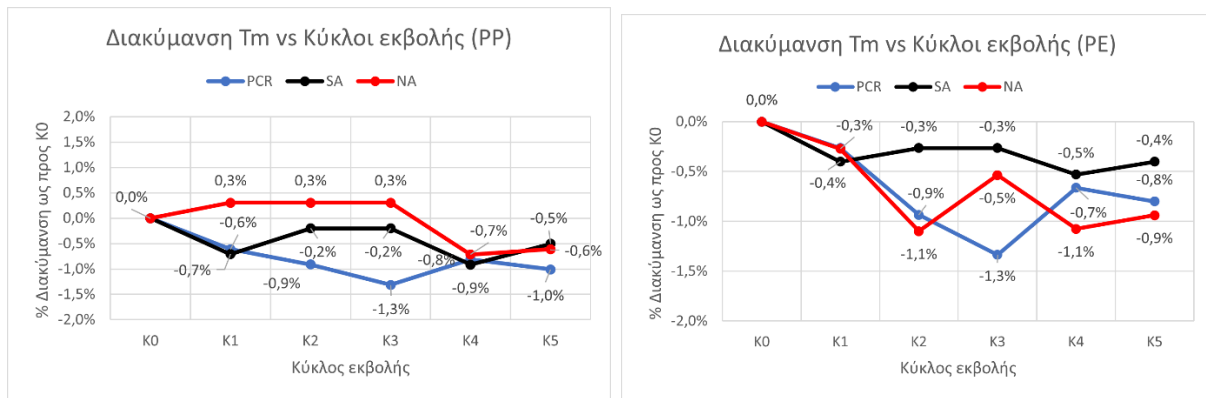
τη μεθοδολογία που αναλύθηκε προηγουμένως. Τα διαγράμματα DSC που προκύπτουν, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Β και έχουν τη μορφή του Σχήμα 24, χωρίς κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στην εικόνα τους. Τα αποτελέσματα από αυτή την ανάλυση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 31) για κάθε κύκλο εκβολής τόσο για το σταθεροποιημένο όσο και για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP.

**Πίνακας 31: Θερμικές ιδιότητες από μέθοδο DSC σε σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.**

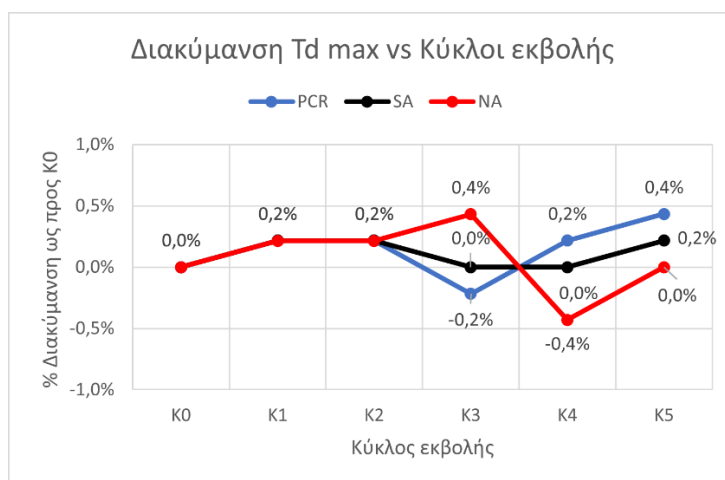
	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>					
	PCR		SA		NA	
	PP	PE	PP	PE	PP	PE
Κύκλος 0	125	111	124	111	124	111
Κύκλος 1	124	111	125	112	124	111
Κύκλος 2	124	111	124	111	124	111
Κύκλος 3	125	111	124	111	123	110
Κύκλος 4	124	111	124	112	125	112
Κύκλος 5	124	111	124	112	124	112
	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>					
Κύκλος 0	42.5	1.3	43.2	1.0	45.6	1.0
Κύκλος 1	43.6	1.1	38.8	0.9	42.5	1.1
Κύκλος 2	48.9	0.8	43.3	0.9	41.0	1.4
Κύκλος 3	43.0	0.6	47.6	0.9	35.3	1.2
Κύκλος 4	43.5	0.5	48.6	1.1	45.4	1.5
Κύκλος 5	44.7	0.5	48.0	1.1	44.7	1.0
	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>					
Κύκλος 0	164	125	164	124	164	125
Κύκλος 1	163	125	163	124	164	124
Κύκλος 2	163	124	164	124	164	123
Κύκλος 3	162	123	164	124	164	124
Κύκλος 4	163	124	162	124	162	123
Κύκλος 5	163	124	163	124	163	124
	<b>T<sub>dmax</sub> (°C)</b>					
Κύκλος 0	462		462		464	
Κύκλος 1	463		463		465	
Κύκλος 2	463		463		465	
Κύκλος 3	461		462		466	
Κύκλος 4	463		462		462	
Κύκλος 5	464		463		464	



**Σχήμα 39: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.**



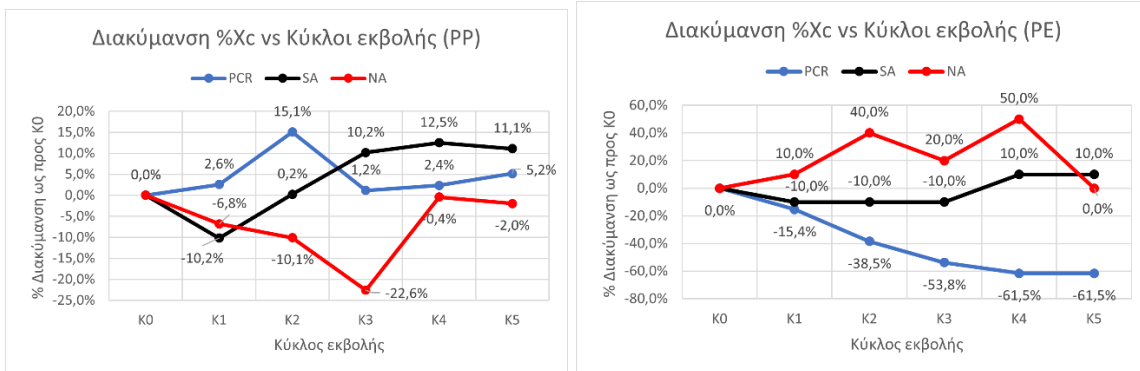
**Σχήμα 40: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.**



**Σχήμα 41: Μεταβολή της θερμοκρασίας μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{d_{max}}$ ) ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.**

Ξεκινώντας με τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (Σχήμα 39), τήξης (Σχήμα 40) και μέγιστης αποικοδόμησης (Σχήμα 41), παρατηρείται και για τις τρεις θερμοκρασίες πως οι μεταβολές στις τιμές είναι πολύ μικρές και μικρότερες του 1.5% για το σταθεροποιημένο και μη PCR-PP. Επομένως, συμπεραίνεται πως οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, τήξης και μέγιστης αποικοδόμησης παραμένουν σταθερές ακόμα και μετά από πέντε κύκλους εκβολής.

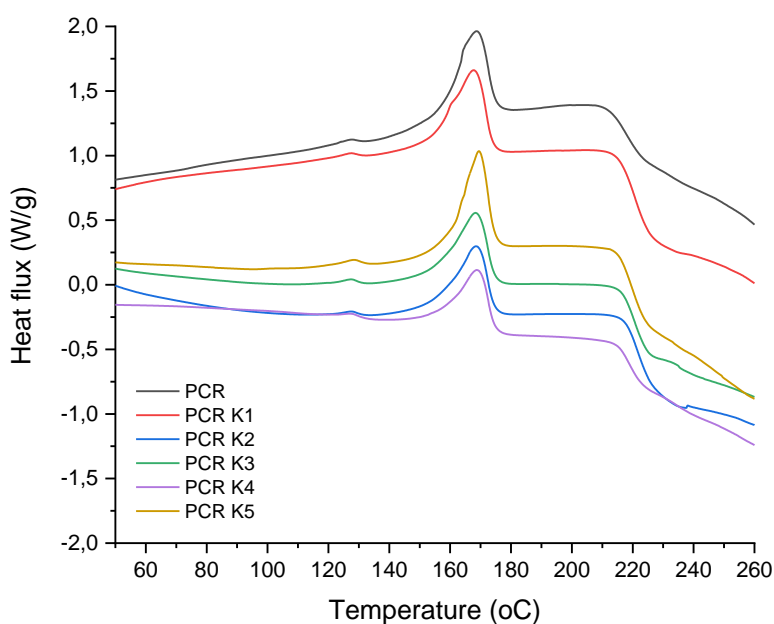
Από την άλλη, φαίνεται πως οι κύκλοι εκβολής επηρεάζουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Πιο συγκεκριμένα και σύμφωνα με το Σχήμα 42, το PCR-PP παρουσιάζει μια αύξηση στο ποσοστό κρυσταλλικότητας μέχρι το δεύτερο κύκλο, εξαιτίας της σχάσης των αλυσίδων και της εντονότερης κινητικότητας των μικρών αλυσίδων, όμως στη συνέχεια το ποσοστό αυτό πέφτει, ενδεχομένως, εξαιτίας της επίδρασης του μηχανισμού σχηματισμού διακλαδώσεων και σταυροδεσμών που πραγματοποιείται στο PE και μειώνει την κρυσταλλικότητα [9]. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί κι από το γεγονός ότι στο διάγραμμα της μεταβολής της κρυσταλλικότητας για το PE, παρατηρείται σημαντική μείωση στις τιμές. Με τη σειρά τους, τα φυσικά αντιοξειδωτικά παρουσιάζουν πτωτική τάση μέχρι τον τρίτο κύκλο και στη συνέχεια, αυτό αυξάνεται και σταθεροποιείται στον πέμπτο κύκλο για το PP, ενώ η σχετική διακύμανση για το PE διακρίνεται από αυξομειώσεις, με το ποσοστό να είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τον κύκλο 0 και να καταλήγει στην ίδια τιμή στον πέμπτο κύκλο. Τέλος, για το compound με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των φυσικών αντιοξειδωτικών, καθώς μέχρι τον πρώτο κύκλο παρατηρείται μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας και στη συνέχεια αύξηση και σταθεροποίηση από τον τρίτο κύκλο και μετά, ενώ για το PE, το ποσοστό κρυσταλλικότητας έχει μια αρχική μείωση στον κύκλο 0, όμως στη συνέχεια σταθεροποιείται μέχρι τον τρίτο και στον τέταρτο αυξάνεται και σταθεροποιείται πάλι. Γενικά, δεν μπορεί να εκτιμηθεί ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα κατά τη διάρκεια των κύκλων εκβολής, καθώς αποτελεί μια ευαίσθητη μέθοδο χαρακτηρισμού με αποτέλεσμα να υπάρχει περίπτωση έντονων διακυμάνσεων μεταξύ των τιμών.



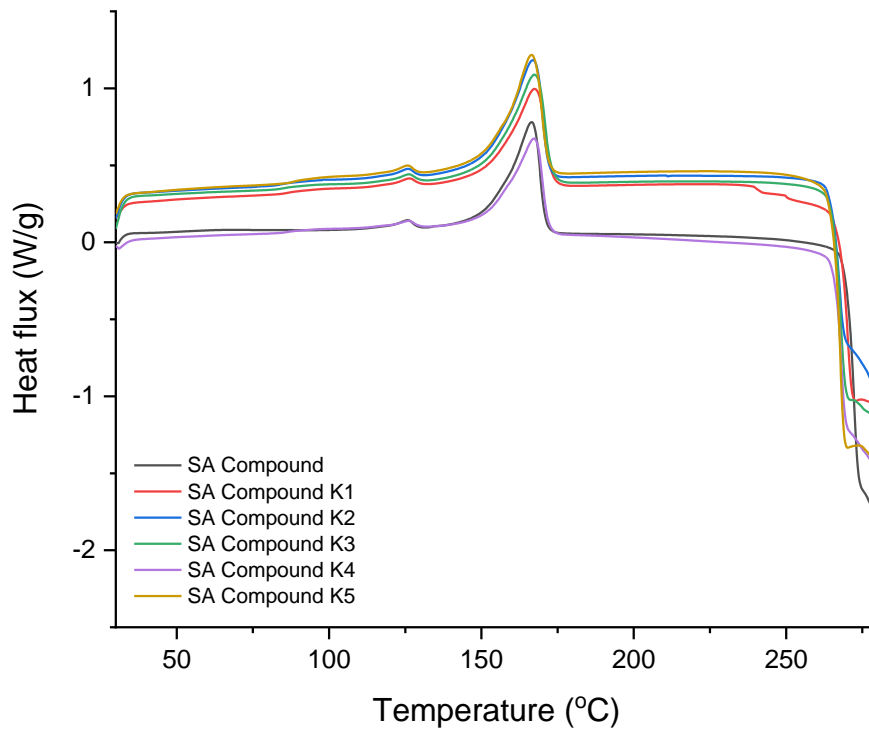
**Σχήμα 42: Ποσοστιαία μεταβολή του ποσοστού κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.**

### 6.2.5 Οξειδωτική Υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο (OOT)

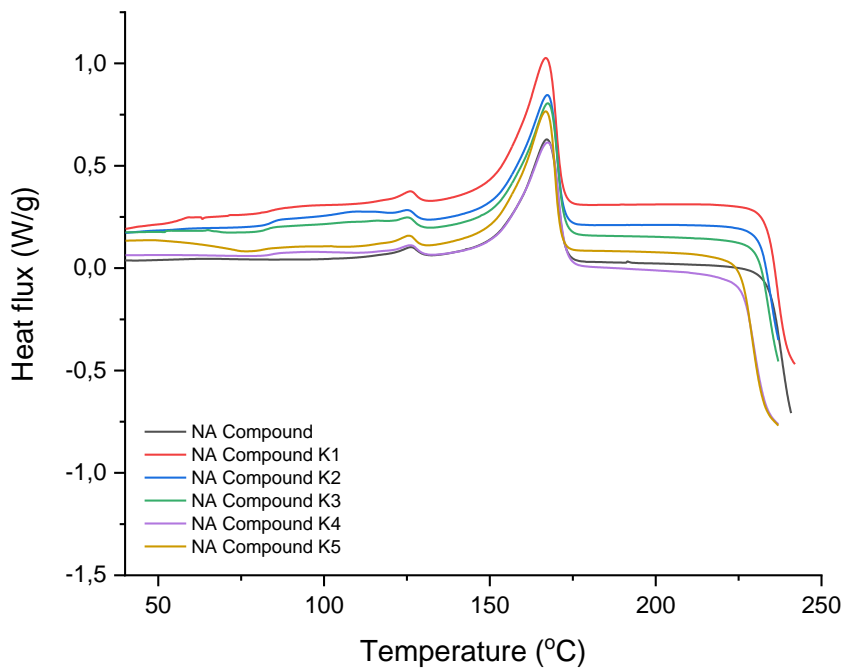
Όπως προαναφέρθηκε, για τη σταθερότητα έναντι στη θερμική οξείδωση, μελετάται ο δείκτης OOT, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η εξώθερμη οξειδωτική υποβάθμιση του δείγματος. Έτσι, λοιπόν, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν (Σχήμα 43, Σχήμα 44 και Σχήμα 45), καθώς και σε πίνακα (Πίνακας 32) ο δείκτης OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP, καθώς και οι τιμές που προκύπτουν από προηγούμενη διπλωματική.



**Σχήμα 43: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.**



**Σχήμα 44: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

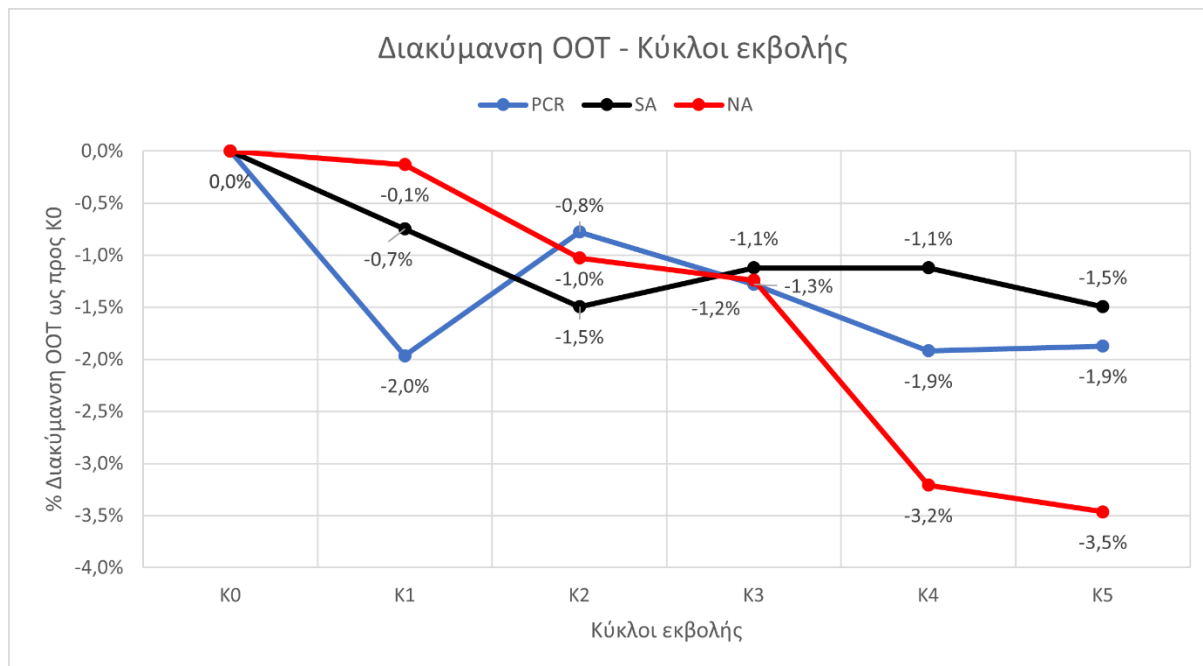


**Σχήμα 45: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

**Πίνακας 32: Αποτελέσματα δείκτη OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

	OOT (°C)			
	PCR	SA	NA	DK
Κύκλος 0	219	268	234	-
Κύκλος 1	215	266	234	226
Κύκλος 2	217	264	231	225
Κύκλος 3	216	265	231	224
Κύκλος 4	215	265	226	224
Κύκλος 5	215	264	226	224

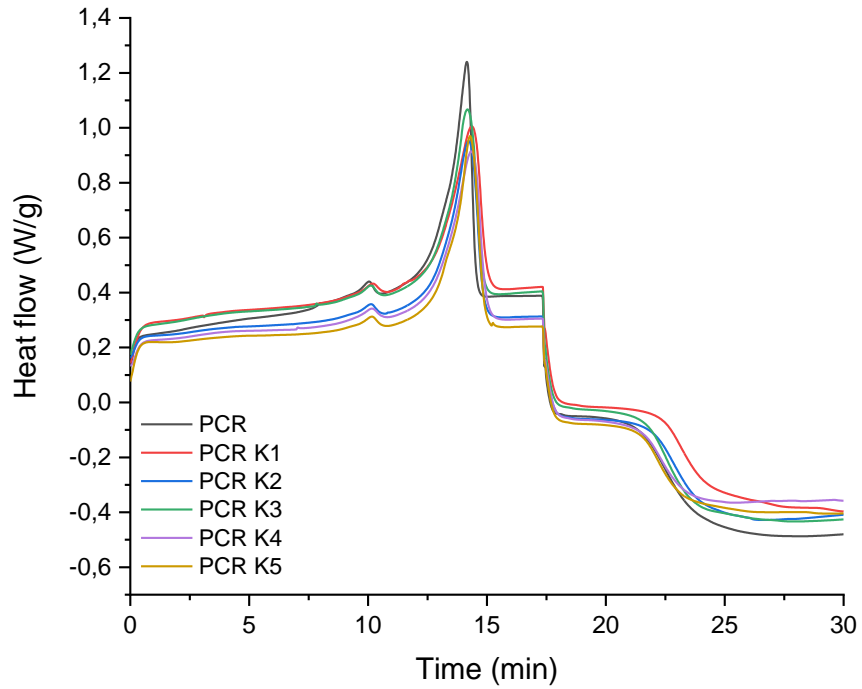
Όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 46, ο δείκτης OOT μειώνεται και στις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις με την πάροδο των κύκλων εκβολής. Αν και η μείωση είναι σχετικά μικρή, είναι αναμενόμενη, καθώς στο σταθεροποιημένο PCR-PP, υπάρχει κατανάλωση του αντιοξειδωτικού για την προστασία του πολυμερούς από την οξειδωτική υποβάθμιση. Μάλιστα, στην περίπτωση του φυσικού αντιοξειδωτικού η μείωση που εμφανίζεται μετά τον τρίτο κύκλο είναι πιο έντονη, αφού τα συγκεκριμένα αντιοξειδωτικά είναι σχεδιασμένα από τη φύση να δρουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οπότε στις θερμοκρασίες που μελετώνται στη συγκεκριμένη εργασία καταναλώνονται πιο γρήγορα. Αντίθετα, στην περίπτωση του συνθετικού αντιοξειδωτικού υπάρχει μείωση, όμως αυτή κυμαίνεται περίπου στο 1.5% της τιμής του κύκλου 0. Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές OOT των σταθεροποιημένων υλικών είναι μεγαλύτερες από αυτές του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, αλλά υποδεικνύουν τη δυνατότητα αύξησης της συγκέντρωσης του φυσικού αντιοξειδωτικού ώστε η σταθεροποίηση να έχει μεγαλύτερη διάρκεια.



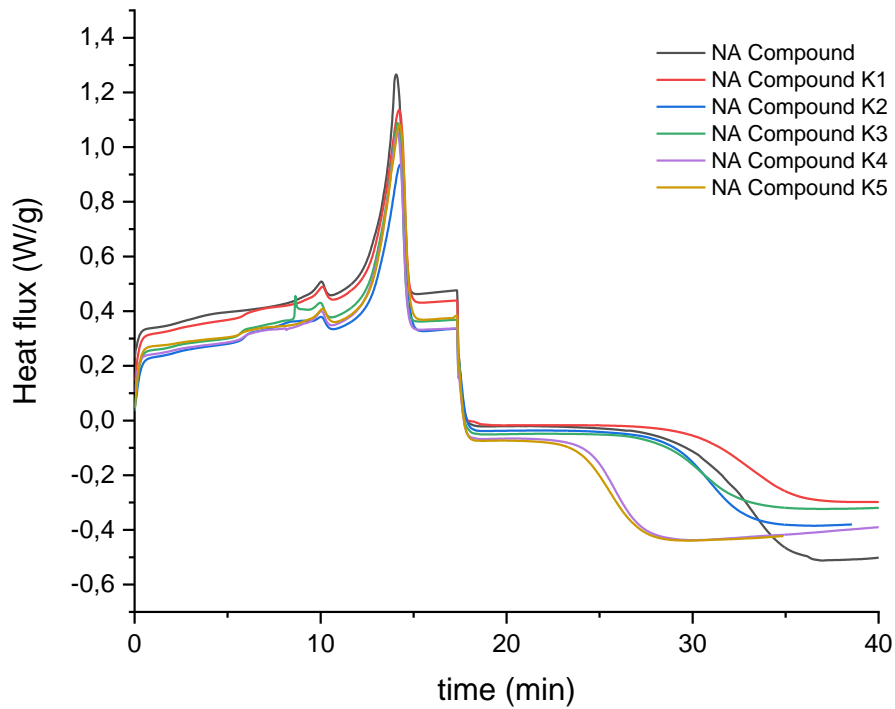
**Σχήμα 46: Ποσοστιαία μεταβολή του δείκτη OOT ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.**

### 6.2.6 Οξειδωτική υποβάθμιση με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο (OIT)

Η μελέτη της σταθεροποίησης του PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά κλείνει με τη μέθοδο της οξειδωτικής υποβάθμισης με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται από τη στιγμή που θα εκκινηθεί η παροχή οξυγόνου μέχρι να ξεκινήσει η υποβάθμιση του δείγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP και το σταθεροποιημένο με φυσικά αντιοξειδωτικά, ενώ δεν πραγματοποιήθηκαν για τους κύκλους του compound αναφοράς (με Irganox 1010). Έτσι, τα διαγράμματα του μη σταθεροποιημένου PCR-PP (Σχήμα 47) και του σταθεροποιημένου με φυσικά αντιοξειδωτικά (Σχήμα 48) παρουσιάζονται στη συνέχεια, ενώ στον Πίνακα 33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείκτη OIT για τα εξεταζόμενα δείγματα και τα αποτελέσματα από προηγούμενη διπλωματική.



Σχήμα 47: Διάγραμμα ΟΙΤ για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.



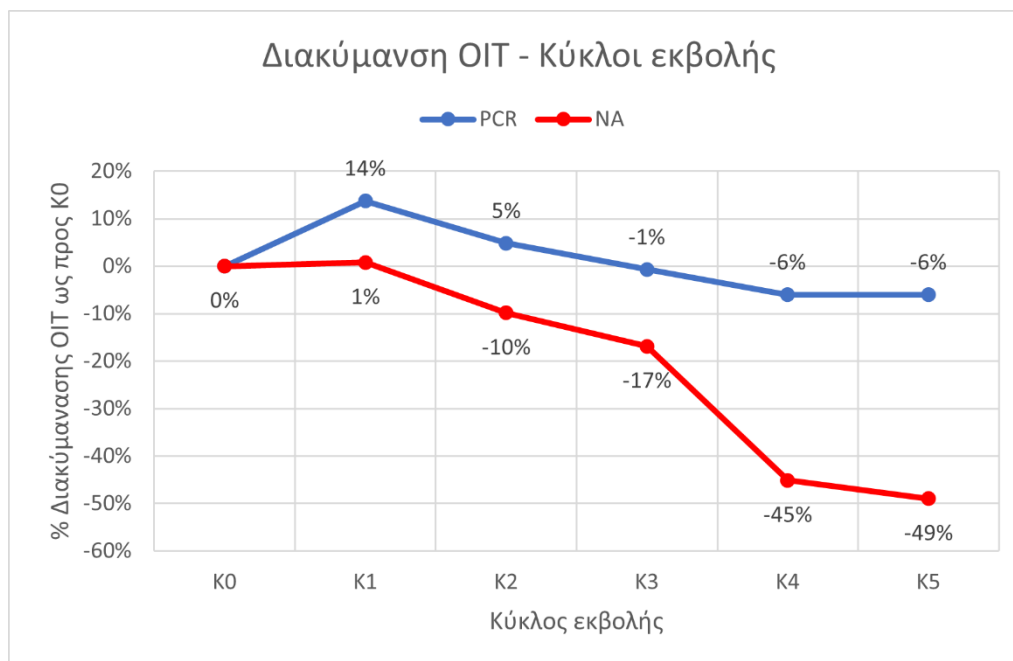
Σχήμα 48: Διάγραμμα ΟΙΤ για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.



**Πίνακας 33: Αποτελέσματα δείκτη OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

	OIT (min)		
	PCR	NA	DK
Κύκλος 0	4.2	13.0	-
Κύκλος 1	4.7	13.1	6.3
Κύκλος 2	4.4	11.7	7.6
Κύκλος 3	4.1	10.8	7.6
Κύκλος 4	3.9	7.1	9.7
Κύκλος 5	3.9	6.6	7.4

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακας 33 και το Σχήμα 49, που ακολουθεί, παρατηρείται ότι η χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών έχει φέρει σημαντική αύξηση του χρόνου που ξεκινά η οξειδωτική υποβάθμιση στο υλικό, αποδεικνύοντας πως το PCR-PP είναι σταθεροποιημένο. Βέβαια, παρατηρείται μια πτωτική τάση στο δείκτη μετά τον δεύτερο κύκλο, γεγονός που οφείλεται στην κατανάλωση των φυσικών αντιοξειδωτικών στον κύκλο αυτο-οξείδωσης αλλά και στη θερμική αποικοδόμηση μέρους της ενσωματωμένης ποσότητας. Όπως και να έχει, ο δείκτης OIT είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του μη σταθεροποιημένου, το οποίο είναι και το ζητούμενο. Συγκριτικά με τις τιμές του δείκτη OIT από προηγούμενη διπλωματική, οι τιμές είναι σχεδόν διπλάσιες για τους πρώτους κύκλους, όμως στον τέταρτο και πέμπτο κύκλο οι τιμές φαίνεται να συγκλίνουν. Και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές είναι μεγαλύτερες από αυτές του μη σταθεροποιημένου PCR-PP γεγονός που καθιστούν το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ μια καλή εναλλακτική λύση για τη σταθεροποίησή του. Βιβλιογραφικά, η διαφορά στις τιμές OIT αποδίδεται στο διαφορετικό μέγεθος των μορίων που προσδίδουν αντιοξειδωτική δράση. Η σύσταση του εκχυλίσματος μεταβάλλεται ακόμα κι αν προέρχονται από την ίδια πρώτη ύλη, για αυτό το ένα compound μπορεί να περιέχει ενώσεις με μεγαλύτερο μέγεθος μορίων σε σχέση με το άλλο. Αυτό έχει ως συνέπεια, το μικρότερο μόριο να έχει μεγαλύτερη κινητικότητα σε σχέση με το μεγαλύτερο κι άρα να απενεργοποιεί ταχύτερα την ελεύθερη ρίζα που παράγεται, δημιουργώντας μια πιο σταθερή ένωση [5].



**Σχήμα 49: Διακύμανση του δείκτη ΟΙΤ ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP**

### 6.3 Μελέτη απευθείας χρήσης ξηρού υπολείμματος καφέ για την ανασταθεροποίηση ανακυκλωμένου PP

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, τα υπολείμματα που προκύπτουν από τη βιομηχανία του καφέ είναι αρκετά, με αποτέλεσμα να ερευνάται η χρησιμοποίησή τους και σε άλλες εφαρμογές πριν την τελική τους απόθεση στις χωματερές. Προηγουμένως, εξετάστηκε η εκχύλιση αντιοξειδωτικών από αυτά τα υπολείμματα και η χρήση του εκχυλίσματος για σταθεροποίηση ανακυκλωμένου πολυπροπυλενίου. Όμως, η μεθοδολογία απομόνωσης των αντιοξειδωτικών είναι πολύωρη και η τελική απόδοση σε αντιοξειδωτικά αρκετά μικρή (5.5%), οπότε μελετάται η απευθείας χρήση ξηρού υπολείμματος καφέ (SCR) ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο στην σταθεροποίηση του PCR-PP. Ο χαρακτηρισμός του ξηρού SCR έχει πραγματοποιηθεί στα [Κεφάλαια 5.3](#) και [5.5](#). Επίσης, για τη μελέτη αυτής της περίπτωσης χρησιμοποιήθηκε άλλο PCR-PP, οπότε όσα διαγράμματα αφορούν το μη σταθεροποιημένο PCR-PP είναι διαφορετικά από αυτά που παρουσιάστηκαν στα [Κεφάλαια 6.1](#) και [6.2](#). Το

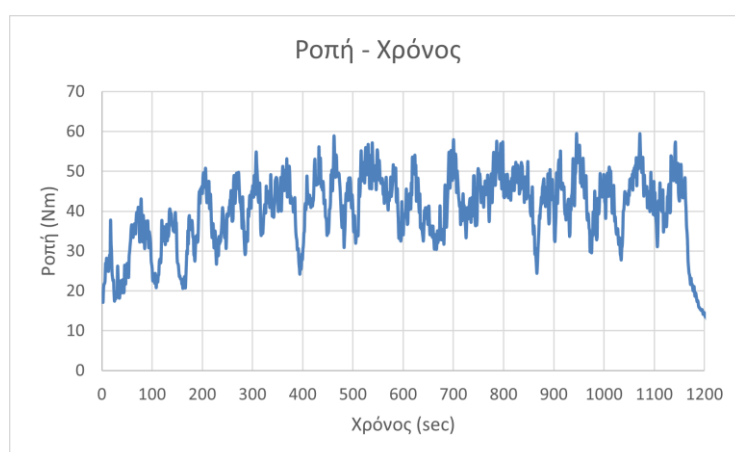
συγκεκριμένο PCR-PP αποτελείται από 60% PP και 40% PE, ενώ ενδέχεται να περιέχει εναπομείναντα αντιοξειδωτικά από τον προηγούμενο κύκλο ζωής του, τα οποία δεν έχουν προσδιοριστεί. Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι η σύγκριση ανάμεσα στα compound με φυσικά αντιοξειδωτικά και ξηρό υπόλειμμα SCR δεν είναι δόκιμη, καθώς χρησιμοποιείται διαφορετικό PCR-PP, όμως παρουσιάζονται οι τιμές του compound με φυσικά αντιοξειδωτικά ως μια ένδειξη του τρόπου που επιδρά το πρόσθετο στο PCR-PP.

### 6.3.1 Ενσωμάτωση ξηρού υπολείμματος καφέ στο PCR-PP

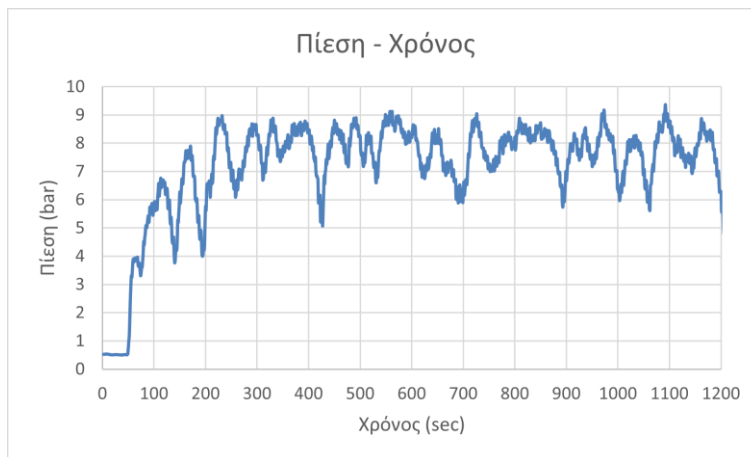
#### 6.3.1.1 Παραγωγή compound

Το ξηρό SCR ενσωματώνεται στο PCR-PP σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που αναλύεται στο Κεφάλαιο 4.3.2. Κατά την παραγωγή του compound καταγράφηκαν οι λειτουργικές παράμετροι, δηλαδή οι στροφές, η ροπή, η πίεση και η θερμοκρασία με την οποία βγαίνει από τη μήτρα το υλικό. Όλες αυτές οι παράμετροι παρουσιάζονται στα ακόλουθα σχήματα (Σχήμα 50, Σχήμα 51 και Σχήμα 52) και συνοψίζονται στον Πίνακα 34.

Σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 34, η εκβολή μπορεί να χαρακτηριστεί ως ομαλή, ενώ στην πραγματικότητα ξεκινά μετά από 100 sec από την έναρξη της καταγραφής των παραμέτρων. Το προϊόν της εκβολής παρουσιάζεται στην Εικόνα 25.



**Σχήμα 50: Διακύμανση ροπής κατά τη διάρκεια παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 51: Διακύμανση πίεσης κατά τη διάρκεια παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 52: Διακύμανση θερμοκρασίας στην έξοδο της μήτρας κατά τη διάρκεια της παραγωγής του compound σε δικόχλιο εκβολέα.**

**Πίνακας 34: Τιμές λειτουργικών παραμέτρων κατά την εκβολή του compound.**

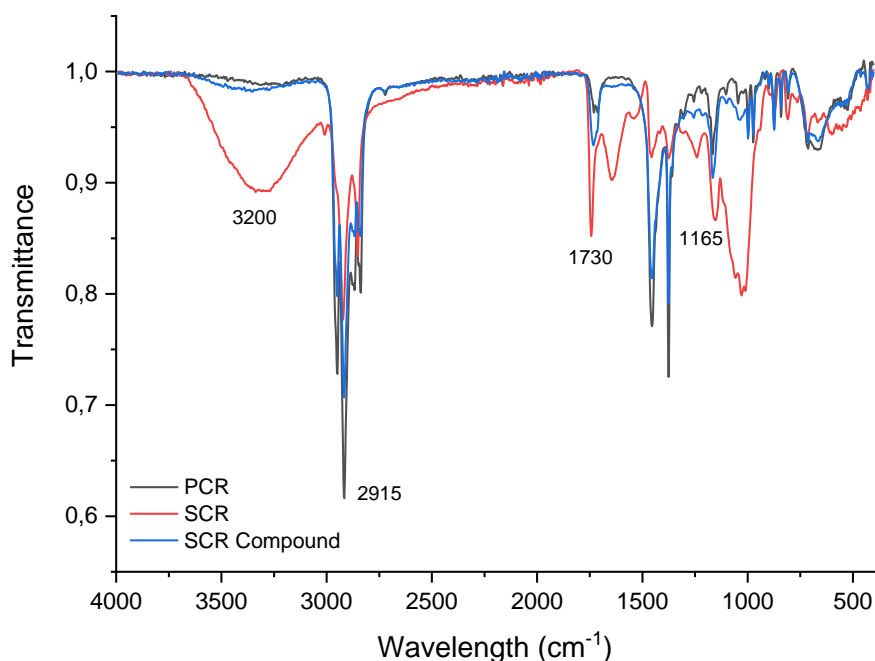
Λειτουργική παράμετρος	Τιμή
Στροφές (rpm)	70.4 ± 0.2
Ροπή (Nm)	34.2 ± 8.4
Πίεση (bar)	6.2 ± 0.1
Θερμοκρασία εξόδου στη μήτρα (°C)	201.6 ± 0.4

Αξίζει να αναφερθεί πως η καταγραφόμενη ροπή για την εκβολή του compound με το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι σχεδόν διπλάσια ( $66.8 \pm 9.3$ ), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο ότι στο compound με ξηρό SCR το PCR-PP είναι σε μικρότερη αναλογία, 82% σε σχέση με 99% που είναι στο compound των φυσικών αντιοξειδωτικών, οπότε η ροπή που αναπτύσσεται είναι μικρότερη.

### 6.3.1.2 Αναλύσεις περί ενσωμάτωσης του ξηρού SCR στο PCR-PP

#### 6.3.1.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

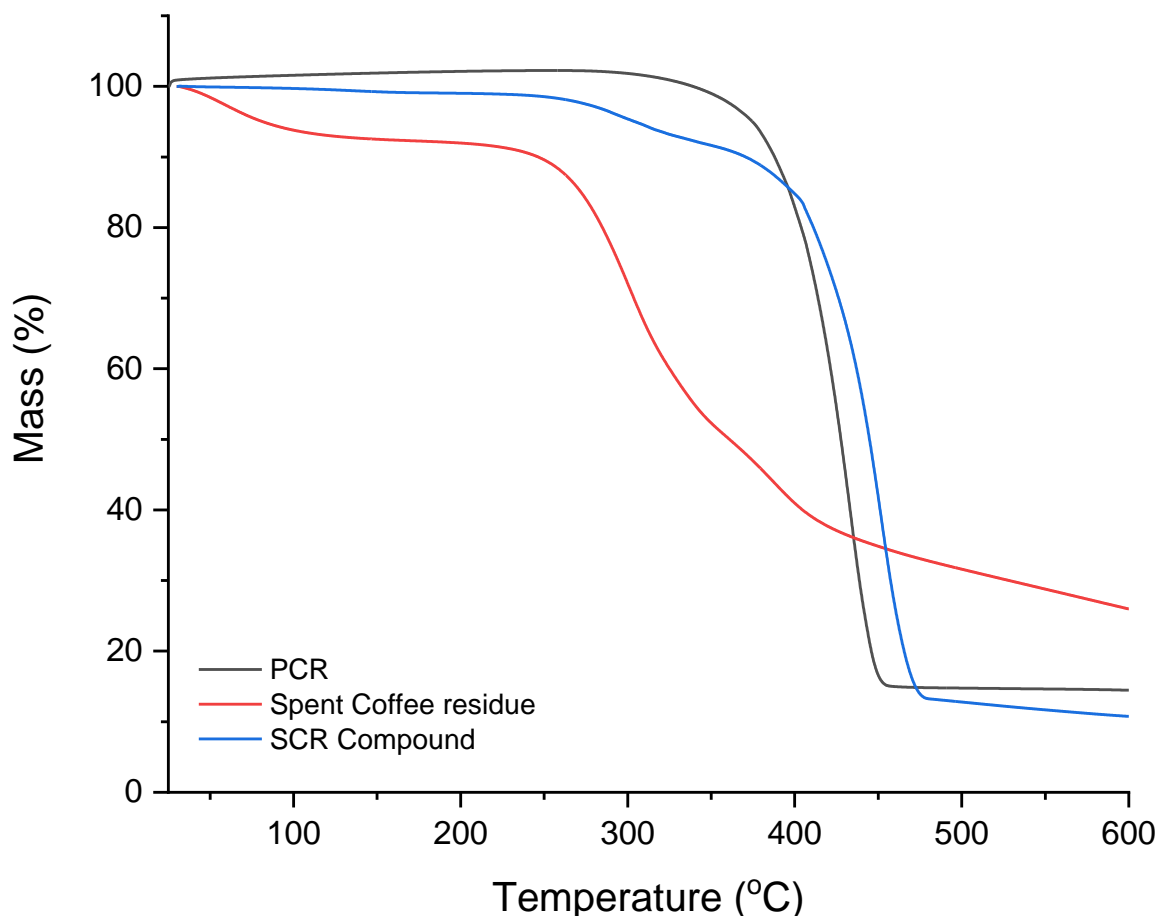
Αρχικά, για να εκτιμηθεί ποιοτικά η ενσωμάτωση του SCR στο ανακυκλωμένο PP, πραγματοποιείται φασματοσκοπία FTIR-ATR. Από αυτή προκύπτει το φάσμα του Σχήμα 53, στο οποίο απεικονίζονται τα φάσματα του σκέτου PCR-PP, του ξηρού SCR και του compound που παράγεται. Συγκρίνοντας τα φάσματα, προκύπτει πως υπάρχει ενσωμάτωση του SCR στο PCR-PP, καθώς η χαρακτηριστική ευρεία καμπύλη που παρατηρείται στο υπόλειμμα του καφέ σε κυματαριθμούς  $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , παρουσιάζεται και στο compound, ενώ αντίστοιχα παρατηρούνται και ανάλογες κορυφές σε κυματαριθμούς 2915, 1730 και  $1165 \text{ cm}^{-1}$ .



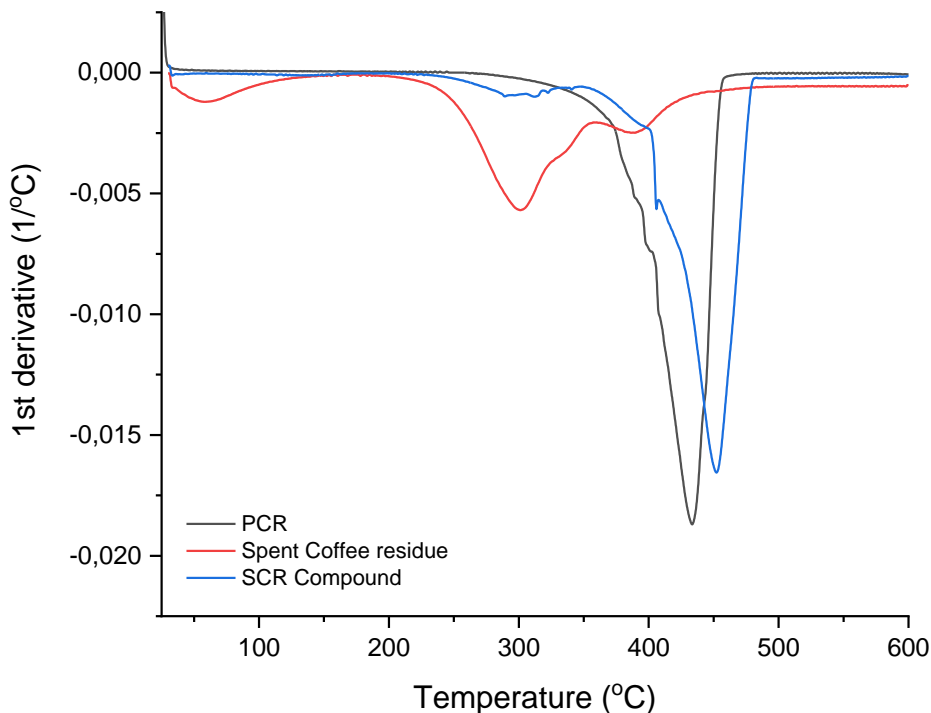
**Σχήμα 53: Φάσμα FTIR-ATR για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, το ξηρό SCR και το compound τους.**

### 6.3.1.2.2 Θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA)

Επόμενη μέθοδος που πραγματοποιήθηκε για τον έλεγχο της ενσωμάτωσης του SCR, είναι η θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA). Από αυτήν, προκύπτουν πληροφορίες για τις θερμικές ιδιότητες από τα διαγράμματα TGA (Σχήμα 54) και DTG (Σχήμα 55), στα οποία συγκρίνεται η συμπεριφορά του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, του ξηρού SCR και του compound τους, ενώ στον Πίνακα 35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου και για λόγους σύγκρισης, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ενσωμάτωση του εκχυλίσματος των φυσικών αντιοξειδωτικών.



Σχήμα 54: Διάγραμμα TGA μη σταθεροποιημένου PCR-PP, ξηρού SCR και του compound τους.



**Σχήμα 55: Διάγραμμα DTG μη σταθεροποιημένου PCR-PP, ξηρού SCR και του compound τους.**

**Πίνακας 35: Θερμικές ιδιότητες του compound και των πρώτων υλών τους.**

	Υπόλειμμα (%)		Td <sub>5%</sub> (°C)		Td <sub>max</sub> (°C)	
	SCR	NA	SCR	NA	SCR	NA
PCR	14.7	15.6	375	390	434	454
Πρόσθετο	28.1	29.5	260	157	304	283
Compound	12.3	13.8	304	380	452	444

Αρχικά, μια ένδειξη της ενσωμάτωσης του ξηρού SCR στο PCR-PP παρουσιάζεται στο διάγραμμα του TGA (Σχήμα 54) και του DTG (Σχήμα 55), όπου και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται μια κορυφή σε θερμοκρασία περίπου 300 °C και η οποία οφείλεται, πιθανότατα, σε αποπολυμερισμό ή και αποσύνθεση κάποιων συστατικών του υπολείμματος [10].

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 35, το υπόλειμμα του SCR compound παρουσιάζεται αρκετά κοντά και χαμηλότερο σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Γενικά, θα αναμενόταν να βρίσκεται ανάμεσα σε αυτά του PCR-PP και του ξηρού SCR από τον κανόνα της ανάμιξης, όμως είναι μικρότερο, γεγονός που μπορεί να δικαιολογηθεί είτε λόγω των απωλειών που

ενδέχεται να προέκυψαν κατά την εκβολή, είτε λόγω ανομοιογένειας του SCR στην πολυμερική μήτρα.

Από την άλλη, στις θερμοκρασίες, που εξετάζονται, παρατηρείται πως το compound του SCR παρουσιάζει μικρότερη θερμοκρασία αποικοδόμησης του 5% της αρχικής μάζας ( $T_{d5\%} = 304 \text{ }^\circ\text{C}$ ), στοιχείο που δεν είναι ανησυχητικό γιατί η θερμοκρασία επανεπεξεργασίας του είναι μικρότερη (περίπου  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και ο χρόνος παραμονής στον εκβολέα μικρός, οπότε το υλικό δε θα καταπονηθεί θερμικά σε μεγάλο βαθμό. Επίσης, η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{dmax} = 452 \text{ }^\circ\text{C}$ ) είναι σχεδόν κατά  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  μεγαλύτερη από το μη σταθεροποιημένο PCR-PP ( $T_{dmax} = 434 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 6.3.1.2.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, οι παράμετροι που εξετάζονται και σε αυτήν την περίπτωση είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τήξης, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης. Τα διαγράμματα από τα οποία υπολογίζονται αυτές οι τιμές παρουσιάζονται στο [Παράρτημα Β](#). Ακόμη, για τον υπολογισμό του ποσοστού κρυσταλλικότητας χρησιμοποιούνται οι τύποι που περιγράφονται στο [Κεφάλαιο 6.1.3.3](#). Έτσι, προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον Πίνακα 36.

**Πίνακας 36: Αποτελέσματα DSC για PCR-PP και compound με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε τύπο πολυμερούς.**

	$T_c \text{ (}^\circ\text{C)}$		$X_c \text{ (%)}$		$T_m \text{ (}^\circ\text{C)}$		$T_{d,max} \text{ (}^\circ\text{C)}$
	PP	PE	PP	PE	PP	PE	
PCR	125	112	42.6	0.4	164	126	462
SCR	125	111	50.8	1.0	162	124	468
NA	124	111	45.6	1.0	164	125	464

Ξεκινώντας τον σχολιασμό από τις θερμοκρασίες που υπολογίζονται από το DSC, προκύπτει πως οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης δεν επηρεάζονται από την παρουσία ξηρού SCR, όπως ακριβώς συμβαίνει και με το εκχύλισμα αντιοξειδωτικών που προέρχεται από αυτό. Πάντως και σε αυτήν την περίπτωση οι θερμοκρασίες αυτές είναι κοντά στις τιμές των καθαρών

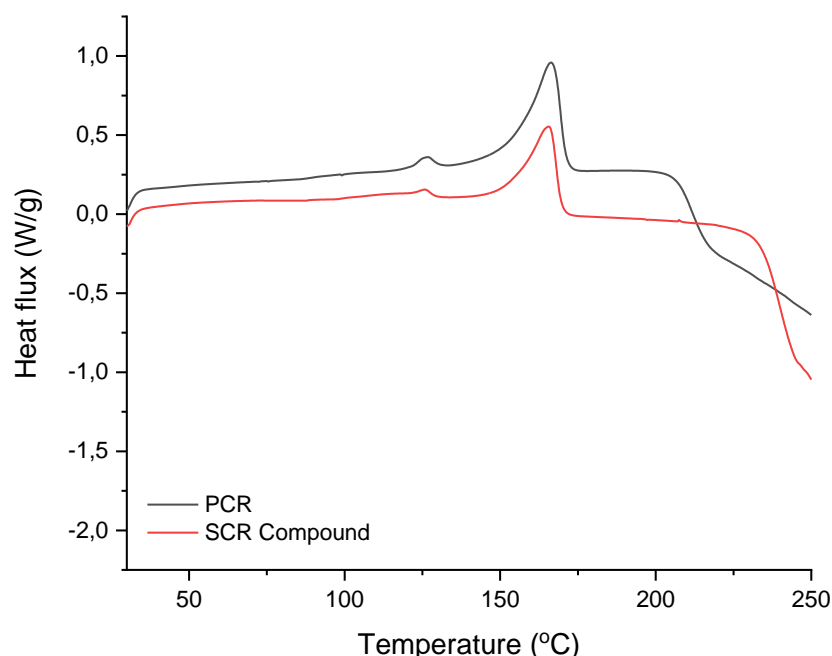


πολυμερών. Ελάχιστη αύξηση, όμως, παρατηρείται στη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης όπου στο compound με ξηρό SCR, είναι κατά 6 °C μεγαλύτερη.

Από την άλλη, τα φυσικά αντιοξειδωτικά φαίνεται πως επηρεάζουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PCR-PP. Το compound με ξηρό SCR έχει αυξημένο κατά 8% το ποσοστό κρυσταλλικότητας, συγκριτικά με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Έτσι, φαίνεται πως το ξηρό υπόλειμμα ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Στο PE, υπάρχει και σε αυτό μια αύξηση της κρυσταλλικότητας, η οποία είναι στην ίδια τιμή με την αντίστοιχη του compound με το εκχύλισμα των αντιοξειδωτικών.

#### 6.3.1.2.4 Οξειδωτική υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο (OOT)

Για την εκτίμηση της οξειδωτικής υποβάθμισης πραγματοποιείται, αρχικά, σε όργανο DSC, οξειδωτική υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο. Από αυτήν, προκύπτει ο δείκτης OOT, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η οξειδωτική υποβάθμιση. Έτσι, προκύπτει το διάγραμμα του Σχήμα 56, από το οποίο προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 37.



**Σχήμα 56: Διάγραμμα OOT μη σταθεροποιημένου και σταθεροποιημένου PCR-PP με ξηρό SCR.**

**Πίνακας 37: Δείκτης OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

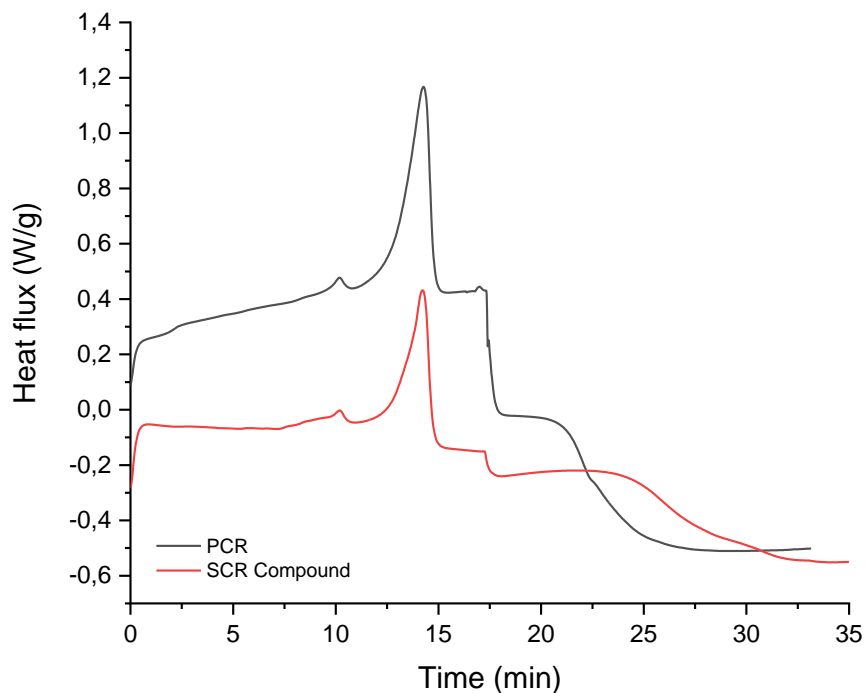
	OOT (°C)	
	SCR	NA
PCR	207	219
Compound	233	234

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 37, η χρήση ξηρού SCR επιφέρει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της χρήσης φυσικών αντιοξειδωτικών. Μάλιστα, ο δείκτης στο compound του ξηρού SCR είναι κατά 26 °C υψηλότερος, σε σχέση με τον αντίστοιχο δείκτη για το compound των φυσικών αντιοξειδωτικών όπου η διαφορά είναι 15 °C. Αυτό είναι ένα ελπιδοφόρο αποτέλεσμα, καθώς φαίνεται πως η απομόνωση των αντιοξειδωτικών δεν προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την απευθείας χρήση του υπολείμματος, τουλάχιστον για το συγκεκριμένο δείκτη που εξετάζεται.

#### 6.3.1.2.5 Οξειδωτική υποβάθμιση με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο (OIT)

Τελευταίος δείκτης που εξετάζεται, για την επίδραση του ξηρού SCR στο ανακυκλωμένο PP, είναι ο δείκτης OIT, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται ώστε να ξεκινήσει η οξειδωτική υποβάθμιση, από τη στιγμή που εκκινείται η παροχή αέρα και σε σταθερή θερμοκρασία 200 °C. Από τη συγκεκριμένη ανάλυση προκύπτει το διάγραμμα του Σχήμα 57, ενώ στον Πίνακα 38 παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη για σταθεροποίηση με ξηρό SCR και με φυσικά αντιοξειδωτικά.

Από τον Πίνακα 38 προκύπτει πως το ξηρό SCR προσδίδει μια καθυστέρηση στην υποβάθμιση του PCR-PP, η οποία πραγματοποιείται σε διπλάσιο χρόνο στο compound του SCR σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, που αυτό είναι και το ζητούμενο. Βέβαια, σε σχέση με τα φυσικά αντιοξειδωτικά ο χρόνος που ξεκινά η υποβάθμιση είναι ο μισός, όμως όπως και να έχει τα αποτελέσματα είναι καλύτερα από το μη σταθεροποιημένο PCR-PP.



**Σχήμα 57: Διάγραμμα OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR.**

**Πίνακας 38: Δείκτης OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

	OIT (min)	
	SCR	NA
PCR	3.8	4.2
Compound	7.4	13.0

### 6.3.2 Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής

Μετά την παρασκευή του compound, το προϊόν υποβλήθηκε σε 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία. Όμως, κατά τη διεξαγωγή των κύκλων παρατηρήθηκε ότι το προϊόν της εκβολής περιείχε ποσότητες υγρασίας, οι οποίες δημιουργούσαν κενά στο υλικό με αποτέλεσμα αυτό να διογκωθεί, ενώ όταν περνούσε από το λουτρό συρρικνωνόταν. Έτσι, κρίθηκε απαραίτητο μετά από κάθε κύκλο εκβολής η ξήρανση του προϊόντος μέχρι εξάτμισης του νερού, ώστε να τροφοδοτηθεί για τον επόμενο κύκλο. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε στους 70 °C και υπό κενό μέχρι σταθεροποίηση του βάρους. Μια ακόμη αξιοσημείωτη παρατήρηση ήταν

πως το προϊόν κάθε κύκλου πολλές φορές κατά την εκβολή του κοβόταν, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στα προηγούμενα compound με φυσικά ή συνθετικά αντιοξειδωτικά, ούτε και κατά την εκβολή του PCR-PP.

Το προϊόν κάθε κύκλου εκβολής παρουσιάζεται στη συνέχεια (Εικόνα 34). Από αυτά είναι εμφανές πως τα pellets που παράγονται έχουν πιο τραχιά επιφάνεια σε σχέση με τα προηγούμενα compound που παρήχθησαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ξηρό SCR παρουσιάζεται σε υψηλή συγκέντρωση μέσα στο compound με αποτέλεσμα τυχόν ακαθαρσίες και άλλα στοιχεία να δημιουργούν φάσεις στη μήτρα και κατ' επέκταση, αυτήν την τραχύτητα στην επιφάνεια της πολυμερικής μήτρας. Επίσης, είναι εμφανή και τα κενά που δημιουργούνται εξαιτίας της υγρασίας.

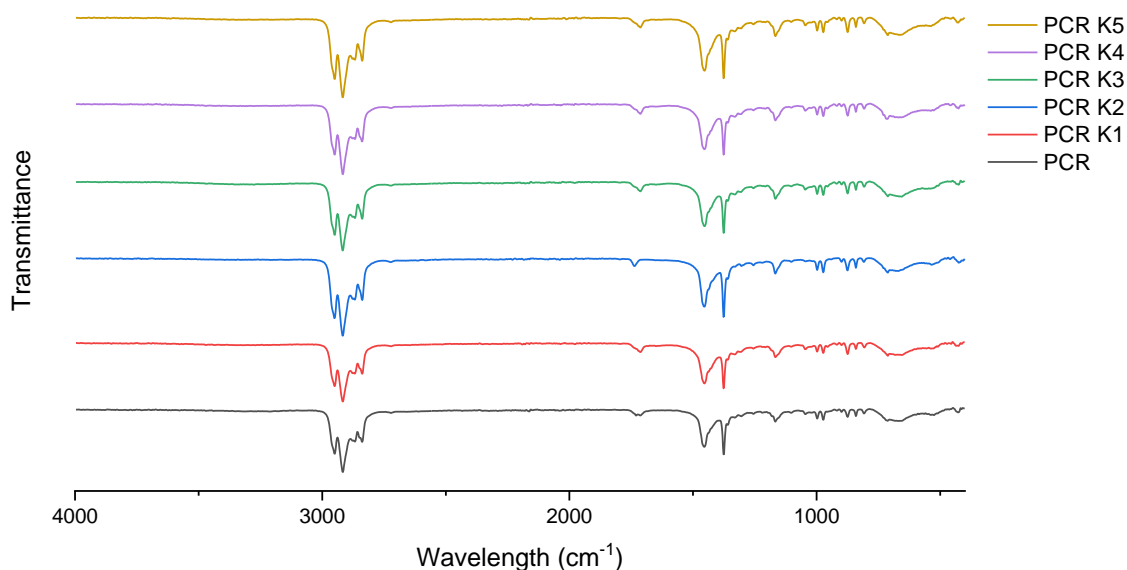
Στη συνέχεια, μελετάται η επίδραση του ξηρού SCR στο ανακυκλωμένο PP, μέσα από τις αναλύσεις που πραγματοποιούνται για κάθε κύκλο εκβολής.



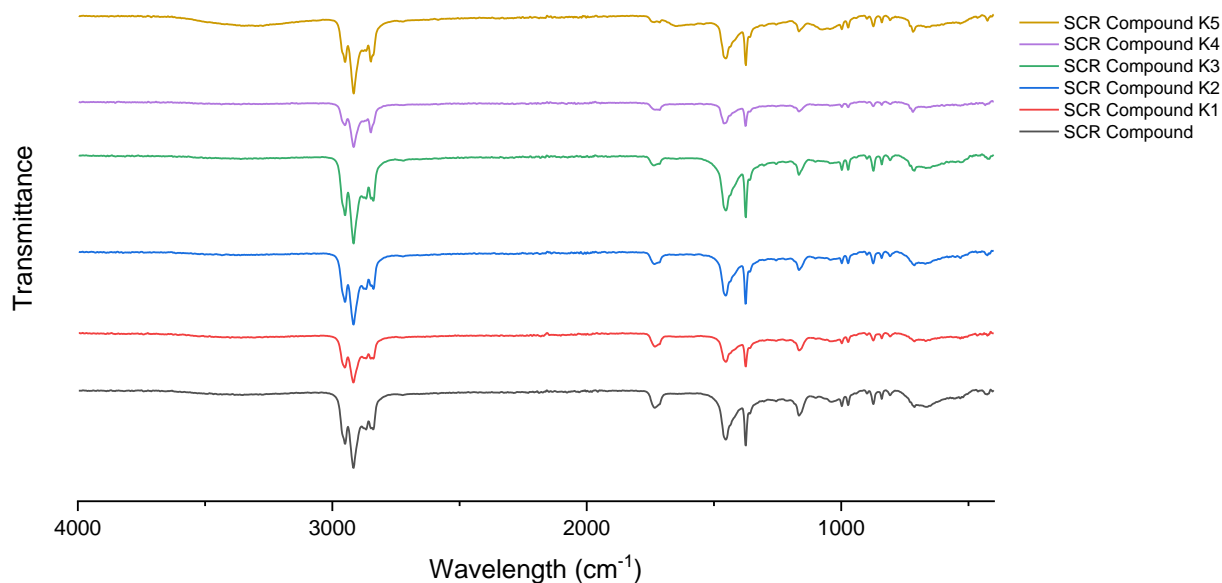
**Εικόνα 34: Προϊόν κάθε κύκλου εκβολής compound με ξηρό SCR σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

### 6.3.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

Μια πρώτη εκτίμηση της επίδρασης του ξηρού SCR στο ανακυκλωμένο PCR-PP λαμβάνεται από τα φάσματα FTIR-ATR που πραγματοποιήθηκε σε κάθε κύκλο εκβολής. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP (Σχήμα 58) και το σταθεροποιημένο με ξηρό SCR (Σχήμα 59). Από τα δύο διαγράμματα προκύπτει πως δεν υπάρχουν μεταβολές στα ποιοτικά χαρακτηριστικά, παρά μόνο κάποιες κορυφές που παρουσιάζουν μείωση στην ένταση τους. Αυτό, μπορεί να οφείλεται σε ανομοιογένεια του υλικού, το οποίο μεταβάλλει την καταγραφόμενη διαπερατότητα. Επίσης, σε κάποιους κύκλους υπάρχει μια κατακόρυφη μετατόπιση των κορυφών σε κυματαριθμούς 800 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , το οποίο δεν παρατηρείται στο μη σταθεροποιημένο PCR-PP, το οποίο προκύπτει πιθανόν από την παρουσία του υπολείμματος καφέ στο compound.



**Σχήμα 58: Φάσμα FTIR-ATR μη σταθεροποιημένου PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.**



**Σχήμα 59: Φάσμα FTIR-ATR σταθεροποιημένου PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής.**

Επίσης, δεν παρατηρούνται φαινόμενα που μαρτυρούν την οξείδωση του υλικού, κι αυτό επιβεβαιώνεται από το δείκτη CI που υπολογίζεται και σε αυτήν την περίπτωση. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 39, που ακολουθεί, ο συγκεκριμένος δείκτης δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές που να δηλώνουν πως υπάρχουν ομάδες C=O, ενώ η τιμή κυμαίνεται κοντά στο 0.2.

**Πίνακας 39: Δείκτης CI για το PCR-PP και για το σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

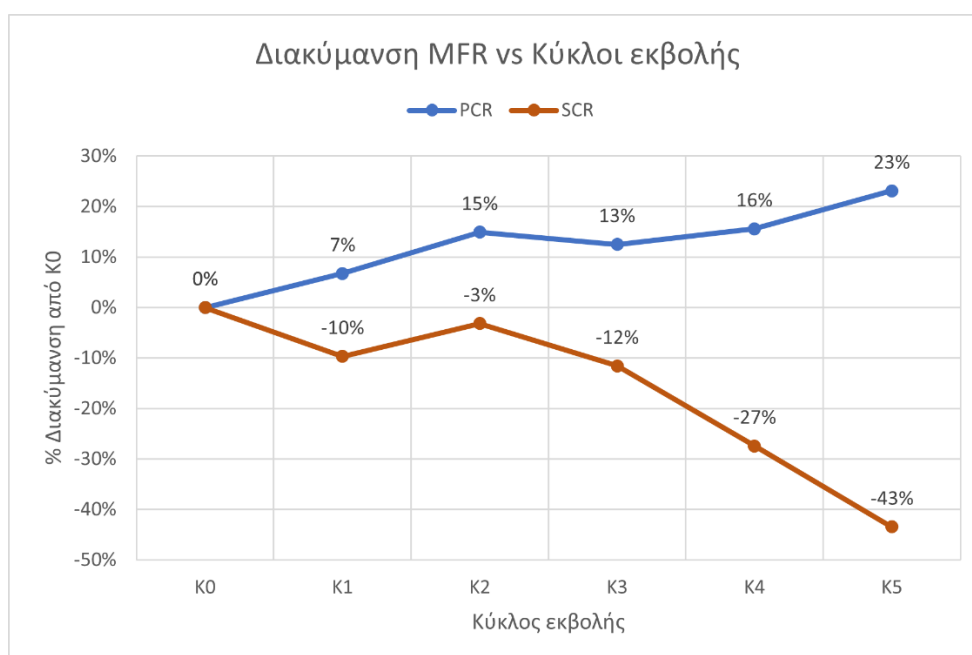
	Carbonyl Index (CI)	
	PCR	SCR
Κύκλος 0	0.188	0.225
Κύκλος 1	0.187	0.195
Κύκλος 2	0.180	0.209
Κύκλος 3	0.178	0.195
Κύκλος 4	0.183	0.198
Κύκλος 5	0.179	0.192

### 6.3.2.2 Δείκτης ροής τήγματος (MFR)

Σημαντικό δείκτης για την εκτίμηση της σταθεροποίησης αποτελεί ο δείκτης MFR. Για να θεωρείται ένα υλικό σταθεροποιημένο, θα πρέπει το MFR να παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια των κύκλων. Ως σταθερό εννοείται η μεταβολή στις τιμές του δείκτη να είναι μικρότερη από 2 g/10 min. Ακολουθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων για κάθε κύκλο για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για τα compound με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά (Πίνακας 40 και Σχήμα 60).

**Πίνακας 40: Δείκτης MFR για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και για σταθεροποιημένο με ξηρό SCR και φυσικά αντιοξειδωτικά.**

	MFR (190 2.16kg) [g/10 min]		
	PCR	SCR	NA
Κύκλος 0	10.4 ± 0.4	9.4 ± 0.2	11.4 ± 0.5
Κύκλος 1	11.1 ± 0.5	8.5 ± 0.4	10.2 ± 0.7
Κύκλος 2	11.9 ± 0.4	9.1 ± 0.3	10.3 ± 0.8
Κύκλος 3	11.7 ± 0.3	8.3 ± 0.3	10.6 ± 0.8
Κύκλος 4	12.0 ± 0.5	7.8 ± 0.2	12.4 ± 0.6
Κύκλος 5	12.8 ± 0.4	5.3 ± 0.2	12.8 ± 0.9



**Σχήμα 60: Δείκτης MFR ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.**

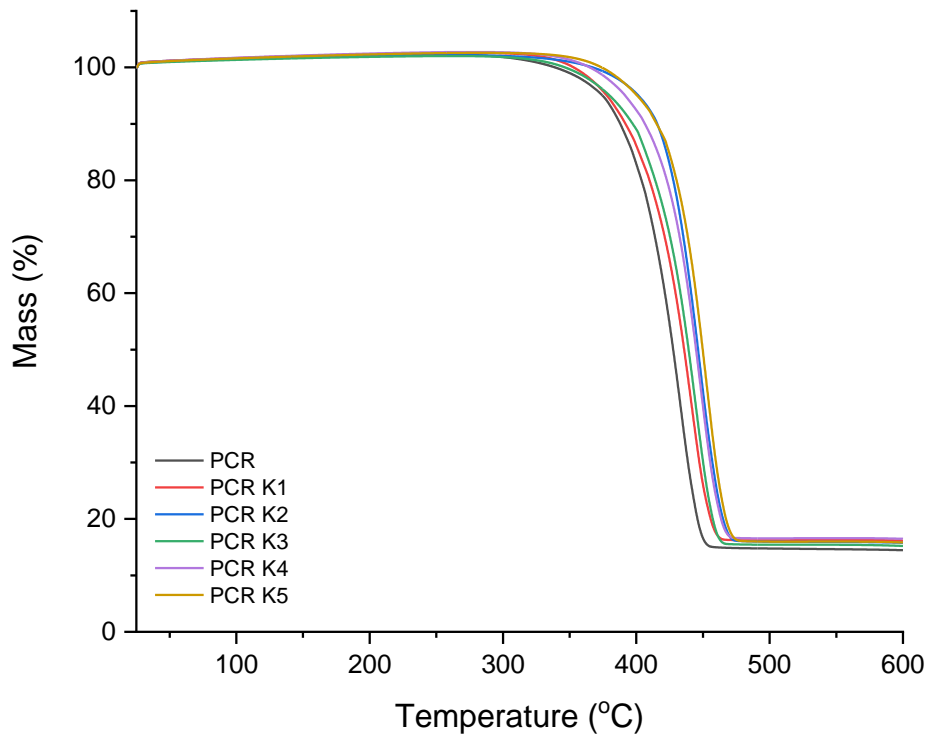


Αρχικά, η συμπεριφορά του δείκτη MFR για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, υποδηλώνει πως υπάρχει οξειδωτική υποβάθμιση λόγω σχάσης των αλυσίδων, μιας και επιφέρει αύξηση στο δείκτη. Η υποβάθμιση αυτή, ωστόσο, δεν είναι αρκετά έντονη, όπως παρουσιάστηκε στο PCR-PP, που χρησιμοποιήθηκε στο compound με το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών, στοιχείο που δηλώνει την παρουσία εναπομείναντων αντιοξειδωτικών από τον προηγούμενο κύκλο ζωής του. Αυτό που παρατηρείται για το δείκτη MFR είναι πως για τους τρεις πρώτους κύκλους το compound μπορεί να θεωρηθεί σταθεροποιημένο, ενώ στον τέταρτο και στον πέμπτο κύκλο ο δείκτης έχει μειωθεί αρκετά. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί αρνητικό στοιχείο για την απευθείας χρήση του ξηρού υπολείμματος, χωρίς να το καθιστά απαγορευτικό, καθώς θα πρέπει να συνυπολογίζονται όλες οι παράμετροι. Γενικά, το αναμενόμενο θα ήταν το MFR να αυξάνεται μετά τον τρίτο κύκλο ως αποτέλεσμα της σχάσης των αλυσίδων, όμως αυτό μειώνεται σημαντικά, στοιχείο που υποδεικνύει πως το ξηρό υπόλειμμα επιδρά σε αυτόν τον μηχανισμό και χρήζει περαιτέρω διερεύνηση. Μάλιστα, μπορεί να θεωρηθεί ότι το ξηρό SCR ευνοεί το σχηματισμό διακλαδώσεων στο πολυμερές, εφόσον το MFR μειώνεται, επομένως κάποια συστατικά του μπορούν να λειτουργούν ως επιμηκυντές των αλυσίδων. Η επίδραση αυτή έχει συνέπεια και στις θερμικές ιδιότητες όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια.

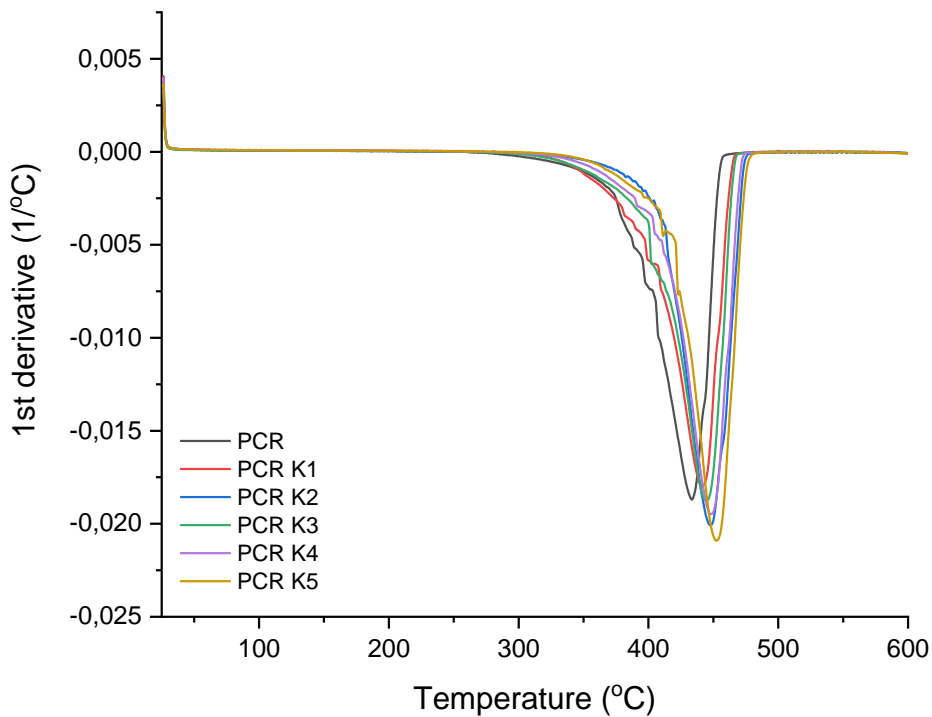
### 6.3.2.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Μια, επίσης, σημαντική ανάλυση είναι η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Η ανάλυση πραγματοποιείται σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, για το compound και τους κύκλους του. Από τα διαγράμματα που προκύπτουν (Σχήμα 61, Σχήμα 62, Σχήμα 63 και Σχήμα 64) προσδιορίζονται όπως και νωρίτερα, το υπόλειμμα, η θερμοκρασία στην οποία αποικοδομείται το 5% της συνολικής μάζας ( $Td_{5\%}$ ) και η θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης ( $Td_{max}$ ). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 41), στον οποίο συμπεριλαμβάνονται και τα αποτελέσματα του compound με φυσικά αντιοξειδωτικά για σύγκριση.

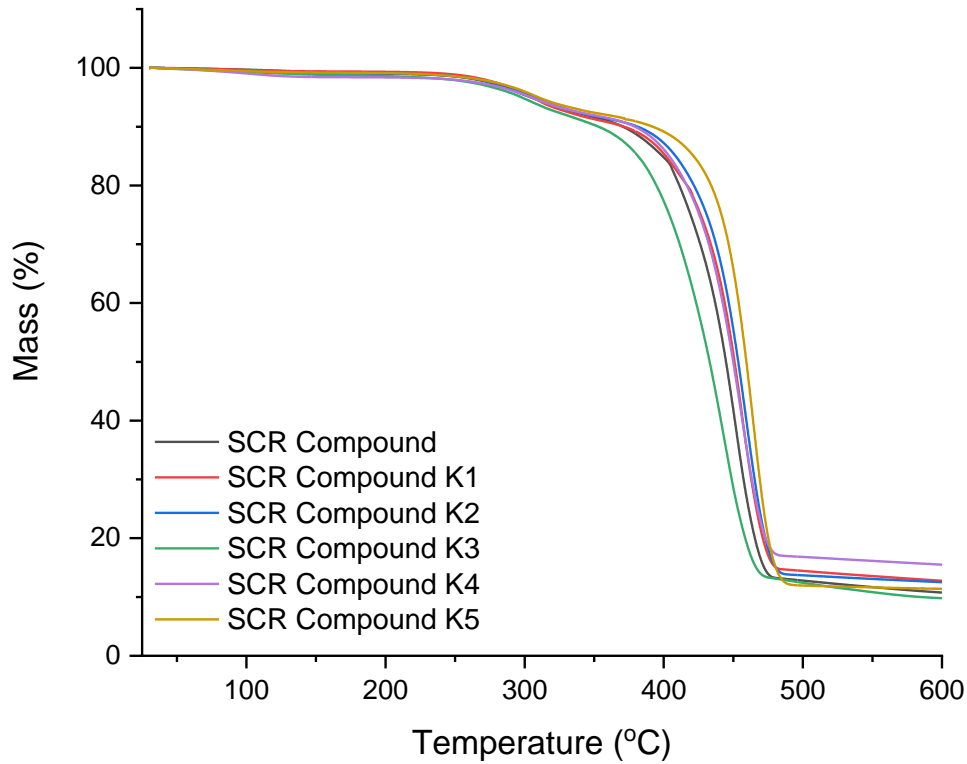




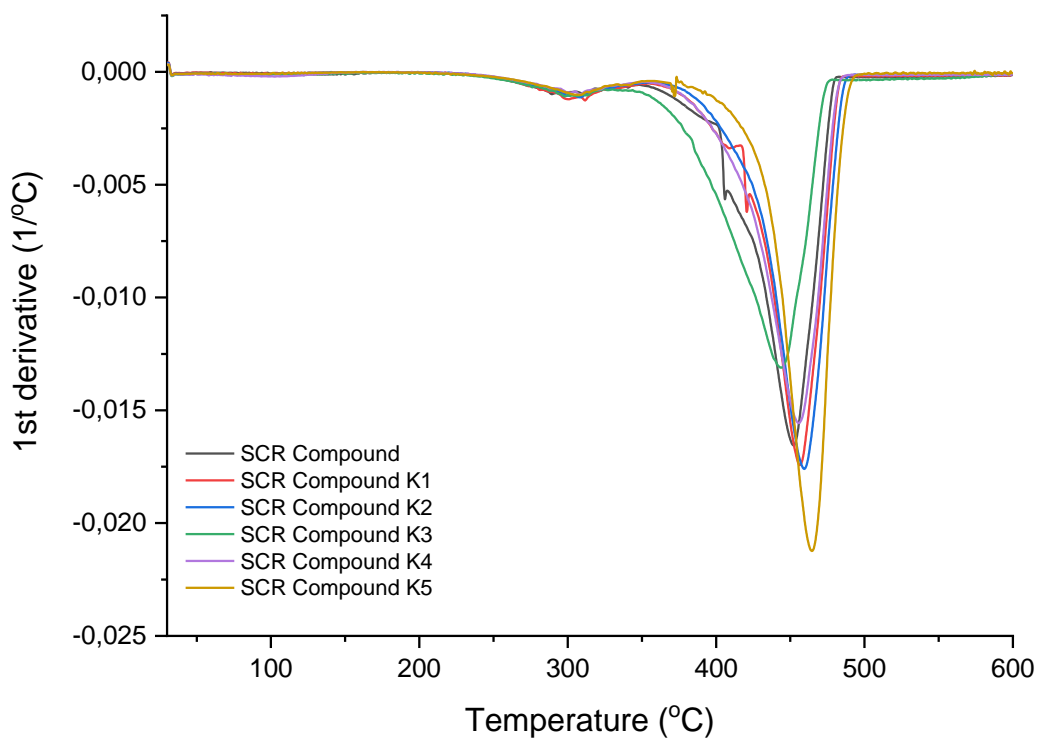
**Σχήμα 61: Διαγράμματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 62: Διαγράμματα DTG για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 63: Διαγράμματα TGA για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 64: Διαγράμματα DTG για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για πέντε κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

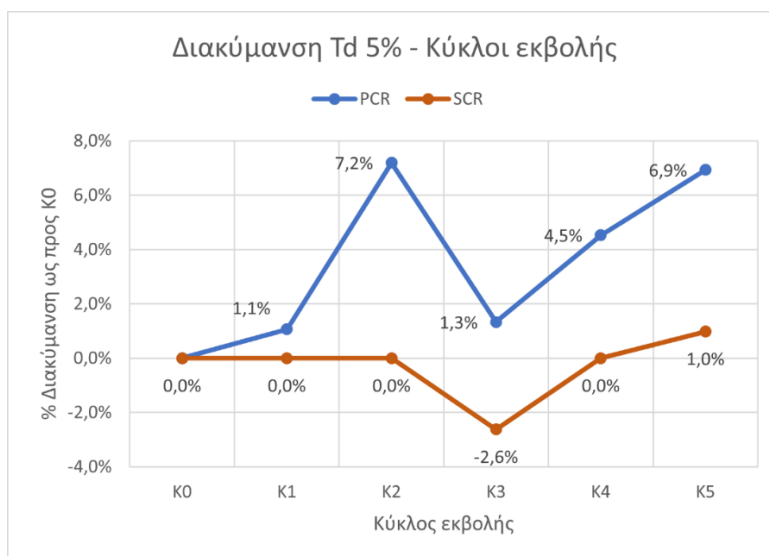
**Πίνακας 41: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA για μη σταθεροποιημένο PCR-PP και σταθεροποιημένο με ξηρό SCR.**

<b>Υπόλειμμα (%)</b>			
	PCR	SCR	NA
Κύκλος 0	14.7	12.3	13.8
Κύκλος 1	16.2	14.1	14.4
Κύκλος 2	15.9	12.9	13.5
Κύκλος 3	15.4	10.4	12.2
Κύκλος 4	16.6	16.5	13.6
Κύκλος 5	16.0	11.5	14.0
<b>Td<sub>5%</sub> (°C)</b>			
Κύκλος 0	375	304	380
Κύκλος 1	377	305	392
Κύκλος 2	402	306	397
Κύκλος 3	380	297	345
Κύκλος 4	392	304	356
Κύκλος 5	401	310	369
<b>Td<sub>max</sub> (°C)</b>			
Κύκλος 0	434	452	444
Κύκλος 1	441	456	447
Κύκλος 2	448	460	450
Κύκλος 3	445	445	424
Κύκλος 4	449	456	431
Κύκλος 5	453	464	438

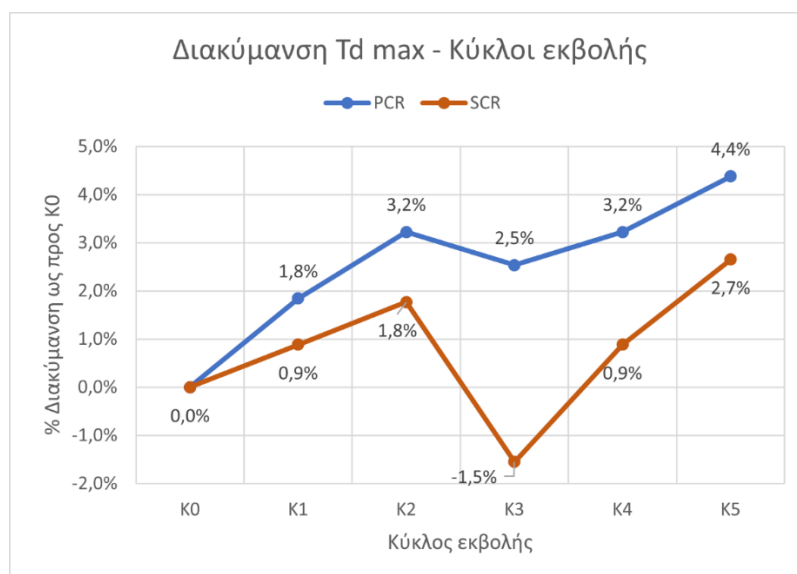
Ξεκινώντας με τη θερμοκρασία στην οποία το 5% της αρχικής μάζας υποβαθμίζεται (Td<sub>5%</sub>) (Σχήμα 65), παρατηρείται πως για το PCR-PP οι τιμές κάθε κύκλου είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τον κύκλο 0, στοιχείο που υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός οξειδωτικής υποβάθμισης είναι ο σχηματισμός διακλαδώσεων. Στον δεύτερο κύκλο παρατηρείται μια απότομη αύξηση στη θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί σε αύξηση περίπου κατά 30 °C από τον κύκλο 0. Αντίθετα, το compound με ξηρό SCR έχει σχεδόν σταθερή θερμοκρασία, με τις όποιες διαφορές να θεωρούνται αμελητέες και στα επιτρεπτά πλαίσια απόκλισης.

Τέλος, σχετικά με τη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης (Td<sub>max</sub>), από το Σχήμα 66 φαίνεται πως το PCR-PP έχει παρόμοια τάση με αυτή που παρατηρείται στη θερμοκρασία Td<sub>5%</sub> με τη διαφορά ότι η μεταβολή στον κύκλο

2 είναι πιο ομαλή και όχι τόσο έντονη, ενώ και οι διακυμάνσεις ως προς τον κύκλο 0 είναι σχετικά μικρές. Η συμπεριφορά του compound με το ξηρό SCR σε συνάρτηση με τους κύκλους εκβολής είναι παρόμοια με αυτή του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, με τις διακυμάνσεις να είναι πιο μικρές, ενώ και σε αυτήν την περίπτωση, παρόλο που οι θερμοκρασίες δε μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό μπορεί να θεωρηθεί πως πραγματοποιείται σχάση των αλυσίδων.



**Σχήμα 65:** Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας Td<sub>5%</sub> ως προς τον κύκλο 0, για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR.



**Σχήμα 66:** Ποσοστιαία μεταβολή θερμοκρασίας Td<sub>max</sub> ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για μη σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR.

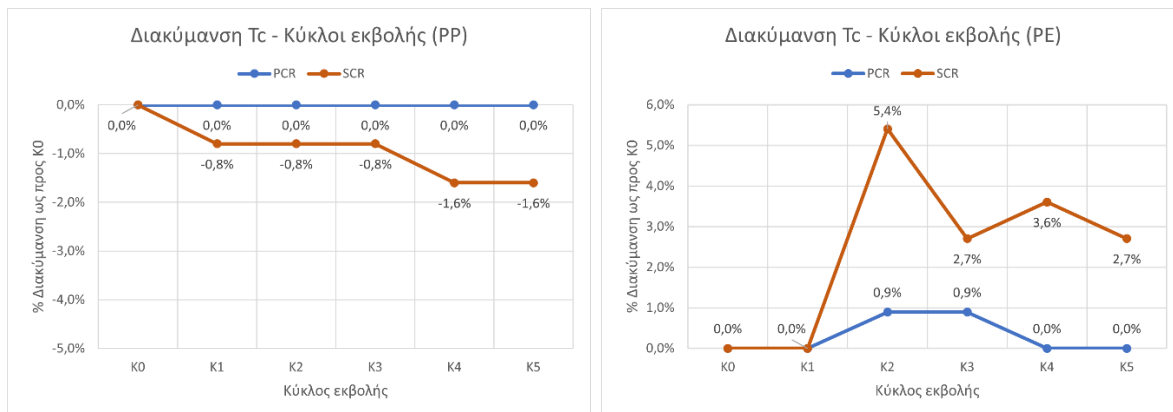
## 6.3.2.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και πώς αυτές μεταβάλλονται με τους κύκλους εκβολής, εκτός από το TGA πραγματοποιείται και DSC στα δείγματα. Τα διαγράμματα DSC που προκύπτουν, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Β. Τα αποτελέσματα από αυτή την ανάλυση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 42) για κάθε κύκλο εκβολής τόσο για το σταθεροποιημένο όσο και για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP.

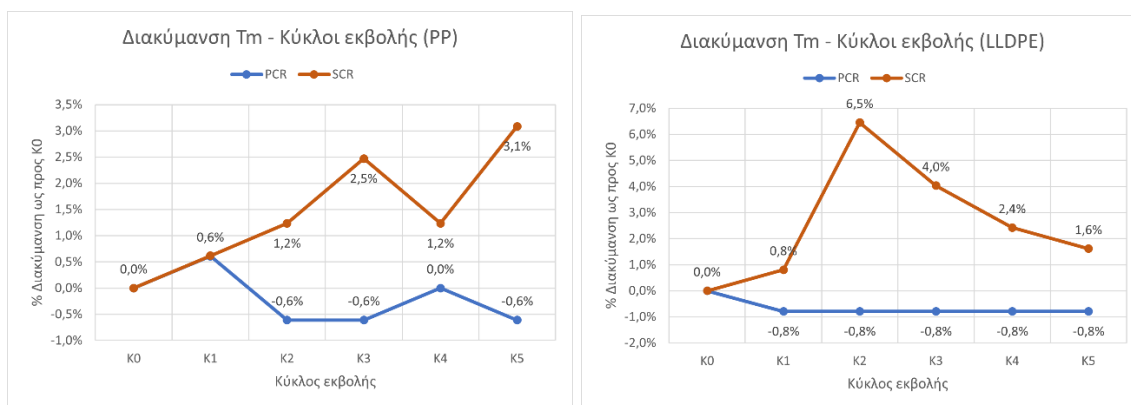
**Πίνακας 42: Θερμικές ιδιότητες από μέθοδο DSC σε σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.**

	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>					
	PCR		SCR		NA	
	PP	PE	PP	PE	PP	PE
Κύκλος 0	125	112	125	111	124	111
Κύκλος 1	125	112	124	111	124	111
Κύκλος 2	125	113	124	117	124	111
Κύκλος 3	125	113	124	114	123	110
Κύκλος 4	125	112	123	115	125	112
Κύκλος 5	125	112	123	114	124	112
	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>					
Κύκλος 0	42.6	0.4	50.8	1.0	45.6	1.0
Κύκλος 1	48.6	0.5	54.0	0.9	42.5	1.1
Κύκλος 2	50.0	0.9	39.7	29.7	41.0	1.4
Κύκλος 3	50.7	0.7	47.8	6.0	35.3	1.2
Κύκλος 4	49.3	0.5	33.6	4.3	45.4	1.5
Κύκλος 5	47.7	0.5	35.4	5.4	44.7	1.0
	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>					
Κύκλος 0	164	126	162	124	164	125
Κύκλος 1	165	125	163	125	164	124
Κύκλος 2	163	125	164	132	164	123
Κύκλος 3	163	125	166	129	164	124
Κύκλος 4	164	125	164	127	162	123
Κύκλος 5	163	125	167	126	163	124
	<b>T<sub>dmax</sub> (°C)</b>					
Κύκλος 0	462		468		464	
Κύκλος 1	462		467		465	
Κύκλος 2	464		467		465	
Κύκλος 3	463		465		466	
Κύκλος 4	462		468		462	
Κύκλος 5	462		469		464	

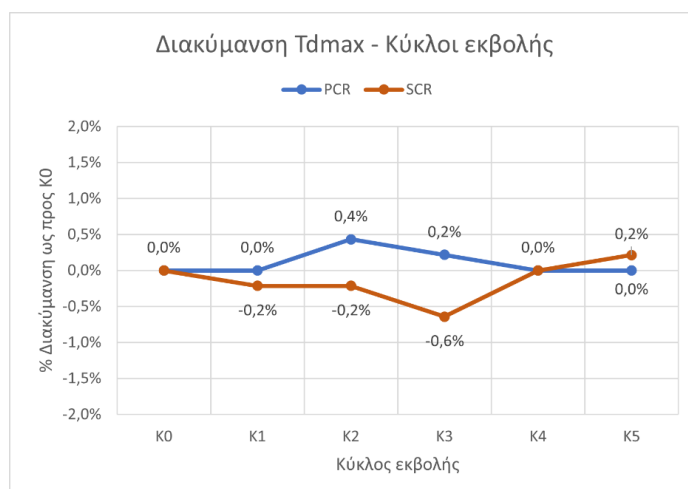
Κεφάλαιο 6: Μελέτη ανάπτυξης-ανασταθεροποίησης PCR-PP με εκχύλισμα αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ



**Σχήμα 67: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.**



**Σχήμα 68: Ποσοστιαία μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP για κάθε συστατικό του PCR-PP.**



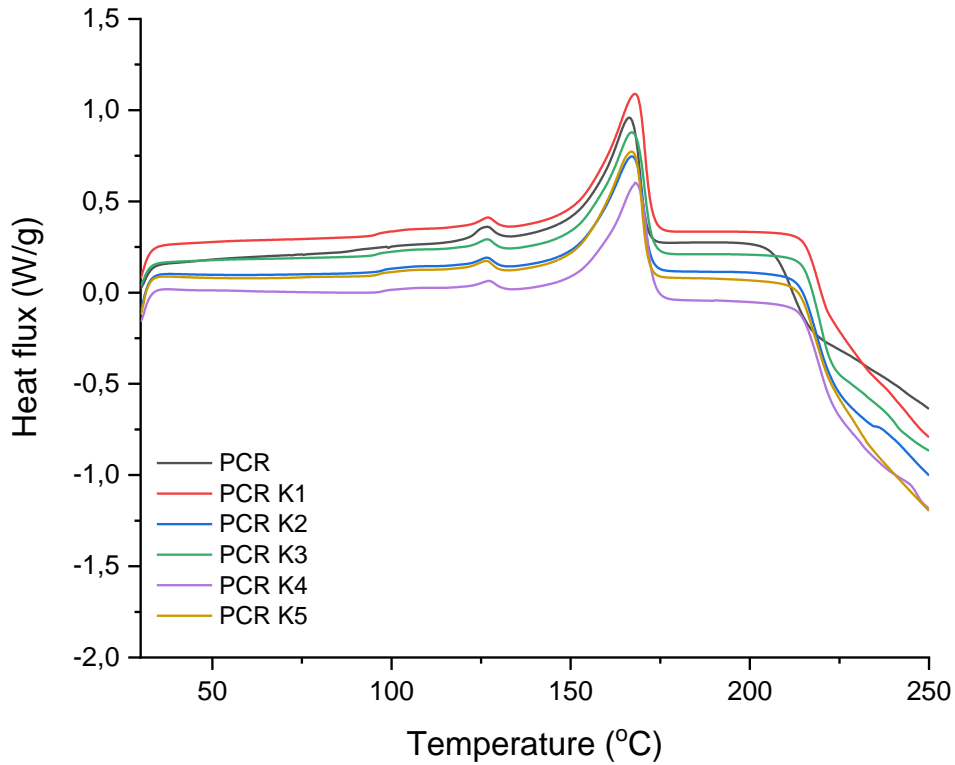
**Σχήμα 69: Μεταβολή της θερμοκρασίας μέγιστης αποικοδόμησης ( $T_{dmax}$ ) ως προς τους κύκλους εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.**

Ξεκινώντας με τη **θερμοκρασία κρυστάλλωσης** (Σχήμα 67) αυτή φαίνεται πως παραμένει σταθερή τόσο για το PCR-PP όσο και για το compound με το ξηρό SCR κατά τη διάρκεια των κύκλων για το PP, ενώ για το PE παρουσιάζει μια μικρή αύξηση κυρίως από τον δεύτερο κύκλο και μετά για το SCR compound, η οποία όμως σε αριθμό αντιστοιχεί σε αύξηση περίπου 5 °C. Για τη **θερμοκρασία τήξης** (Σχήμα 68) αυτή μπορεί να θεωρηθεί σταθερή κατά τη διάρκεια των κύκλων, καθώς οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται κοντά στην τιμή των 165 °C για το PP, ενώ για το PE υπάρχει μια σχετικά σταθεροποίηση περίπου στους 127 °C, με την τιμή στο δεύτερο κύκλο να παρουσιάζει μια αύξηση της τάξεως του 6.5% σε σχέση με τον κύκλο 0. Τέλος, η **θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης** (Σχήμα 69) φαίνεται πως είναι κι αυτή σταθερή με μικρού μεγέθους διακυμάνσεις για το σταθεροποιημένο και μη PCR-PP και με ελαφρώς αυξημένες τιμές για το SCR compound.

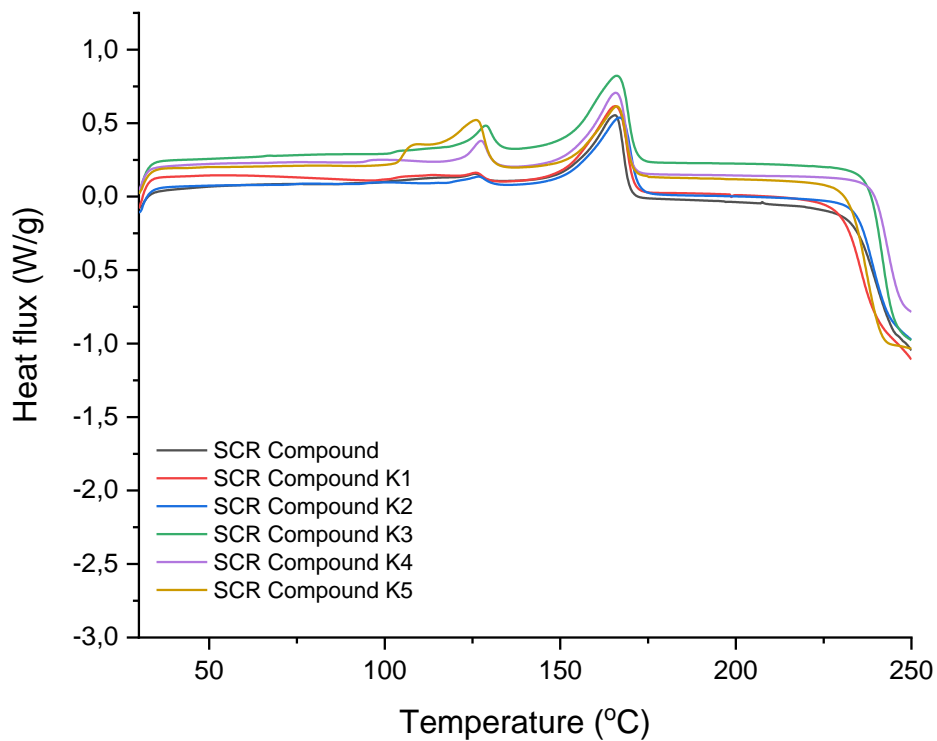
Γενικά, όπως φαίνεται, οι κύκλοι εκβολής επηρεάζουν σε σημαντικότερο βαθμό το ποσοστό κρυσταλλικότητας το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνηση, όμως δε θα πρέπει να παραλείπεται το γεγονός πως τέτοιοι χαρακτηρισμού είναι αρκετά ευαίσθητοι και μπορεί να μεταβάλλονται από μέτρηση σε μέτρηση.

#### 6.3.2.5 Οξειδωτική Υποβάθμιση με δυναμική μέθοδο (OOT)

Όπως προαναφέρθηκε, για τη σταθερότητα έναντι στη θερμική οξείδωση, μελετάται ο δείκτης OOT, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η εξώθερμη οξειδωτική υποβάθμιση του δείγματος. Έτσι, λοιπόν, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν, καθώς και σε πίνακα (Πίνακας 43) ο δείκτης OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP, καθώς και οι τιμές για το compound των φυσικών αντιοξειδωτικών.



Σχήμα 70: Διάγραμμα OOT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.



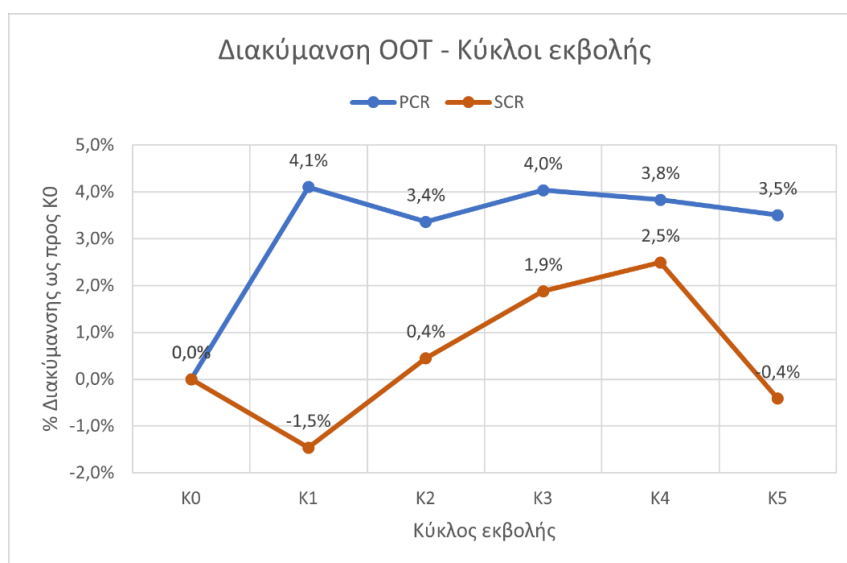
Σχήμα 71: Διάγραμμα OOT για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής.



**Πίνακας 43: Αποτελέσματα δείκτη OOT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

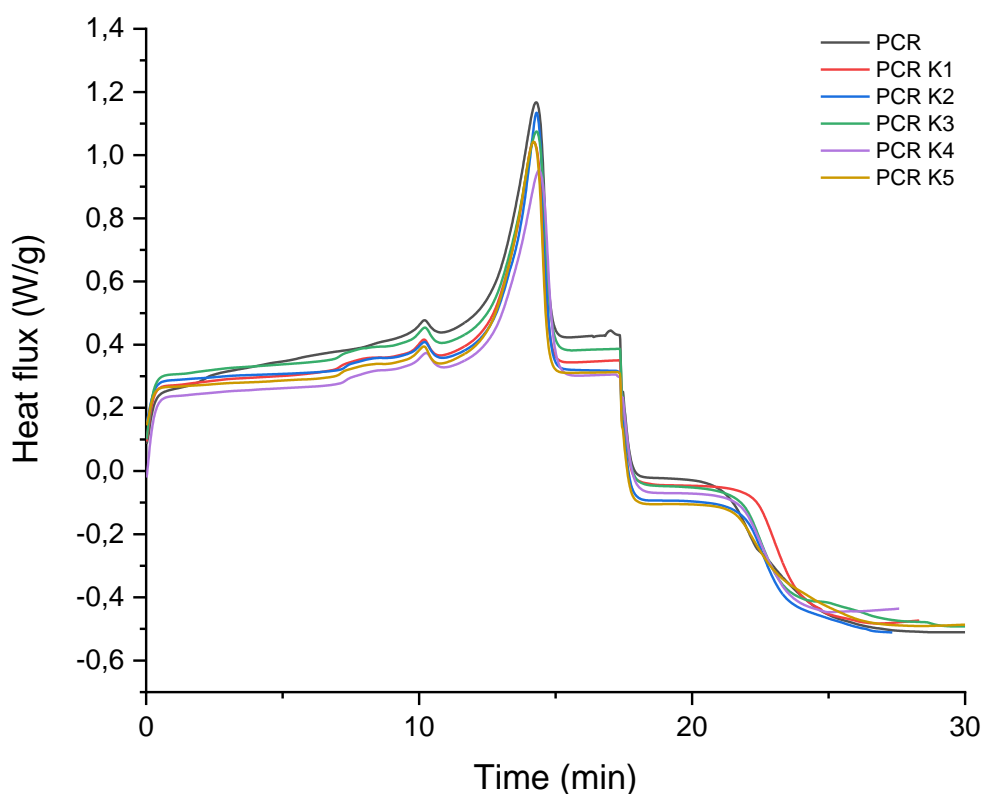
	OOT (°C)		
	PCR	SCR	NA
Κύκλος 0	207	233	234
Κύκλος 1	215	230	234
Κύκλος 2	213	234	231
Κύκλος 3	215	238	231
Κύκλος 4	214	239	226
Κύκλος 5	214	232	226

Όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 72, ο δείκτης OOT για το PCR-PP έχει μια σταθεροποίηση μετά τον πρώτο κύκλο σε θερμοκρασία κατά 4% μεγαλύτερη από αυτή του κύκλου 0, στοιχείο που ενισχύει την αρχική θεώρηση ότι περιέχει ήδη κάποιο αντιοξειδωτικό πρόσθετο που το προστατεύει ακόμα, ενώ για το SCR compound παρατηρείται μια σχετικά αύξηση μετά τον τρίτο κύκλο και μείωση στον πέμπτο εξαιτίας της κατανάλωσης του προσθέτου προς προστασία του πολυμερούς, όμως μπορεί να θεωρηθεί πως είναι σταθερή στο πέρασμα των κύκλων. Όπως και να έχει, οι τιμές OOT του SCR compound είναι μεγαλύτερες από αυτές του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, το οποίο είναι και το αναμενόμενο.

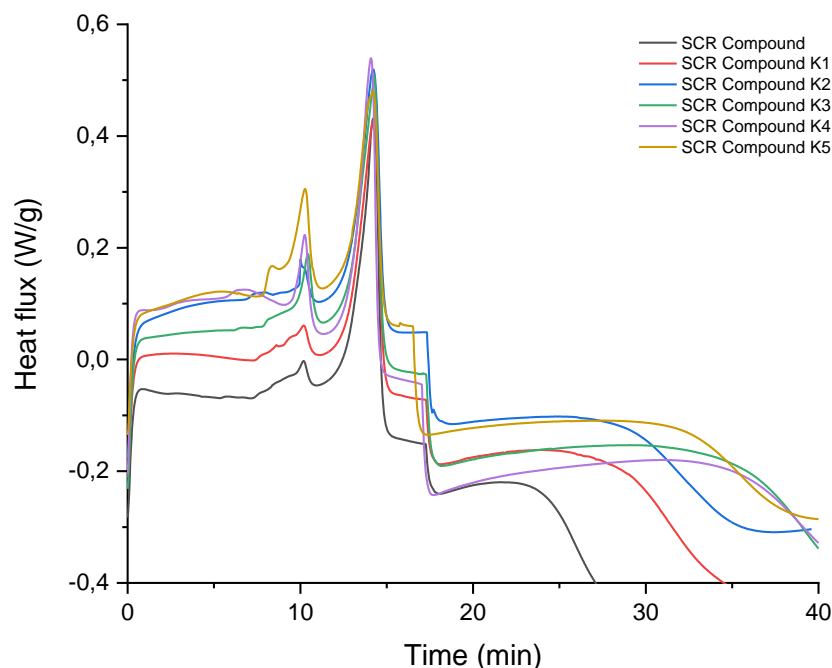
**Σχήμα 72: Ποσοστιαία μεταβολή δείκτη OOT ως προς τον κύκλο 0 για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP.**

### 6.3.2.6 Οξειδωτική υποβάθμιση με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο (OIT)

Τελευταία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της οξειδωτικής υποβάθμισης με ισοθερμοκρασιακή μέθοδο, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται από τη στιγμή που θα εκκινηθεί η παροχή οξυγόνου μέχρι να ξεκινήσει η υποβάθμιση του δείγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το μη σταθεροποιημένο PCR-PP και το σταθεροποιημένο με ξηρό SCR. Τα διαγράμματα του μη σταθεροποιημένου PCR-PP (Σχήμα 73) και του σταθεροποιημένου με ξηρό SCR (Σχήμα 74) παρουσιάζονται στη συνέχεια, ενώ στον Πίνακα 44 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείκτη OIT για τα εξεταζόμενα δείγματα.



Σχήμα 73: Διάγραμμα OIT για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για κάθε κύκλο εκβολής.



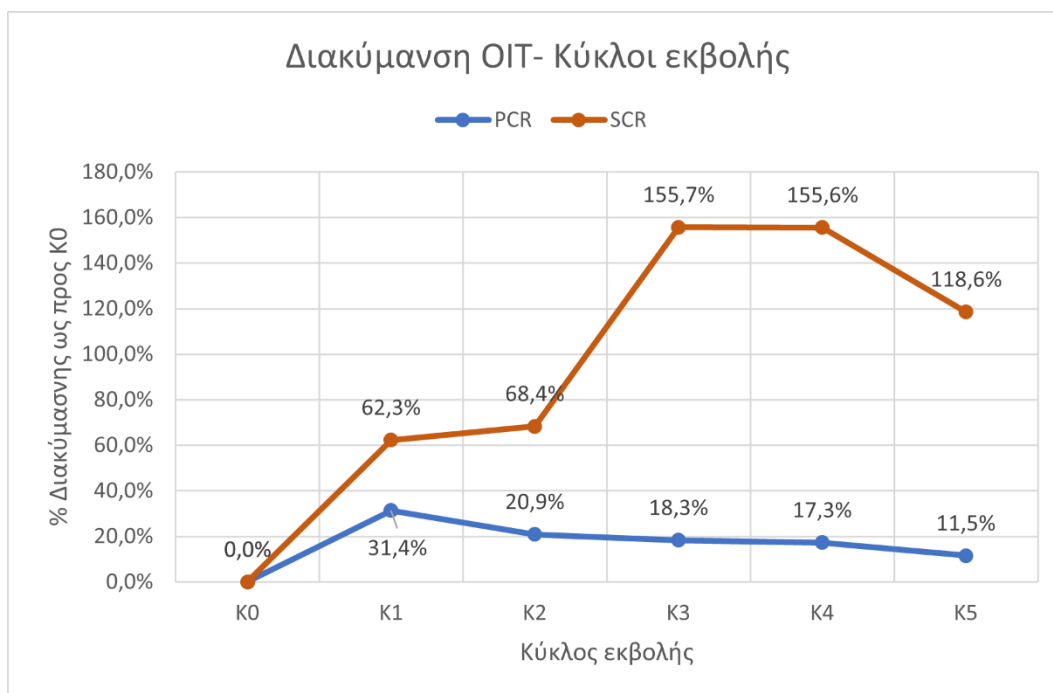
**Σχήμα 74: Διάγραμμα OIT για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για κάθε κύκλο εκβολής.**

**Πίνακας 44: Αποτελέσματα δείκτη OIT για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για κάθε κύκλο εκβολής.**

	OIT (min)		
	PCR	SCR	NA
Κύκλος 0	3.8	7.4	13.0
Κύκλος 1	5.0	12.1	13.1
Κύκλος 2	4.6	12.5	11.7
Κύκλος 3	4.5	19.0	10.8
Κύκλος 4	4.5	19.0	7.1
Κύκλος 5	4.3	16.2	6.6

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακας 44 και το Σχήμα 75, που ακολουθεί, παρατηρείται ότι η χρήση ξηρού SCR έχει φέρει σημαντική αύξηση του χρόνου που ξεκινά η οξειδωτική υποβάθμιση στο υλικό, η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη και από την αντίστοιχη των φυσικών αντιοξειδωτικών. Η τάση για το SCR compound είναι αυξητική μέχρι και τον τέταρτο κύκλο, ενώ στον πέμπτο έχει μικρότερη τιμή, γεγονός που οφείλεται στη θερμική καταπόνηση του υλικού, μιας και όπως έχει αναφερθεί ξανά, τα πρόσθετα καταναλώνονται πιο γρήγορα

για να προστατέψουν το πολυμερές από την οξειδωτική υποβάθμιση. Όπως και να έχει, ο δείκτης OIT είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του μη σταθεροποιημένου, το οποίο είναι και το ζητούμενο.



**Σχήμα 75: Ποσοστιαία μεταβολή του δείκτη OIT ως προς τον κύκλο 0, για κάθε κύκλο εκβολής για σταθεροποιημένο με ξηρό SCR και μη PCR-PP.**

## 6.4 Βιβλιογραφία

- [1] V. Ambroggi, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, P. Persico. "Natural antioxidants for polypropylene stabilization". *Polymer Degradation and Stability*. 2011; 96: 2152 – 2158.
- [2] K. Iyer, L. Zhang, J. Torkelson. "Direct Use of Natural Antioxidant-rich Agro-wastes as Thermal Stabilizer for Polymer: Processing and Recycling". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016; 4 (3): 881 – 889.
- [3] NETZSCH Analyzing & Testing. Crystallinity/Degree of Crystallinity. <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/training-know-how/glossary/crystallinity-degree-of-crystallinity> (15/01/2023)

- [4] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιάς, Δ. Μπικιάρης. «Τεχνολογία Πολυμερών». Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη. 2009.
- [5] M. Samper, E. Fages, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart. "The Potential of Flavonoids as Natural Antioxidants and UV Light Stabilizers for Polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*. 2013; 129 (4): 1707 – 1716.
- [6] J.Hernández-Fernández, E. Rayón, J. López, M. Arrieta. "Enhancing the Thermal Stability of Polypropylene by Blending with Low Amounts of Natural Antioxidants". *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019; 304: 1900379.
- [7] L. Barbeș, C. Rădulescu, C. Stih. "ATR-FTIR Spectrometry characterization of polymeric materials". *Romanian Reports in Physics*. 2014; 66 (3): 765 – 777.
- [8] J. Almond, P. Sugumaar, M. Wenzel, G. Hill, C. Wallis. "Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy". *e-Polymers*. 2020; 20 (1): 369 – 381.
- [9] S. Saikrishnan, D. Jubinville, C. Tzoganakis, T. Mekonnen. "Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling". *Polymer Degradation and Stability*. 2020; 182: 109390.
- [10] L. Ballesteros, J. Teixeira, S. Mussatto. "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin". *Food Bioprocess Technology*. 2014; 7: 3493 – 3503.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η εκχύλιση φυσικών αντιοξειδωτικών από υπολείμματα καφέ, η ενσωμάτωσή τους σε ανακυκλωμένο PCR-PP, και η επανεπεξεργασία του σταθεροποιημένου υλικού με ανάτηξη ώστε να διαπιστωθεί η αντιοξειδωτική τους δράση κατά τη διάρκεια πολλαπλών κύκλων εκβολής. Επίσης, εξετάστηκε και η περίπτωση χρήσης απευθείας ξηρού υπολείμματος καφέ (SCR) ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο για την ανασταθεροποίηση του PCR-PP.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στο ξηρό υπόλειμμα καφέ προς απομόνωση των φυσικών αντιοξειδωτικών από αυτό, σύμφωνα με μεθοδολογία από προηγούμενη διπλωματική. Η απόδοση της μεθόδου είναι αρκετά μικρή και συγκεκριμένα 5.5%. Η τιμή αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς πρόκειται για υπολειμματική πηγή, παραπλήσια με την απόδοση της προηγούμενης εργασίας, ενώ μέσω φασματοσκοπίας FTIR ταυτοποιήθηκαν χημικά τα ίδια συστατικά του εκχυλίσματος. Στο εκχύλισμα πραγματοποιήθηκαν, , χαρακτηρισμοί για την απόδοση της αντιοξειδωτικής του δράσης, από την οποία προέκυψαν πως η ολική περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή (TFC) είναι  $13.30 \pm 0.02 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{mL}$ , η ολική περιεκτικότητα σε φαινολικά (TPC)  $9.72 \pm 0.54 \text{ mg}_{\text{gal}}/\text{mL}$  και η αντιοξειδωτική δράση μέσω DPPH  $0.029 \pm 0.002 \text{ mg}/\text{mL}$ . Οι τιμές αυτές είναι αρκετά κοντά στις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν σε προηγούμενη διπλωματική, γεγονός που επιβεβαιώνει την επαναληψιμότητα της μεθόδου που ακολουθήθηκε για την απομόνωση των φυσικών αντιοξειδωτικών, ενώ η τιμή του DPPH είναι μικρή που συνεπάγεται πως η αντιοξειδωτική δράση είναι αυξημένη.

Στη συνέχεια, το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών ενσωματώθηκε στο PCR-PP, αρχικά σε συγκέντρωση 4% wt. (masterbatch) και ακολούθως, αραιώθηκε σε τελική συγκέντρωση 1% wt. (compound). Από τους χαρακτηρισμούς που πραγματοποιήθηκαν, η ενσωμάτωση φαίνεται καλύτερα στο masterbatch, όπου στο φάσμα FTIR-ATR παρουσιάζονται χαρακτηριστικές κορυφές του εκχυλίσματος σε αυτό, ενώ το αντίστοιχο φάσμα του compound

είναι ανάλογο του σκέτου PCR-PP. Από την ανάλυση TGA και DSC, προέκυψε πως οι θερμικές ιδιότητες του PCR-PP δεν επηρεάζονται από την παρουσία των αντιοξειδωτικών, ενώ η συμπεριφορά των υλικών με φυσικά αντιοξειδωτικά είναι παρόμοια με αυτή των υλικών με συνθετικά αντιοξειδωτικά. Από την άλλη, από τη μελέτη της συμπεριφοράς των φυσικών αντιοξειδωτικών στην οξειδωτική υποβάθμιση μέσω του προσδιορισμού του δείκτη OOT και OIT, συμπεραίνεται πως υπάρχει σημαντική καθυστέρηση σε αυτή σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο PCR-PP. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης OOT είναι ίσος με 261 °C στο masterbatch και 264 °C στο compound τιμές μεγαλύτερες από αυτή του σκέτου PCR-PP ( $OOT_{PCR} = 219 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ενώ και ο δείκτης OIT είναι σημαντικά μεγαλύτερος στο σταθεροποιημένο PCR-PP, δηλαδή στο masterbatch 59.3 min και στο compound 13.1 min, εν αντιθέσει με το PCR-PP όπου η τιμή ήταν 4.2 min. Ο δείκτης OIT για το masterbatch και το compound με συνθετικά αντιοξειδωτικά δεν προσδιορίστηκε στο χρονικό όριο που εξετάστηκε λόγω της πιο έντονης αντιοξειδωτικής δράσης.

Κατόπιν, το compound υποβλήθηκε σε 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα και πραγματοποιήθηκαν οι ίδιες μέθοδοι χαρακτηρισμού για την μελέτη της συμπεριφοράς του compound κατά τη διάρκεια των κύκλων εκβολής. Από το φάσμα του FTIR-ATR, δεν προέκυψαν μεταβολές σε κυματαριθμούς 1850-1650  $\text{cm}^{-1}$ , για κανένα από τα δείγματα που εξετάστηκαν, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν παρήχθησαν καρβονυλικές ενώσεις, ενώσεις που φανερώνουν οξειδωτική υποβάθμιση. Μάλιστα, ο δείκτης CI, που εξετάστηκε, ήταν σταθερός κοντά στην τιμή 0.02 για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP. Ο δείκτης MFR δείχνει σταθεροποίηση για το compound με τα φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς η διαφορά της τιμής κάθε κύκλου είναι μικρότερη από την οριακή τιμή των 2 g/10 min. Ως προς τις θερμικές ιδιότητες που προκύπτουν από το TGA και το DSC, φαίνεται πως οι εξεταζόμενες θερμοκρασίες δεν έχουν κάποια σημαντική μεταβολή με το πέρας των κύκλων, ενώ το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι πιο ευαίσθητο με τη θερμική καταπόνηση. Τέλος, ως προς τους δείκτες OOT και OIT, αυτοί παρουσιάζονται σταθεροί και μεγαλύτεροι από το μη σταθεροποιημένο PCR-PP, όμως και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται μια σχετική πτώση μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής στις τιμές η

οποία οφείλεται σε κατανάλωση των αντιοξειδωτικών προς προστασία του πολυμερούς.

Στην περίπτωση ενσωμάτωσης απευθείας υπολείμματος καφέ, παρασκευάστηκε κατευθείαν το compound, καθώς για αναλογία 1% αντιοξειδωτικών χρησιμοποιήθηκε περίπου 18% ξηρό SCR. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε πως και σε αυτήν την περίπτωση το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι αυτό που επηρεάζεται σε σημαντικότερο βαθμό και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης ο μηχανισμός με τον οποίο το ξηρό SCR επιδρά σε αυτό, ενώ οι θερμοκρασίες τήξης, κρυστάλλωσης και μέγιστης αποικοδόμησης που εξάγονται από το DSC είναι σχεδόν ίσες για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP. Μεταβολή παρουσιάζεται στους δείκτες OOT και OIT, στοιχεία ενθαρρυντικά για την χρήση του ξηρού SCR ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο. Συγκεκριμένα, ο δείκτης OOT στο SCR compound είναι κατά 26 °C μεγαλύτερος σε σχέση με το σκέτο PCR-PP, ενώ το OIT σχεδόν διπλάσιο.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και σε αυτό το compound 5 κύκλοι εκβολής. Από το φάσμα FTIR-ATR δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα αλλοίωσης της πολυμερικής μήτρας, καθώς ο δείκτης CI ήταν σταθερός και περίπου ίσος με 0.2. Από τον δείκτη MFR, που μετρήθηκε πειραματικά, προέκυψε πως υπάρχει μια σταθεροποίηση μέχρι και τον τρίτο κύκλο, όμως στους επόμενους δύο παρατηρείται σημαντική μείωση, η οποία ενδεχομένως οφείλεται στην παρουσία του ξηρού υπολείμματος το οποίο μπορεί να ευνοεί το μηχανισμό σχηματισμού διακλαδώσεων και σταυροδεσμών. Οι θερμοκρασίες που προσδιορίζονται από το TGA ( $T_{d5\%}$  και  $T_{d_{max}}$ ) φαίνεται να έχουν σταθερή τιμή, ενώ σταθεροποίηση παρουσιάζουν και οι θερμοκρασίες τήξης, κρυστάλλωσης και μέγιστης αποικοδόμησης, που προκύπτουν από το DSC, όμως σε αυτήν την περίπτωση το ποσοστό κρυσταλλικότητας διακρίνεται από ακραίες μεταβολές. Κλείνοντας, στους δείκτες οξειδωτικής υποβάθμισης οι τιμές είναι μεγαλύτερες από αυτές του μη σταθεροποιημένου PCR-PP, ενώ μετά τον τέταρτο κύκλο παρουσιάζεται πτώση στις τιμές, αποτέλεσμα της κατανάλωσης του φυσικού προσθέτου.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, για την χρήση υπολειμματικών πηγών στη μηχανική



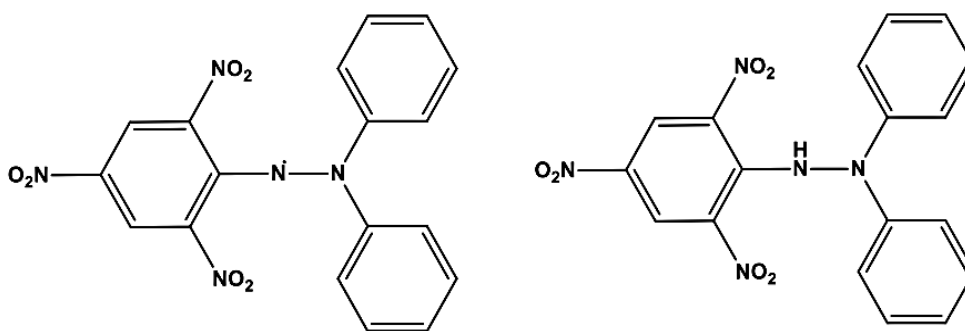
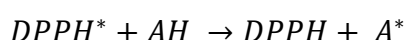
ανακύκλωση των πολυμερών. Πιο ξεκάθαρη συμπεριφορά παρουσιάζεται στο compound με το εκχύλισμα των φυσικών αντιοξειδωτικών σε σύγκριση με αυτό με ξηρό SCR, αφού στο ξηρό υπόλειμμα εμπεριέχονται, εκτός των αντιοξειδωτικών, και αρκετές ενώσεις που ενώ δε συμμετέχουν στην προστασία από την οξειδωτική υποβάθμιση, ενδέχεται να επηρεάζουν τη συμπεριφορά του πολυμερούς. Αυτό δίνει το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα σε αυτό το πεδίο, το οποίο προς το παρόν δεν έχει εξελιχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της χρήσης υπολειμμάτων καφέ για την ανασταθεροποίηση ανακυκλωμένου PCR-PP, η μελλοντική έρευνα που μπορεί να πραγματοποιηθεί, μπορεί να στηριχθεί και να εξελιχθεί στους εξής άξονες:

- Μελέτη επίδρασης ποικιλιών και ειδών καφέ με αξιοποίηση, για παράδειγμα, υπολειμμάτων καφέ φίλτρου ή ελληνικού καφέ, ή ακόμα και χρήση μιγμάτων τους.
- Χρήση διαφορετικών υπολειμματικών πηγών για την απομόνωση φυσικών αντιοξειδωτικών, όπως είναι τα φύλλα ελιάς και τα υπολείμματα από τη βιομηχανία κρασιού.
- Εξέταση πράσινων διαλυτών κατά τη διαδικασία της απομόνωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών, όπως είναι οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες, αλλά και χρήση εξοπλισμού με χαμηλότερο ενεργειακό κόστος, (π.χ. μικροκύματα).
- Διεξαγωγή αναλύσεων για τον ακριβή προσδιορισμό των ενώσεων που απομονώνονται και προσδίδουν την αντιοξειδωτική δράση στο εκχύλισμα.
- Μελέτη συμπεριφοράς παραγόμενου compound σε επιταχυνόμενη γήρανση ή σε υποβάθμιση από την UV ακτινοβολία.
- Προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των σταθεροποιημένων υλικών και πως αυτές μεταβάλλονται με τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.
- Διεξαγωγή ιξωδομετρίας για την μελέτη της επίδρασης των φυσικών αντιοξειδωτικών στο μοριακό βάρος του υλικού.
- Ενσωμάτωση είτε διαφορετικού είδους εμπορικού συνθετικού αντιοξειδωτικού (π.χ. Irganox 1076) ως πρότυπο αναφοράς και σύγκριση με compound με φυσικά αντιοξειδωτικά, είτε ενσωμάτωση φυσικών και συνθετικών αντιοξειδωτικών ή φυσικών και συνθετικών δευτερογενών αντιοξειδωτικών μαζί με στόχο την εξέταση της συνεργιστικής δράσης που ενδεχομένως να έχουν τα δύο είδη αντιοξειδωτικών.

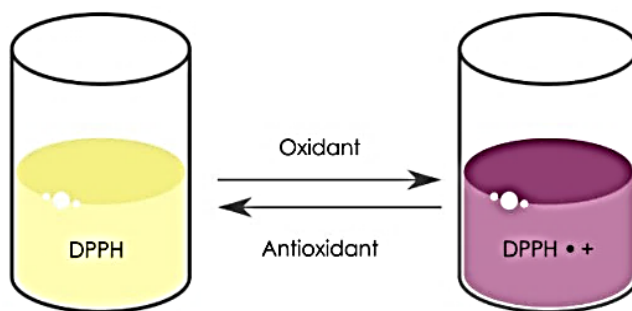
## Παράρτημα Α. Αντιοξειδωτική δράση με DPPH

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας με αξιοποίηση DPPH είναι μια *in vitro* δοκιμασία που βασίζεται στην αντίδραση της ρίζας της ένωσης 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζίδιο (2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl radical, DPPH<sup>\*</sup>) με δότες υδρογόνου (H<sup>+</sup>) προς παραγωγή ενός σταθερού προϊόντος. Αναπαριστώντας την ελεύθερη ρίζα ως DPPH<sup>\*</sup> και το μόριο του δότη ως AH (Εικόνα 35), η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται είναι [1]:



**Εικόνα 35: Η ελεύθερη ρίζα του DPPH<sup>\*</sup> (αριστερά) και η ανηγμένη του μορφή DPPH (δεξιά).**

Με άλλα λόγια, οι αντιοξειδωτικές ενώσεις αντιδρούν με την ελεύθερη ρίζα (DPPH<sup>\*</sup>) δίνοντας την ουδέτερη ένωση 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζίνη (DPPH). Η ρίζα αυτή έχει μέγιστη απορρόφηση στα 515 nm και η μείωση της απορρόφησης παρουσία αντιοξειδωτικών είναι αυτή που χρησιμοποιείται πρακτικά για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του εξεταζόμενου δείγματος. Σε περίπτωση αντίδρασης σε μεγάλο ποσοστό, η αλλαγή είναι ορατή ακόμα και με γυμνό μάτι, καθώς το διάλυμα που περιέχει τη ρίζα με την προσθήκη των αντιοξειδωτικών ενώσεων αποχρωματίζεται άμεσα και μετατρέπεται από ιώδες σε αχνό κίτρινο (Εικόνα 36) [2].



**Εικόνα 36: Αποχρωματισμός διαλύματος DPPH\* με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων.**

Ο χαρακτηρισμός με DPPH μπορεί να εφαρμοστεί είτε ως δυναμική, είτε ως στατική δοκιμασία. Κατά τη δυναμική, μετριέται ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της ρίζας DPPH\* στο διάλυμα, μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών, ενώ στη στατική, προσδιορίζεται η ποσότητα της ρίζας DPPH\* που δεσμεύεται από το εξεταζόμενο δείγμα. Επίσης, στη στατική μέθοδο, η αντιοξειδωτική ικανότητα εκφράζεται ως συγκέντρωση του απαιτούμενου αντιοξειδωτικού προς μείωση της συγκέντρωσης της ρίζας στο ήμισυ και ο δείκτης αυτής της συγκέντρωσης συμβολίζεται ως IC<sub>50</sub>. Όσο μικρότερη είναι η τιμή IC<sub>50</sub> τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αντιοξειδωτική δράση της εξεταζόμενης ένωσης. Ο δείκτης προκύπτει πειραματικά, σύμφωνα με την ακόλουθη μεθοδολογία και τους τύπους:

Αρχικά, από τις μετρούμενες απορροφήσεις ( $A_{abs}$ ) των δειγμάτων, αφαιρείται αυτή των τυφλών ( $A_{blank}$ ).

$$A = A_{abs} - A_{blank}$$

Έπειτα, το ποσοστό αναστολής υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση για κάθε αραιώση του εκάστοτε φαινολικού ανάλογου.

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{A_{DPPH/\text{διαλύτη}} - A_{\text{extract}}}{A_{DPPH/\text{διαλύτη}}} \cdot 100\%$$

όπου,  $A_{DPPH/\text{διαλύτη}}$  : η απορρόφηση για μηδενική περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά.

Τέλος, το  $IC_{50}$  υπολογίζεται από τη γραμμική προσαρμογή των δεδομένων των συγκεντρώσεων και του ποσοστού αναστολής με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ( $\% Inhibition = a \cdot C + b$ ).

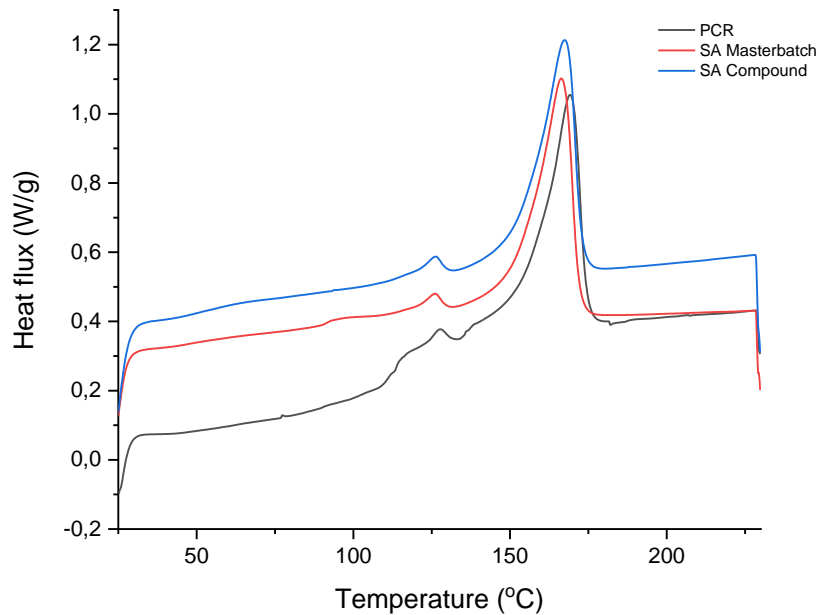
$$IC_{50} = \frac{50 \% - b}{a}$$

Η στατική μέθοδος απαντάται συχνότερα στη βιβλιογραφία [1][2].

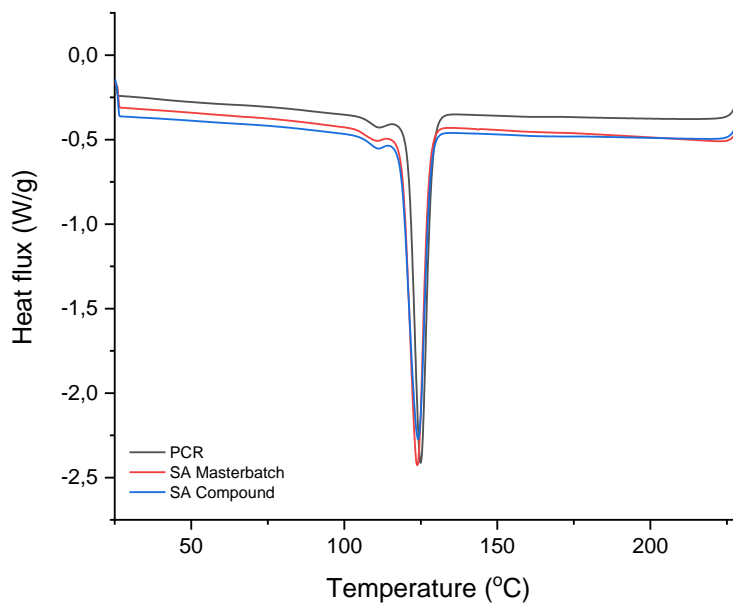
## Βιβλιογραφία

- [1] W. Brand-Williams, M. Cuvelier, C. Berset. "Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity". LWT – Food Science and Technology. 1995; 28 (1): 25 -30.
- [2] A. Matuszewska, M. Jaszek, D. Stefaniuk, T. Ciszewski, L. Matuszewski. "Anticancer, antioxidant, and antibacterial activities of low molecular weight bioactive subfractions isolated from cultures of wood degrading fungus *Cerrena unicolor*". PLOS ONE. 2018; 13 (6): e0197044.

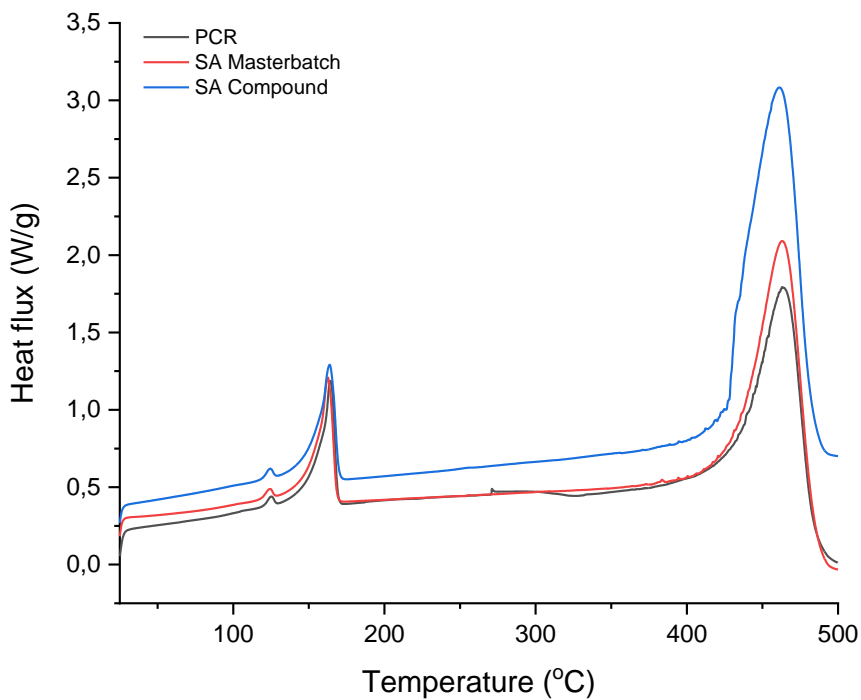
## Παράρτημα Β. Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)



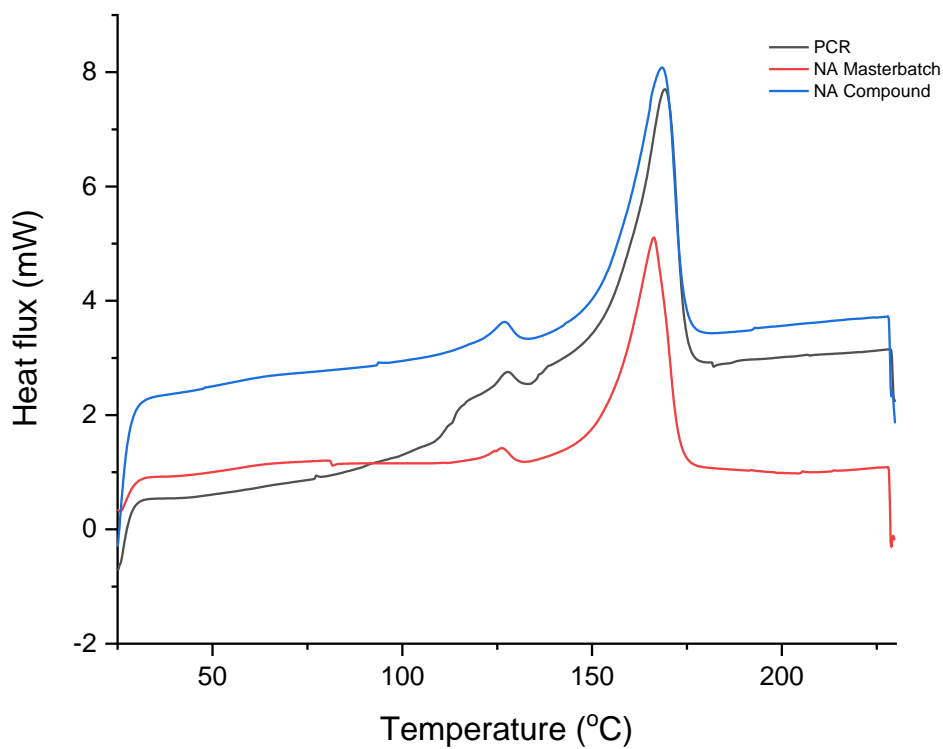
**Σχήμα 76: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά.**



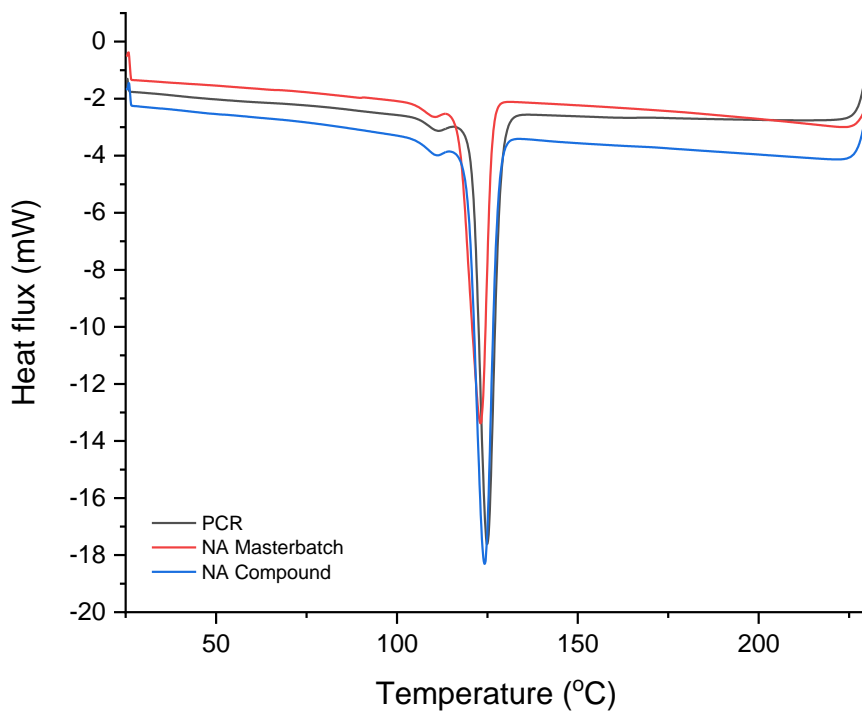
**Σχήμα 77: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά.**



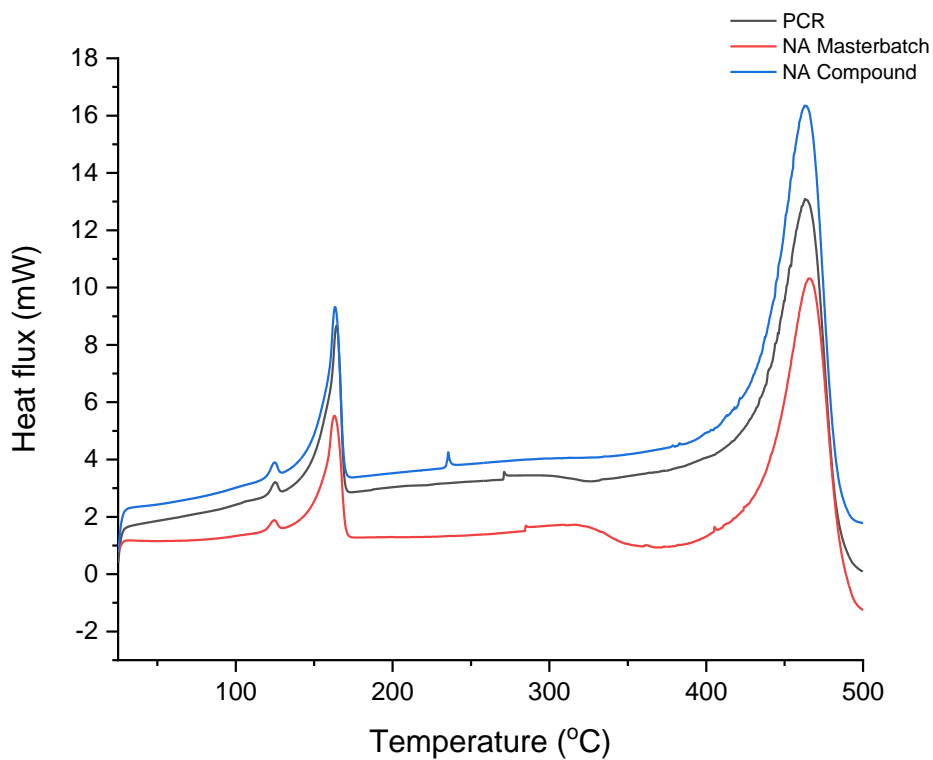
**Σχήμα 78: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά.**



**Σχήμα 79: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά.**

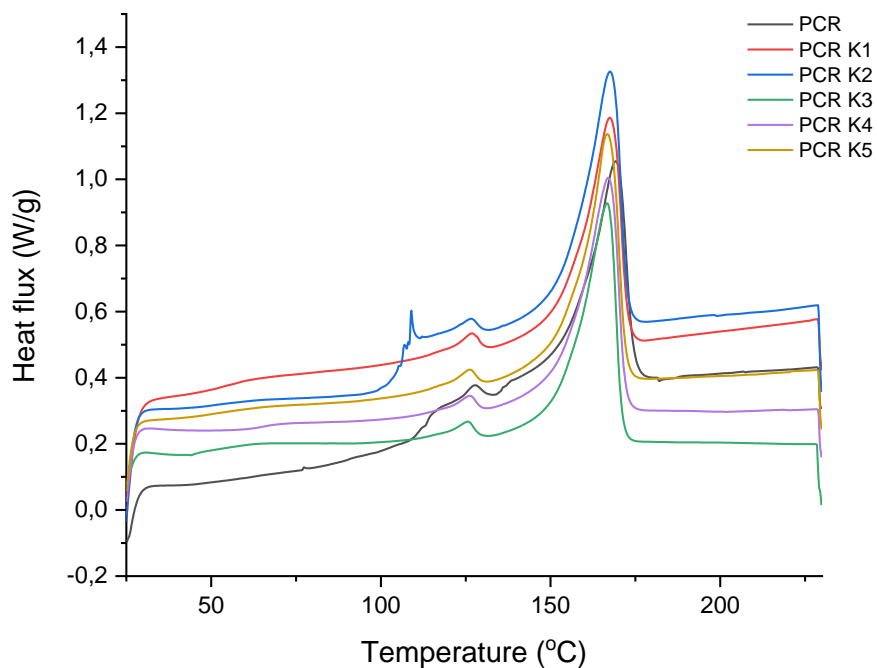


**Σχήμα 80: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά.**

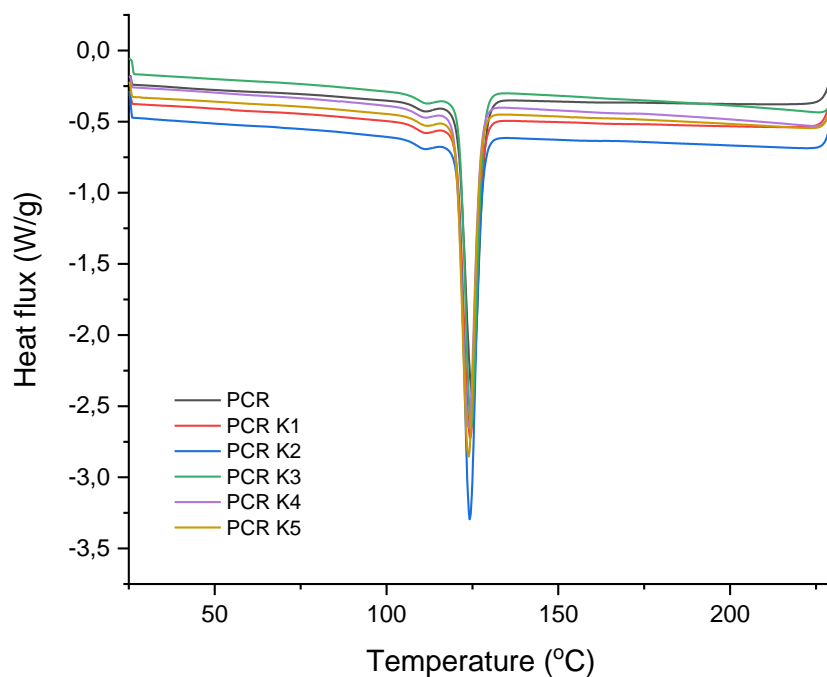


**Σχήμα 81: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά.**

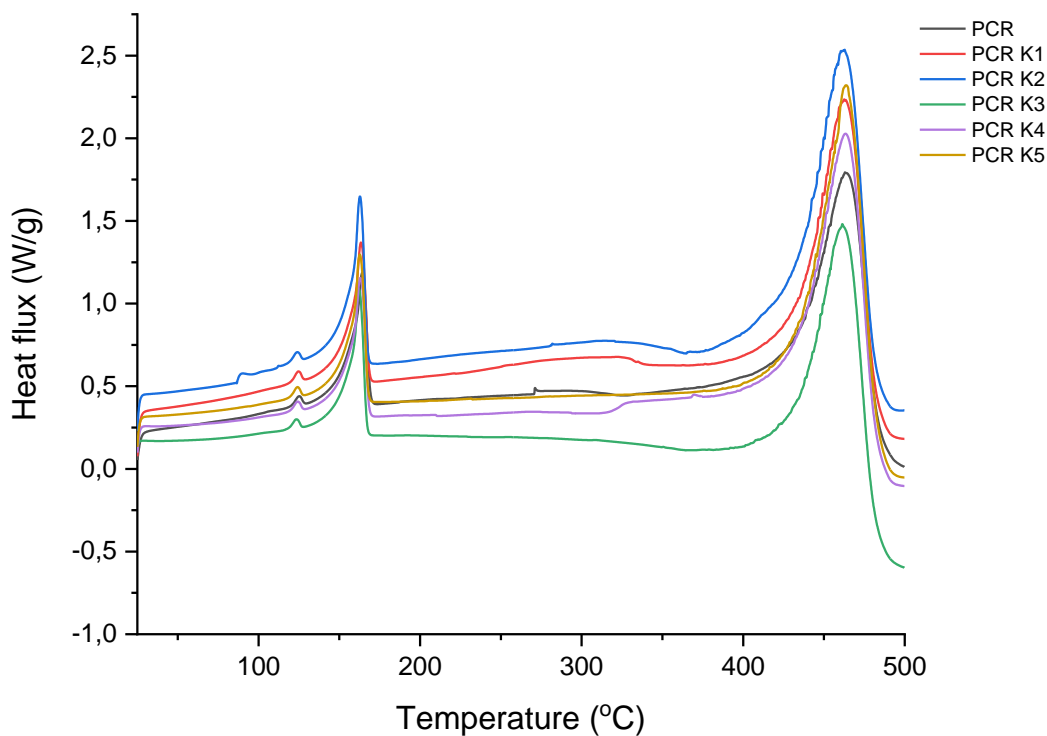




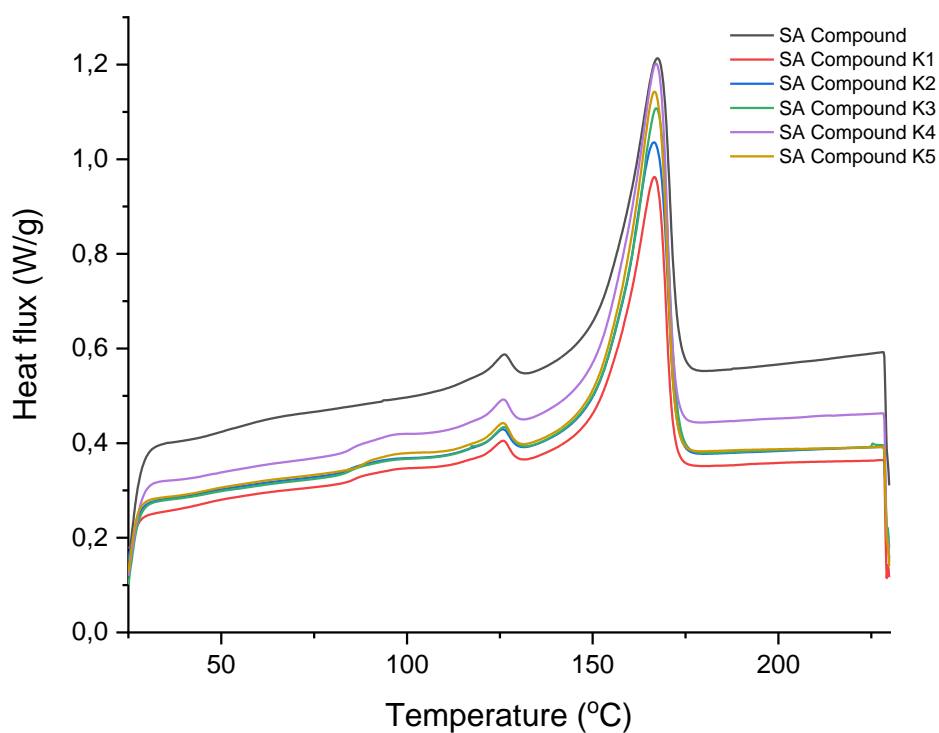
**Σχήμα 82: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



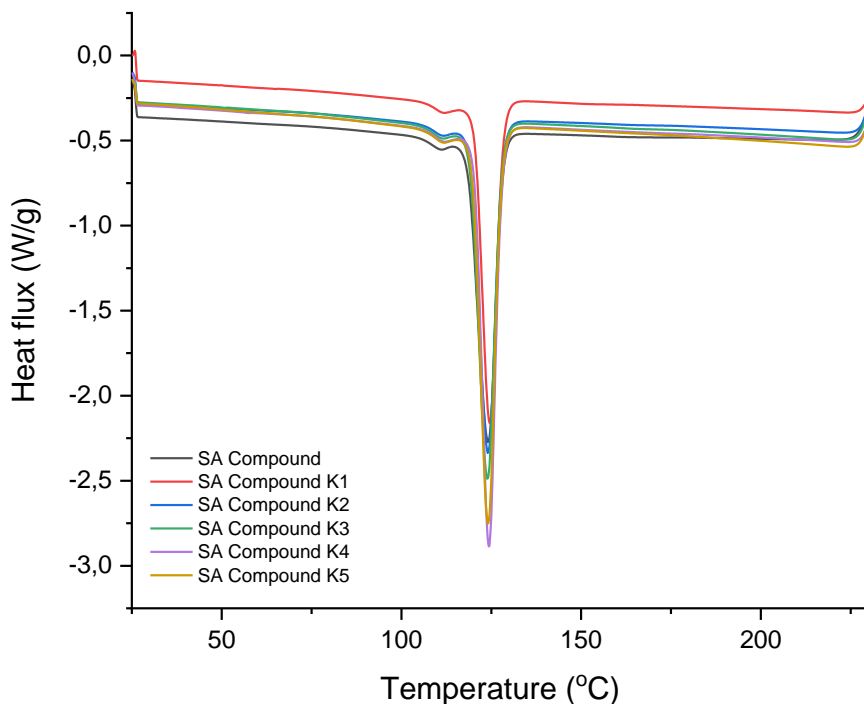
**Σχήμα 83: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



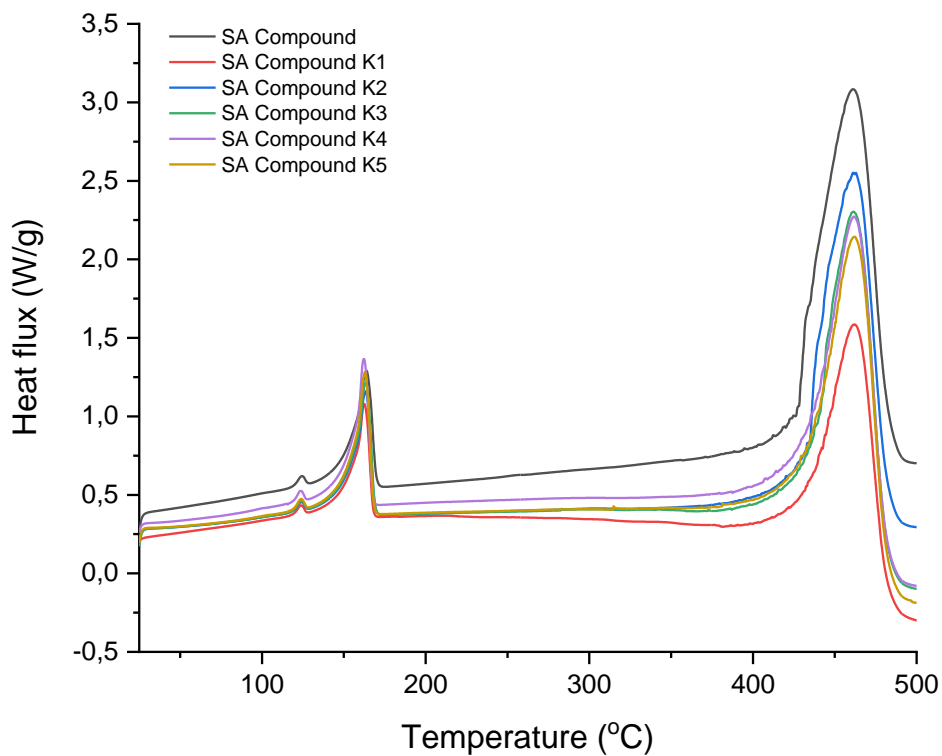
**Σχήμα 84: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



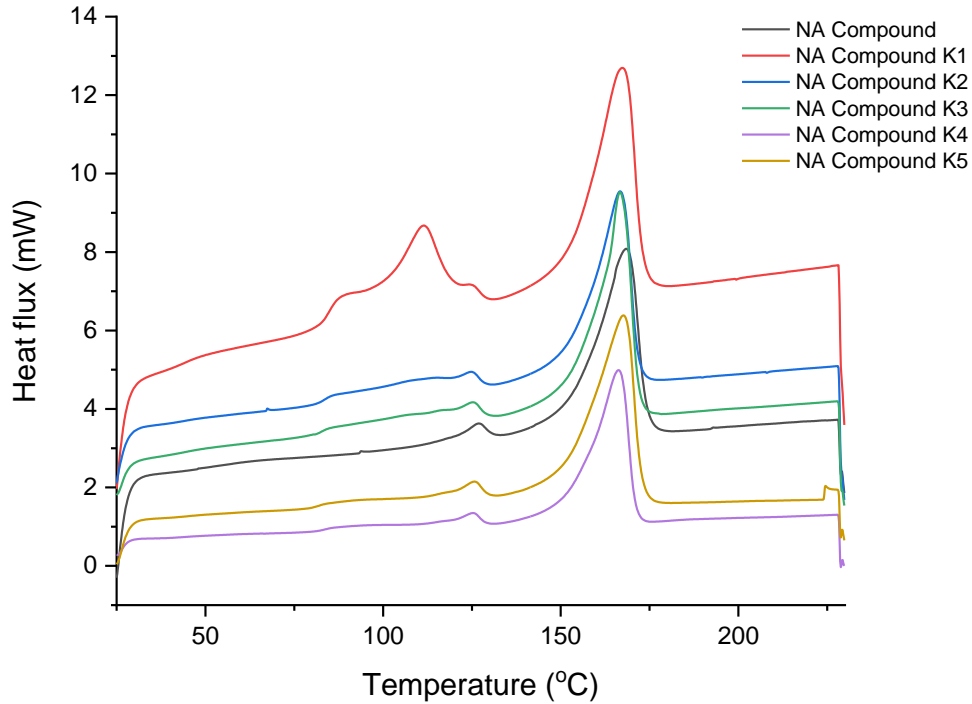
**Σχήμα 85: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



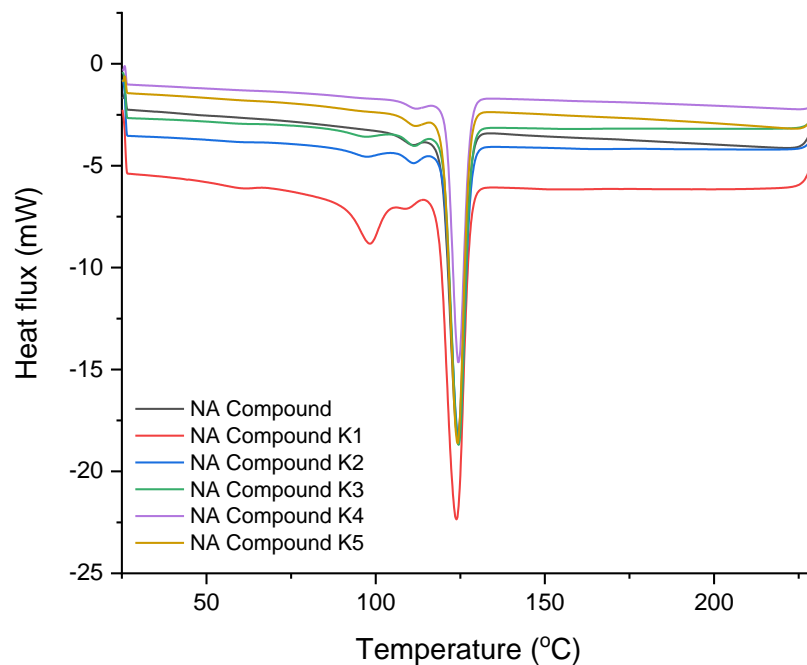
**Σχήμα 86: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



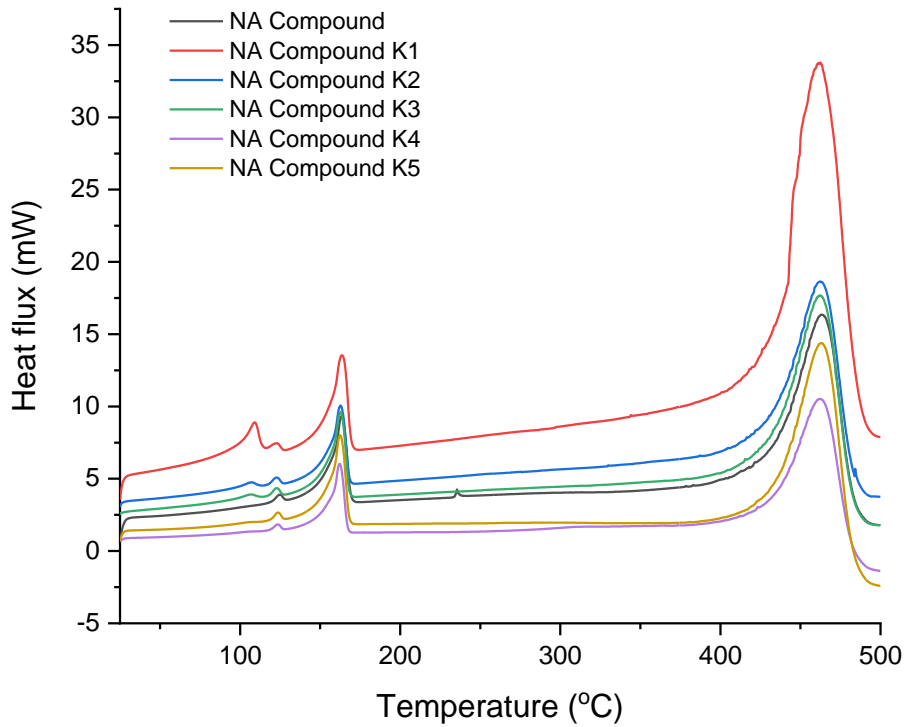
**Σχήμα 87: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με συνθετικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



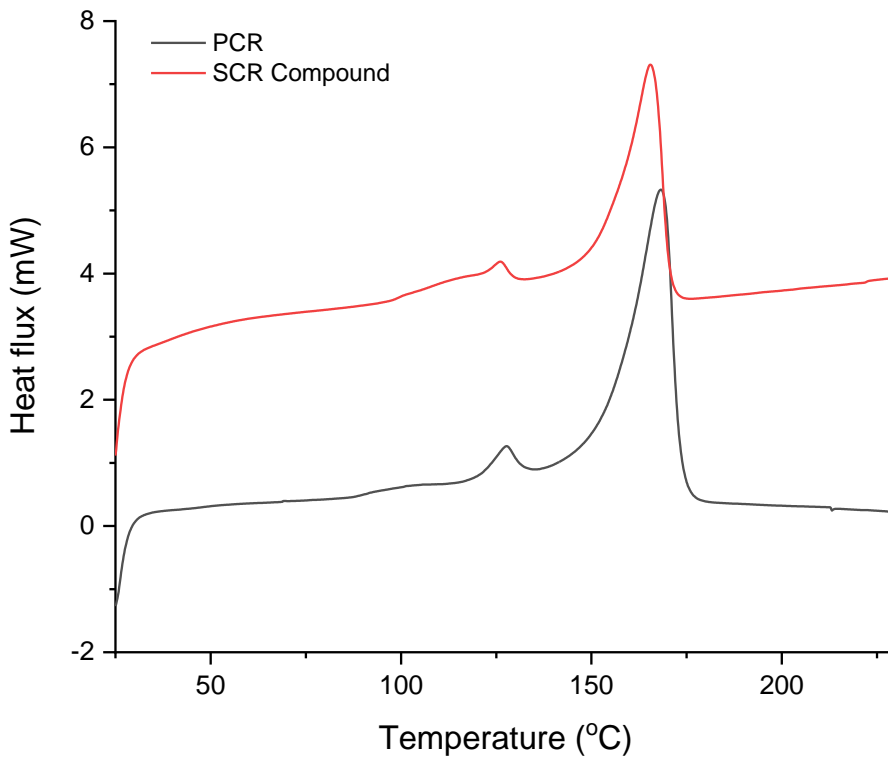
**Σχήμα 88: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



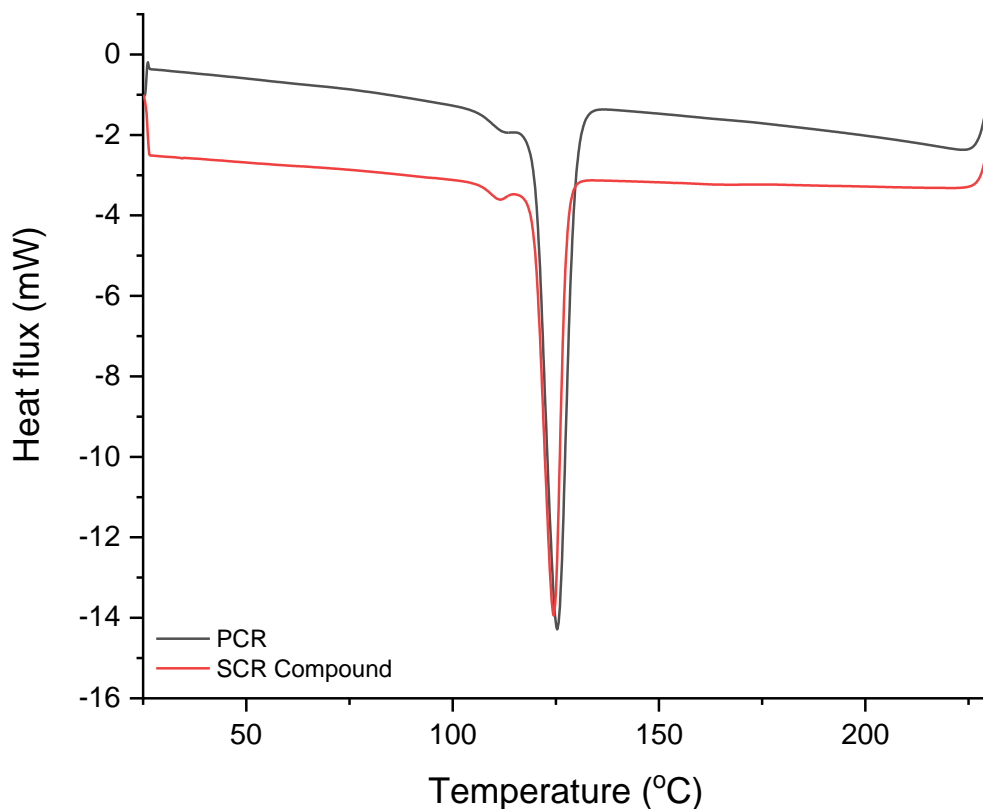
**Σχήμα 89: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



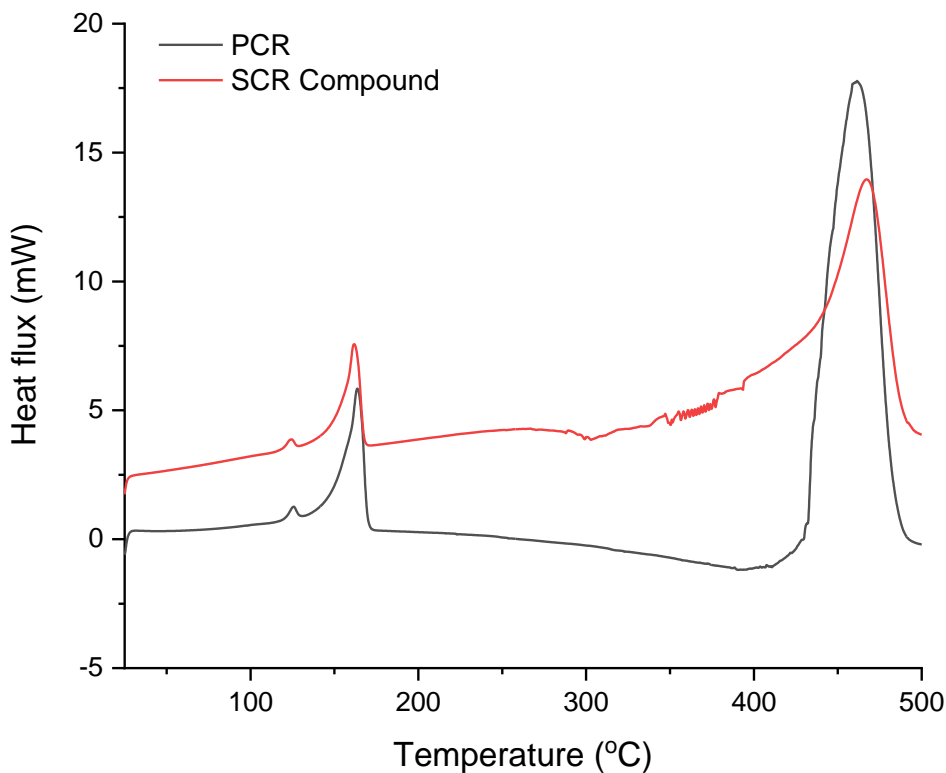
**Σχήμα 90: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με φυσικά αντιοξειδωτικά για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



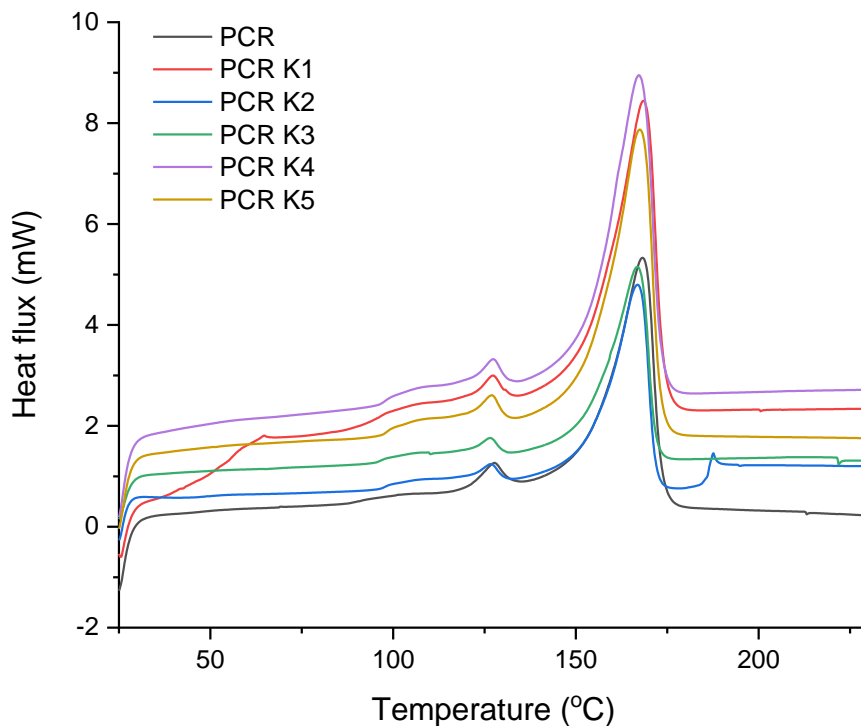
**Σχήμα 91: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR.**



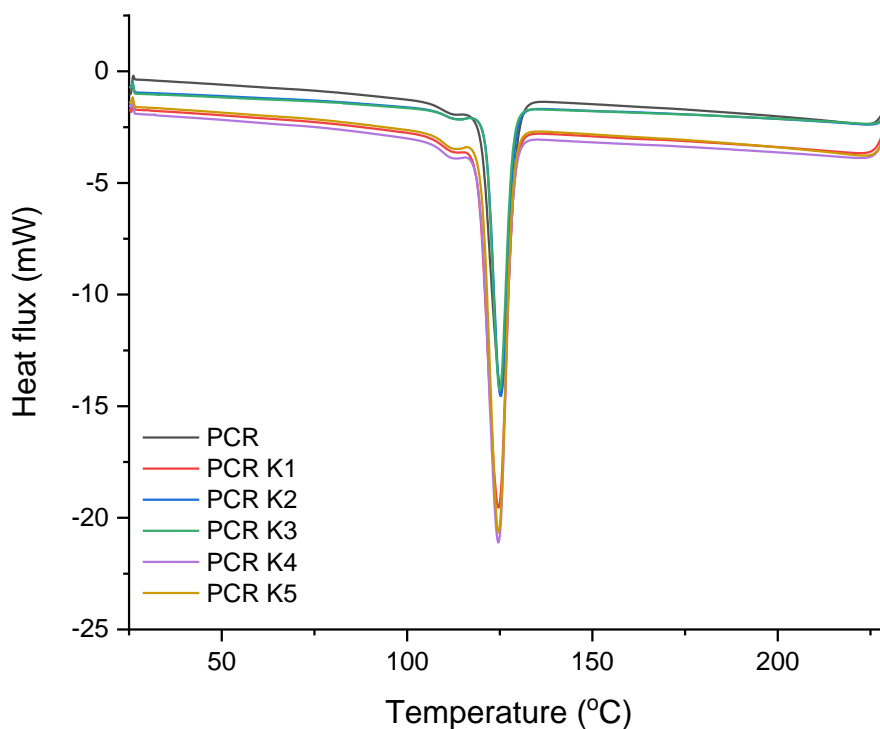
Σχήμα 92: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR.



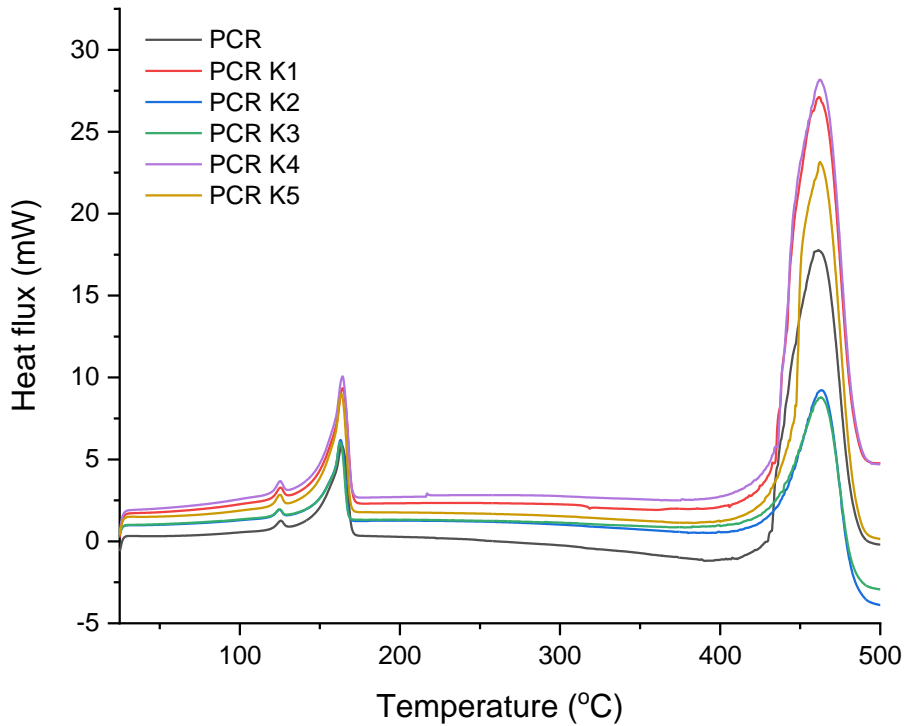
Σχήμα 93: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο και μη PCR-PP με ξηρό SCR.



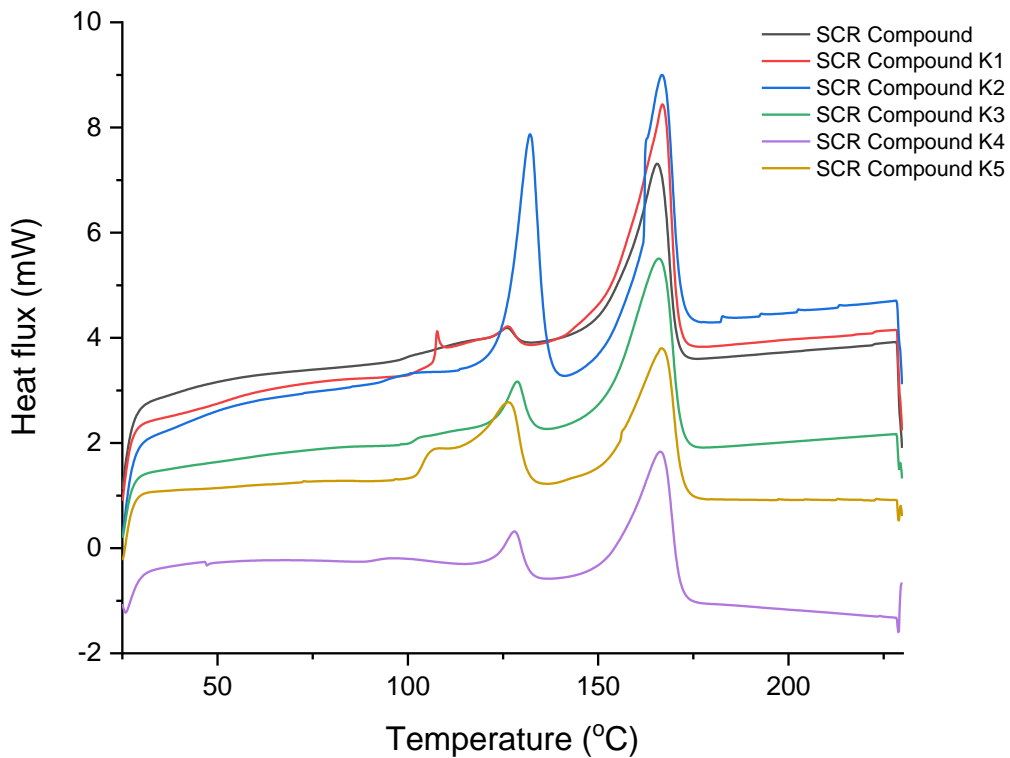
**Σχήμα 94: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 95: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

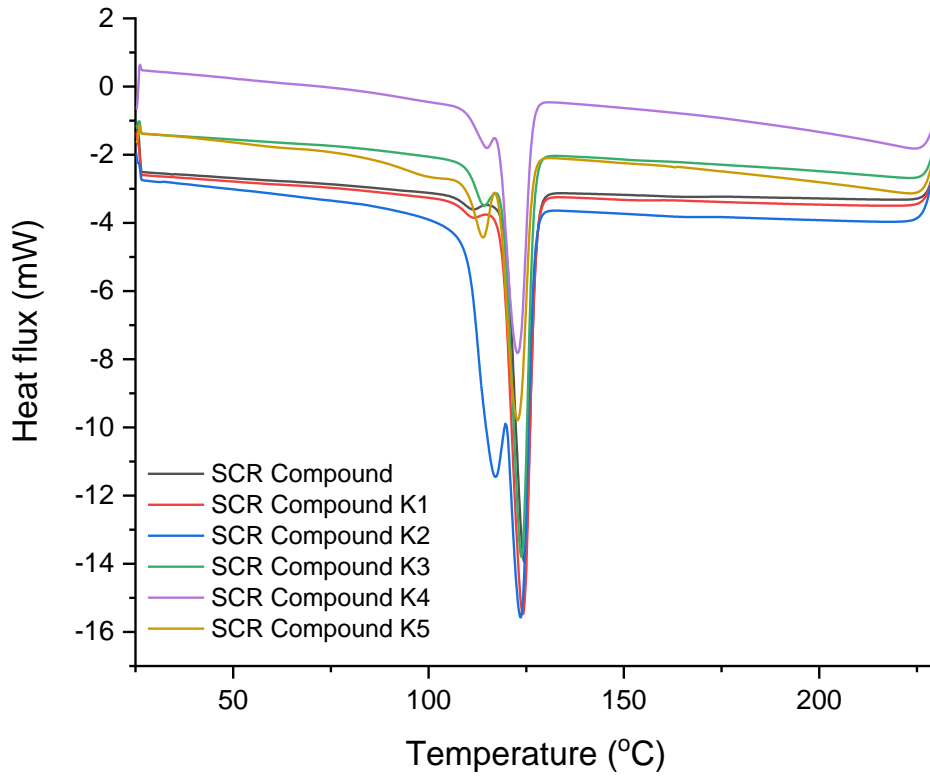


**Σχήμα 96: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για μη σταθεροποιημένο PCR-PP για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**

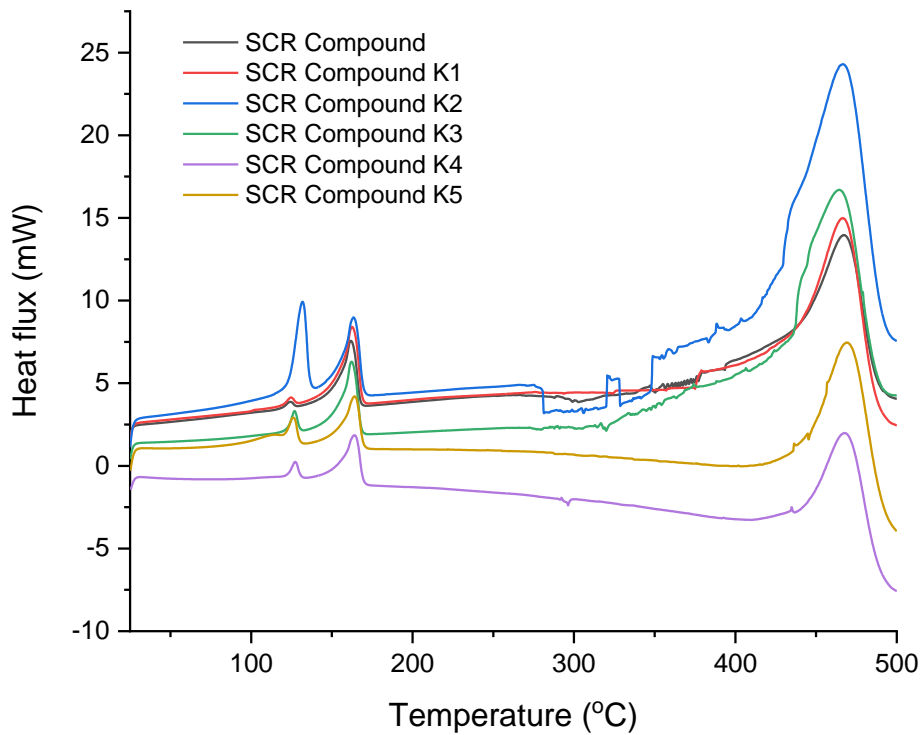


**Σχήμα 97: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**





**Σχήμα 98: Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> ψύξης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**



**Σχήμα 99: Διάγραμμα 2<sup>ης</sup> θέρμανσης για σταθεροποιημένο PCR-PP με ξηρό SCR για τους 5 κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα.**