



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΦΑΙΡΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΗΜΟΠΟΥΛΟΥ ΕΥΓΕΝΙΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΛΥΣΙΔΗΣ ΑΝΕΣΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΔΡ. ΣΥΡΑΝΙΔΟΥ ΕΥΔΟΚΙΑ

Χανιά, Ιανουάριος 2025

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Βλυσίδη Ανέστη, για τη συνεργασία μας και την υποστήριξη του κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τις συναντήσεις που οργάνωσε για όλη την ομάδα του εργαστηρίου, το διάστημα που βρισκόταν στα Χανιά. Οι συναντήσεις αυτές, μέσω των συζητήσεων και της ανταλλαγής ιδεών βοήθησαν πολύ τόσο στην πρόοδο της εργασίας μου όσο και την βελτίωση του καθένα από εμάς στην παρουσίαση της δουλειάς του.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Καλογεράκη Νικόλαο για την συνεχή καθοδήγηση του και τις πολύτιμες συμβουλές του καθώς και για τη μετάδοση των γνώσεων του σε ένα θέμα ιδιαίτερα ενδιαφέρον και σημαντικό για εμένα.

Επίσης, ευχαριστώ τον καθηγητή, κ. Χρυσικόπουλο Κωνσταντίνο μέλος της τριμελούς επιτροπής, για τον χρόνο που αφιέρωσε στην ανάγνωση και αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Συρανίδου Ευδοκία για την άψογη συνεργασία μας, την βοήθεια και την διαθεσιμότητα της σε οτιδήποτε χρειαζόμουν καθώς και για την επιμέλεια της παρούσας εργασίας.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στη Δρ. Κατερίνα Καρκανοραχάκη, για την απεριόριστη βοήθεια και την υπομονή της, τις ατελείωτες ώρες συζητήσεων και αναζήτησης λύσεων σε όποιο εμπόδιο εμφανιζόταν και για την συνεχή υποστήριξη και ενθάρρυνση της σε όλα τα στάδια της συγγραφής αυτής της εργασίας. Η παρουσία της ήταν πολύτιμη για εμένα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κοντινούς μου ανθρώπους και ιδιαίτερα την απόφοιτη πλέον συμφοιτήτριά μου, Μαίρη Βαμβακιά και την οικογένειά μου, για την ηθική τους στήριξη και τη συνεχή ενθάρρυνση που μου παρείχαν, ιδίως σε στιγμές αμφιβολίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιομηχανία του πλαστικού αποτελεί μια από τις ταχύτατα αναπτυσσόμενες βιομηχανίες του κόσμου. Όσες ευκολίες και αν έχει προσφέρει η χρήση των προϊόντων της στην καθημερινότητα, η ανεξέλεγκτη παραγωγή, διάθεση και κακοδιαχείρισή τους, εγείρει καταστροφικούς κινδύνους. Η φιλοσοφία κατασκευής των πλαστικών, βασίζεται εξ αρχής στην μέγιστη δυνατή ανθεκτικότητα και την ελαφρότητα τους, με αποτέλεσμα την αφθαρσία τους. Οι ιδιότητές τους αυτές διευκολύνουν την μεταφορά και παραμονή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον όπου και καταλήγουν. Εκεί εκτίθενται σε πολλούς παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην θραύση τους, τη δημιουργία μικροπλαστικών και νανοπλαστικών, και στη σταδιακή περαιτέρω αποδόμηση τους. Τα πλαστικά μικρότερων μεγεθών αποτελούν ακόμη μεγαλύτερη απειλή για τα οικοσυστήματα καθώς λόγω του μεγέθους τους, είναι ιδιαίτερα εύκολο να μεταφερθούν, να προσληφθούν από οργανισμούς και να εισχωρήσουν στην τροφική αλυσίδα. Ως εκ τούτου, η ερευνητική κοινότητα εστιάζει όλο και περισσότερο στις διεργασίες που επιφέρουν τη γήρανση και τους πολύπλοκους μηχανισμούς της αποδόμησης τους, σε μια έμπρακτη προσπάθεια της προηγμένης επιστήμης, να συμβάλλει στην ανάκτηση των αξιών που προάγουν τη ζωή. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγιναν προσπάθειες μελέτης των κινητικών που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια φωτο- και βιοαποδόμησης πλαστικών σφαιριδίων, καθώς αυτές συνιστούν δύο από τις κυριότερες διεργασίες, στις οποίες υπόκεινται τα πλαστικά στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ο στόχος της, εκτός από τη μελέτη των μηχανισμών, αφορούσε και στο να δημιουργηθεί ένα προτεινόμενο μοντέλο πρόβλεψης του ρυθμού αποδόμησης τους. Στο πείραμα, του οποίου τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν, μικροσφαιρίδια (pellets) πολυαιθυλαίνιου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και πολυπροπυλενίου (PP) εκτέθηκαν σε συνθήκες φυσικής γήρανσης εντός ενυδρείων και για διάρκεια έξι μηνών. Προκειμένου να μελετηθούν οι κινητικές αποδόμησης, εφαρμόστηκαν έξι σετ εξισώσεων συμπεριλαμβανομένου του νόμου του Schwarzschild, της κινητικής Monod, σιγμοειδών εξισώσεων και κινητικών πρώτης τάξης. Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, επιχειρήθηκε η προσαρμογή των δεδομένων ακτινοβολίας, της ακτίνας των σφαιριδίων και του καρβονυλικού δείκτη (carbonyl index – CI). Η συλλογιστική που ακολουθήθηκε βασίστηκε στη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος (trial and error method), τροποποιώντας και αντικαθιστώντας τις εξισώσεις ή και τις παραμέτρους σε κάθε προσπάθεια προσαρμογής, προκειμένου να πλησιαστεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ο βαθμός πολυπλοκότητας, το πλήθος των δεδομένων, οι βαθμοί ελευθερίας και οι παραδοχές, είναι οι δυνητικοί παράγοντες που επηρέασαν τις συνεχείς μας προσπάθειες. Δυστυχώς ως αποτέλεσμα, δεν επετεύχθη η ζητούμενη σύγκλιση σε καμία από τις δοκιμές. Η κατεύθυνση που ακολουθήθηκε θεωρούμε, ωστόσο, πως είναι σωστή, εφόσον εστιάζει στη μελέτη των διεργασιών φωτοαποδόμησης και βιοαποδόμησης, οι οποίες δρουν παράλληλα στο περιβάλλον και επηρεάζουν άμεσα η μια το ρυθμό της άλλης. Θεωρούμε, επιπλέον, ότι εκτός από τα χρήσιμα συμπεράσματα που εξήχθησαν, προέκυψαν και αξιόλογες προτάσεις ως προς την ευρύτερη διερεύνηση και κυρίως την αναζήτηση καταλληλότερων μεθόδων.

ABSTRACT

The plastics industry is one of the fastest-growing industries in the world. No matter how much convenience the use of its products in everyday life has brought, their uncontrolled production, disposal and mismanagement pose catastrophic risks. The manufacturing philosophy of plastics is based from the outset on their maximum durability and lightness, resulting in their indestructibility. These properties make it easier for them to be transported and remain in the marine environment where they end up. There, they are exposed to many factors that contribute to their breakage, the formation of microplastics and nanoplastics, along with their gradual further degradation. Smaller plastics pose an even greater threat to ecosystems as their size makes them particularly easy to transport, be ingested by organisms, and enter the food chain. As a result, the research community is increasingly focusing on the aging processes and the complex mechanisms of their degradation, in a practical attempt by advanced science to contribute to the recovery of life-promoting values. In this thesis, attempts were made to study the kinetics that are being followed during the photodegradation and biodegradation of plastic pellets, as these constitute two of the main processes to which plastics are subjected in aquatic ecosystems. Apart from studying the mechanisms, it aimed to create a proposed model to predict the degradation rate. In the experiment whose data were used, pellets of high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) were exposed to natural aging conditions in aquariums for six months. In order to study the degradation kinetics, six sets of equations including Schwarzschild's law, Monod kinetics, sigmoid equations, and first-order kinetics were applied. According to the above equations, an attempt was made to fit the radiation data, the radius of the pellets and the carbonyl index (CI). The reasoning followed was based on the trial-and-error method, modifying and replacing the equations and/or parameters in each fitting attempt to approach the desired result. The degree of complexity, the amount of data, the degrees of freedom and the necessary assumptions are the potential factors influencing our continuous efforts. Unfortunately, as a result, the desired convergence was not achieved in any of the tests. We believe, however, that the direction taken was right since it focuses on the study of photodegradation and biodegradation processes, which act in parallel in the environment and directly influence the rate of each other. Moreover, we believe that, apart from the useful conclusions drawn, there were also valuable suggestions for wider investigation and, above all, for the search for more appropriate methods.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ABSTRACT.....	iv
Εισαγωγή.....	1
1. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	2
1.1. Παραγωγή πλαστικών.....	2
1.2. Μακροπλαστικά.....	4
1.3. Μικροπλαστικά.....	5
1.3.1. Πρωτογενή μικροπλαστικά.....	5
1.3.2. Δευτερογενή μικροπλαστικά.....	7
1.4. Νανοπλαστικά.....	8
1.5. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE).....	9
1.6. Πολυπροπυλένιο (PP).....	9
1.7. Μηχανισμοί αποδόμησης των πλαστικών.....	10
1.7.1. Αβιοτικοί μηχανισμοί.....	11
1.7.2. Βιοτική αποδόμηση.....	15
1.8. Συνέπειες ύπαρξης μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	17
2. Μεθοδολογία.....	19
2.1. Πειραματικό μέρος.....	19
2.2. Ανάπτυξη εξισώσεων.....	20
2.2.1. Κινητική αποδόμηση λόγω φωτο-οξειδωσης ακολουθώντας το νόμο του Schwarzschild.....	20
2.2.2. Ημιτονοειδείς συναρτήσεις.....	22
2.2.3. Η κινητική του Monod σε συνδυασμό με το νόμο του Schwarzschild.....	24
2.2.4. Χρήση σιγμοειδούς συνάρτησης ως έκφραση περιγραφής της φωτοαποδόμησης.....	27
2.2.5. Διαχωρισμός των εξισώσεων περιγραφής των διεργασιών.....	30
3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	34
3.1. Αποτελέσματα γραμμικού μοντέλου στηριζόμενου στον νόμο του Schwarzschild Κινητική αποδόμηση λόγω φωτοοξειδωσης.....	37
3.2. Αποτελέσματα ημιτονοειδών συναρτήσεων.....	43
3.3. Αποτελέσματα συνδυασμού κινητικής Monod με το νόμο του Schwarzschild.....	46
3.3.1. Μεταβαλλόμενη ανάπτυξη βιομάζας.....	46
3.3.2. Θεώρηση σταθερής βιομάζας.....	48
3.4. Αποτελέσματα συνδυασμού κινητικής Monod με την παράγωγο σιγμοειδούς εξίσωσης.....	49

3.5. Αποτελέσματα διαχωρισμού των επιλεγμένων εξισώσεων	51
4. Προτάσεις	55
5. Συζήτηση	55
6. Συμπεράσματα.....	56
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	57

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Παγκόσμια παραγωγή πλαστικών για το έτος 2021 (Πηγή: Plastics Europe,2022)	2
Εικόνα 2: Ευρωπαϊκή ζήτηση σε πλαστικά για το 2021 (Πηγή: Plastics Europe,2022)	3
Εικόνα 3:Κατηγοριοποίηση πλαστικών κατά κλίμακα μεγέθους (Πηγή: https://wasserdreinull.de).....	4
Εικόνα 4: Πιθανές οδοί απόθεσης σφαιριδίων ρητίνης στον ωκεανό (Πηγή: International Pellet Watch) ..	6
Εικόνα 5: Πηγές μικροπλαστικών, οδοί απελευθέρωσης και σημεία συσσώρευσής τους (Πηγή: Manshoven et al., 2022)	7
Εικόνα 6: Νανοπλαστικά σωματίδια πολυστερενίου σε νερό θαλάσσης (Πηγή: Koelmans et al., 2015) ..	8
Εικόνα 7: Χημική δομή ενός μορίου HDPE (Πηγή: Prasad et al., 2021)	9
Εικόνα 8: Χημική Δομή ενός μορίου PP (Πηγή: Frizzo, 2020)	10
Εικόνα 9: Μηχανισμοί αποδόμησης μικροπλαστικών (πηγή: Isaac et al., 2021).....	11
Εικόνα 10: Διαδικασία φωτοοξείδωσης ενός πολυμερούς (πηγή: Lee & Li, 2021)	13
Εικόνα 11: Διαδικασία βιοαποδόμησης (Πηγή: Wang et al., 2020).....	16
Εικόνα 12: Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποδόμηση (Πηγή: Kijchavengkul & Auras, 2008)	17
Εικόνα 13: Πιθανές επιπτώσεις των μικροπλαστικών στον ανθρώπινο οργανισμό (Πηγή: Ç.Dazıroğlu et all., 2023).....	18
Πίνακας 1: Τιμές αθροιστικής ακτινοβολίας ανά ημέρα.....	35
Πίνακας 2: Δεδομένα μετρήσεων της ακτίνας κατά τη διάρκεια του πειράματος για κάθε τύπο πλαστικού	36
Πίνακας 3: Αποτελέσματα προσαρμογής του νόμου του Schwarzschild για κάθε τύπο πλαστικού που εξετάστηκε	40
Πίνακας 4: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβολήσης – Πλαστικά: virgin HDPE.....	41
Πίνακας 5: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβολήσης – Πλαστικά: weathered HDPE	42
Πίνακας 6: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβολήσης – Πλαστικά: virgin PP.....	42
Πίνακας 7: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβολήσης – Πλαστικά: weathered PP ..	43
Πίνακας 8: Αποτελέσματα προσαρμογής της εξίσωσης 6 στα δεδομένα του δείκτη CI	45
Πίνακας 9: Δεδομένα μετρήσεων μέσης διαμέτρου σφαιριδίων κατά τη διάρκεια του πειράματος.....	49
Πίνακας 10: Αποτελέσματα επίλυσης της εξίσωσης 13 με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα για κάθε τύπο πλαστικού	49
Πίνακας 11: Δεδομένα υποστρώματος S για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE	52

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Αθροιστική απορροφηθείσα ακτινοβολία σε διάστημα 6 μηνών	34
Διάγραμμα 2: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία: Παρθένα σφαιρίδια HDPE	37
Διάγραμμα 3: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE.....	38
Διάγραμμα 4: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία: Παρθένα σφαιρίδια PP	39
Διάγραμμα 5: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας των ως προς την ακτινοβολία: Γηρασμένα σφαιρίδια PP.....	40
Διάγραμμα 6: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Παρθένα σφαιρίδια HDPE	43
Διάγραμμα 7: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE.....	44
Διάγραμμα 8: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Παρθένα σφαιρίδια PP	44
Διάγραμμα 9: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Γηρασμένα σφαιρίδια PP.....	45
Διάγραμμα 10: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE	46
Διάγραμμα 11: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE	47
Διάγραμμα 12: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 (με απαλοιφή του όρου X) στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη : Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE.....	48
Διάγραμμα 13: Μεταβολή του Υποστρώματος κατά τη διάρκεια του πειράματος για κάθε τύπο πλαστικού	50
Διάγραμμα 14: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της κινητικής Monod στα δεδομένα του υποστρώματος: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE	52
Διάγραμμα 15: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής του νόμου του Schwarzschild στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE	53
Διάγραμμα 16: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της παραγώγου της σιγμοειδούς εξίσωσης στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE.....	54

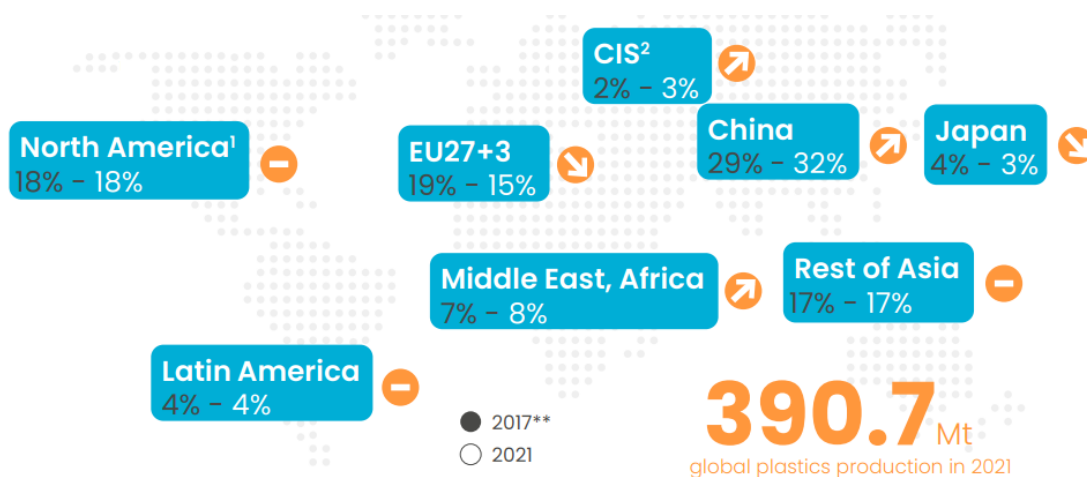
Εισαγωγή

Η κυριαρχία των πλαστικών απανταχού του πλανήτη μας, αποτελεί τεράστια απειλή τόσο για τα οικοσυστήματα όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο, γεγονός αδιαμφισβήτητο μέσω της συνεχούς πλέον καταγραφής της εκθετικά αυξανόμενης ποσότητάς τους. Η ελαστική ή και η απουσία στοχευμένων πολιτικών σχετικά με τα πλαστικά, συνεπάγεται την ανεπαρκή έως και ανύπαρκτη μεταφορά και διαχείριση αναφορικά με την απόρριψη, πόσω μάλλον, την ανακύκλωσή τους. Ως αποτέλεσμα, η παρουσία τους στο περιβάλλον, φαίνεται να ξεπερνά το έως τώρα μέγιστο υψηλό (έως και 99εκ. τόνοι αποτέθηκαν στο περιβάλλον το έτος 2015) (Zhang et al., 2021). Σύμφωνα, μάλιστα, με έρευνες προβλέπεται ότι, εάν η παραγωγή και απόθεση πλαστικών συνεχίσει με τον ίδιο ρυθμό, έως το έτος 2050 η ποσότητα τους στους ωκεανούς θα έχει ξεπεράσει αυτή των ψαριών (World Economic Forum et al., 2016). Είναι πολλοί οι συνδυαστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποδόμηση ενός πλαστικού, όπως η θερμοκρασία, η υπεριώδης ακτινοβολία, η μικροβιακή δραστηριότητα και οι λοιπές περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτή, ωστόσο, η πολυπαραγοντικότητα οδηγεί στην ανάπτυξη πολύπλοκων μηχανισμών, οι οποίοι, δρώντας παράλληλα, γίνονται ικανοί να μεταβάλλουν το ρυθμό της διεργασίας. Οι πιο εμφανείς αλλαγές κατά την αποδόμηση ενός πλαστικού, παρουσιάζονται στη μορφή και το μέγεθος του καθώς και στην ποσότητα των θραυσμάτων που δημιουργούνται. Καθώς, πολλά πλαστικά εμπεριέχουν στη δομή και τη σύνθεσή τους προσθετικά και λοιπά χημικά, είναι επόμενο η απελευθέρωση των επιπλέον αυτών ουσιών, να θέτει σε ακόμα μεγαλύτερο κίνδυνο την υγεία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Τα κρίσιμα και καθοριστικά για το παρόν και το μέλλον μας αυτά φαινόμενα, καθιστούν επείγουσα τη μελέτη και την προσπάθεια που απαιτείται για την αντιμετώπισή τους, άρα είναι αναμενόμενο η ερευνητική κοινότητα να στρέφει το άμεσο ενδιαφέρον της σε αυτά. Στόχος είναι όχι μόνο η αξιολόγηση των επιπτώσεων της πλαστικής ρύπανσης, αλλά και η εύρεση αποτελεσματικών τρόπων για τον περιορισμό της. Αν προσθέσουμε και το καθαρά επιστημονικό ενδιαφέρον ως επίσης την πρόκληση που εμπεριέχουν, είναι επόμενο στις ολοένα αυξανόμενες έρευνες, να τίθενται ως αντικείμενα άμεσης προτεραιότητας η κατανόηση και ανάλυση των κινητικών μηχανισμών που συμβαίνουν. Με αυτόν τον τρόπο, δίνεται η δυνατότητα της εκ βάθους μελέτης του τρόπου με τον οποίο εκτυλίσσονται οι εν λόγω μηχανισμοί, αλλά και η αναγνώριση των συνθηκών που μπορούν να επιταχύνουν ή και να παρεμποδίσουν την αποδόμηση ενός πλαστικού. Η συστηματική συλλογή αυτών των πληροφοριών, η ανάγκη ανάπτυξης νέων μοντέλων στοχευμένης πρόβλεψης, αλλά και εφαρμογής, ανοίγει νέες δυνατότητες όσον αφορά την επιρροή σχετικών πολιτικών, την αναζήτηση εναλλακτικών λιγότερο επιβαρυντικών για το περιβάλλον καθώς και την ενίσχυση της χρήσης βιώσιμων πρακτικών.

1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

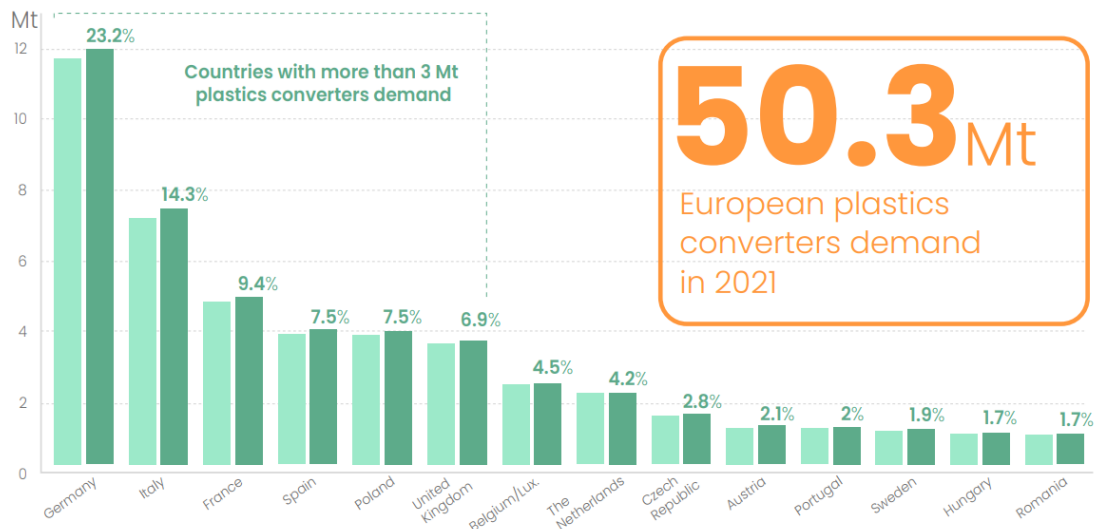
1.1. Παραγωγή πλαστικών

Η παραγωγή των σύγχρονων πλαστικών παρουσίασε ραγδαία ανάπτυξη στα πρώτα 50 έτη του 20^{ου} αιώνα, με την δημιουργία τουλάχιστον 15 νέων ειδών πολυμερών. Η ικανότητα τους να διαμορφώνονται και να χυτεύονται, συνήθως με την εφαρμογή θερμότητας και πίεσης, σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες μοναδικές ιδιότητες τους όπως την δυνατότητα χρήσης τους σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και την ανθεκτικότητά τους παρουσία χημικών και ακτινοβολίας, τα καθιστά ικανά να αξιοποιηθούν με ποικίλλες μορφές σε ένα ευρύ φάσμα δραστηριοτήτων. Έτσι, κατάφεραν πλέον να κατέχουν σημαντική θέση στη ζωή του ανθρώπου (Andrady & Neal, 2009). Τα πλεονεκτήματα τους αυτά και το χαμηλό κόστος κατασκευής τους οδήγησαν την παγκόσμια παραγωγή πλαστικών να βρεθεί το έτος 2019 στους 374.8 Mt ενώ μετά από μια σχετική ακινησία το 2020 λόγω της πανδημίας Covid-19, αυξήθηκε στο επίπεδο των 390.7 Mt το 2021 (Plastics Europe, 2022).



Εικόνα 1: Παγκόσμια παραγωγή πλαστικών για το έτος 2021 (Πηγή: Plastics Europe, 2022)

Τα πολυμερή που έχουν ως βάση τα πετροχημικά αντιστοιχούν στο 90.2% της παραγωγής αυτής ενώ τα ανακυκλωμένα-μετά τον καταναλωτή πλαστικά (Post-Consumer Recycled Plastics, PCR) και τα βιοπλαστικά αποτελούν το 8.3% και 1.5% του συνόλου αντίστοιχα. Η χώρα με το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής πλαστικών είναι η Κίνα η οποία για το 2021 έφτασε σχεδόν το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από τη NAFTA και την υπόλοιπη Ασία. Η Ευρώπη βρέθηκε στην 4^η θέση με παραγωγή 57.2 Mt πλαστικού εκ των οποίων η συντριπτική πλειοψηφία (87.6%) αποτελείται από μη ανανεώσιμα πολυμερή με βάση τα πετροχημικά. Η ζήτηση για πλαστικά στην Ευρώπη για το 2021 ήταν 50.3 Mt με 6 χώρες (Γερμανία, Ιταλία, Γαλλία, Ισπανία, Πολωνία και Ηνωμένο Βασίλειο) να έχουν κυρίαρχο ρόλο καθώς η ζήτηση σε πλαστικά ήταν πάνω από 3 tn για την καθεμία, καλύπτοντας έτσι σχεδόν το 70% της συνολικής ζήτησης (Plastics Europe, 2022).

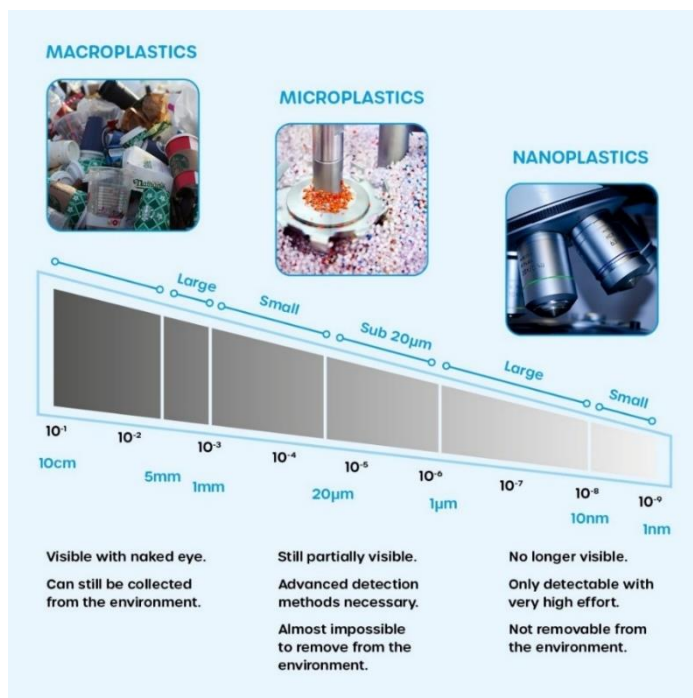


Εικόνα 2: Ευρωπαϊκή ζήτηση σε πλαστικά για το 2021 (Πηγή: Plastics Europe, 2022)

Η μεγαλύτερη αγορά για τα πλαστικά είναι οι συσκευασίες, ένας τομέας που επιτάχυνε την ανάπτυξη του με την σταδιακή παγκόσμια μεταστροφή από επαναχρησιμοποιούμενα σε δοχεία μίας χρήσης. Ως αποτέλεσμα αυτού, σε χώρες με μέσο και υψηλό εισόδημα, το ποσοστό πλαστικών στα αστικά στερεά απόβλητα αυξήθηκε από κάτω του 1% σε μάζα το 1960, σε πάνω από 10% το 2015 (Geyer et al., 2017). Σύμφωνα με την πρώτη Παγκόσμια Έκθεση για τα Πλαστικά (Global Plastics Outlook) από τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ), σχεδόν τα 2/3 τον πλαστικών αποβλήτων προέρχονται από προϊόντα με σχετικά μικρό χρόνο ζωής όπως συσκευασίες, καταναλωτικά προϊόντα και υφάσματα. Καθώς η συνεχής αύξηση των πληθυσμών και εισοδημάτων έχουν ως αποτέλεσμα την τρομακτική αύξηση των ποσοτήτων πλαστικού που χρησιμοποιείται και απορρίπτεται, οι πολιτικές που επιβάλλονται για τον περιορισμό της διαφυγής τους προς το περιβάλλον αποτυγχάνουν. Από το σύνολο των πλαστικών αποβλήτων το ποσοστό που ανακυκλώνεται είναι μόλις 9% (το 15% συλλέγεται για ανακύκλωση αλλά το 40% αυτού απορρίπτεται ως υπολείμματα). Κατά την απόρριψη, το μέγεθος και το σχήμα, ο τύπος του πολυμερούς καθώς και οι προσμίξεις που μπορεί να περιέχει επηρεάζουν σημαντικά την ευκολία ανακύκλωσης και την πιθανή κινητικότητα ενός πλαστικού όταν αυτό καταλήξει στο περιβάλλον ("Global Plastics Outlook," 2022). Χάρη όμως στην ελαφρότητα και την ανθεκτικότητα που χαρακτηρίζει τα περισσότερα πλαστικά, μεταφέρονται συνήθως εύκολα μέσω του ανέμου και των ποταμών και οδηγούνται εν τέλει προς τις ακτές αποτελώντας έτσι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο των θαλάσσιων απορριμμάτων (Asuquo Isangedighi et al., 2018).

1.2. Μακροπλαστικά

Το φαινόμενο της ρύπανσης από μακροπλαστικά ξεκίνησε ήδη να καταγράφεται από τις αρχές του 1990 και τα μακροπλαστικά απορρίμματα έχουν αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών (Napper & Thompson, 2020). Πρόκειται για ένα παγκόσμιο πρόβλημα ύψιστης σημασίας και θεωρείται μία από τις σοβαρότερες μορφές ρύπανσης σε ακτογραμμές, ωκεανούς και υδάτινα σώματα (Li et al., 2016a). Ως μακροπλαστικά ορίζονται κοινώς πλαστικά αντικείμενα με διάμετρο μεγαλύτερη ή ίση με 5mm όταν αυτά απελευθερωθούν στο περιβάλλον (Lechthaler et al., 2020). Δέκα χρόνια αργότερα, η παρουσία των πλαστικών στα θαλάσσια απορρίμματα ήταν τόσο έντονη που σύμφωνα με εκτενείς έρευνες το ποσοστό τους κυμαινόταν μεταξύ 60 έως 80% του συνόλου των απορριμμάτων (Derraik, 2002). Η έκθεση που δημοσιεύτηκε από το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών (UNEP) το 2021, μαρτυρά πως το ποσοστό αυτό έχει πλέον ξεπεράσει το 85% ενώ προειδοποιεί ότι έως το 2040, οι ποσότητες του πλαστικού που καταλήγει σε θαλάσσιες περιοχές θα φτάσουν σχεδόν στο τριπλάσιο, προσθέτοντας 23-37 εκατομμύρια τόνους πλαστικών απορριμμάτων στους ωκεανούς ετησίως (United Nations Environment Programme, 2021). Στα υδάτινα οικοσυστήματα το μεγαλύτερο ποσοστό των μακροπλαστικών εισάγονται μέσω ποταμών και ακτογραμμών, και πιο συγκεκριμένα, έχει αποτιμηθεί ότι πάνω από 1000 ποταμοί είναι υπεύθυνοι για το 80% των παγκόσμιων εκπομπών πλαστικού στους ωκεανούς ενώ το υπόλοιπο 20% προέρχεται από δίκτυα και σχοινιά των στόλων ψαρέματος (Meijer et al., 2021). Η απόθεση τους στους ωκεανούς, προερχόμενη σε μεγάλο βαθμό από την ανεπαρκή συλλογή και διαχείριση απορριμμάτων, θέτει σε μεγάλο κίνδυνο την υδρόβια ζωή και τα οικοσυστήματα. Αποτελεί αιτία καταστροφής των βιοτόπων πολλών οργανισμών οι οποίοι συχνά είτε παγιδεύονται μέσα σε αυτά είτε καταναλώνουν τα πλαστικά έχοντας την εντύπωση πως είναι τροφή (Schnurr et al., 2018). Έχει εκτιμηθεί ότι σχεδόν 700 θαλάσσια είδη και πάνω από 50 είδη του γλυκού νερού έχουν βρεθεί παγιδευμένα ή με ίχνη πλαστικών στον οργανισμό τους μέσω κατάποσης (Lau et al., 2020).



Εικόνα 3: Κατηγοριοποίηση πλαστικών κατά κλίμακα μεγέθους (Πηγή: <https://wasserdreinull.de>)

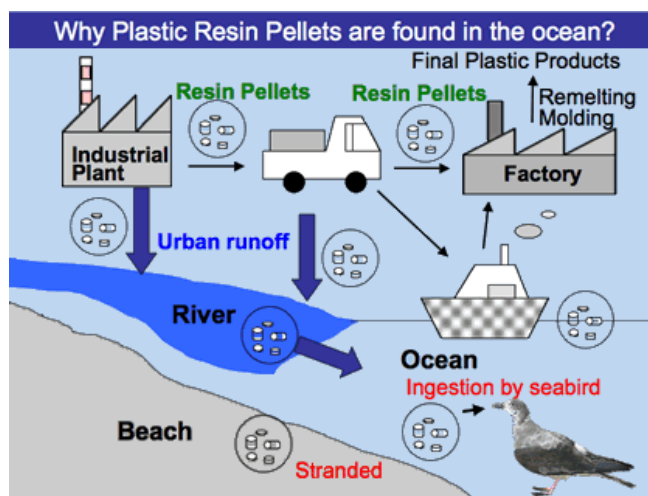
1.3. Μικροπλαστικά

Η έννοια των μικροπλαστικών εμφανίζεται στη διεθνή βιβλιογραφία ήδη από τις αρχές του 2000 σε έρευνες για την κατανομή των πλαστικών θραυσμάτων στις θάλασσες από τους Thompson et al., 2004. Ο όρος εκείνη την εποχή δεν χρησιμοποιήθηκε με επίσημα όρια για το εύρος μεγέθους αλλά αναφερόταν σε υλικό που δεν είναι ορατό με γυμνό μάτι και για την μέτρηση του είναι απαραίτητη η χρήση μικροσκοπίου. Έκτοτε χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή σωματιδίων πλαστικού σε επίπεδο χιλιοστών με τους περισσότερους ερευνητές να ορίζουν ως άνω όριο μεγέθους τα 5mm, ακολουθώντας τη γραμμή που όρισε το διεθνές ερευνητικό σεμινάριο σχετικά με την παρουσία και τις επιπτώσεις των μικροπλαστικών θραυσμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον που διεξήχθη το 2008 (Arthur et al., 2009). Το μέγεθος αυτό τέθηκε ως όριο έτσι ώστε να υπάρχει διαχωρισμός από μεγαλύτερα πλαστικά αντικείμενα που αποτελούν απειλή με τρόπους όπως η παγίδευση σε αυτά και περιλαμβάνει ένα εύρος σωματιδίων που μπορούν να καταναλωθούν άμεσα από ζώντες οργανισμούς (GESAMP, 2015). Ανάλογα με την προέλευση τους, τα μικροπλαστικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή:

1.3.1. Πρωτογενή μικροπλαστικά

Τα πρωτογενή μικροπλαστικά είναι πλαστικά τα οποία κατασκευάζονται εξ αρχής στην κλίμακα των μικρόμετρων είτε για βιομηχανική χρήση, για παράδειγμα ακρυλικές ή πολυεστερικές χάντρες σε λειαντικά για αμμοβολή (Von Moos et al., 2012), με τη μορφή σφαιριδίων ρητίνης που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την κατασκευή πλαστικών προϊόντων ή πλαστικές σκόνες για χύτευση (GESAMP, 2015) είτε στην φαρμακευτική βιομηχανία (de Sá et al., 2018a) και για προσωπική χρήση σε καλλυντικά προϊόντα, συχνότερα ως απολεπιστικά, σε κρέμες και καθαριστικά με τη μορφή σφαιριδίων πολυαιθυλενίου (Horton et al., 2017a). Τα μικροπλαστικά αυτά μπορούν να καταλήξουν στο περιβάλλον έμμεσα, όπως για παράδειγμα μέσω επιφανειακών απορροών (de Sá et al., 2018a) αλλά και κυρίως λόγω διαρροών κατά τη διαδικασία παραγωγής και μεταφοράς τους, καθώς και κατά τη χρήση τους (Andrady, 2017). Μέσω των βιομηχανικών και οικιακών λυμάτων στη συνέχεια οδηγούνται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί από έρευνες ως πιθανές οδοί μικροπλαστικών στο περιβάλλον (Cole et al., 2011; Magnusson & Norén, 2014; Talvitie et al., 2015; Ziajahromi et al., 2016) τόσο για τα πρωτογενή όσο και για τα δευτερογενή μικροπλαστικά. Ανάλογα με τις εκάστοτε διεργασίες που εφαρμόζει κάθε εγκατάσταση, μπορεί να απομακρυνθεί έως και το 99% των μικροπλαστικών. Ωστόσο, λόγω του μεγέθους της ποσότητας των σωματιδίων που εισέρχονται στο σύστημα, είναι πιθανό ένας μεγάλος αριθμός να ξεφύγει από τα συστήματα φίλτρανσης και να καταλήξει στις εκροές των εγκαταστάσεων και στη συνέχεια σε θαλάσσια περιβάλλοντα (Horton et al., 2017b). Ακόμα, τα μικροπλαστικά που απομακρύνονται κατά την επεξεργασία των λυμάτων μπορούν να κατακρατηθούν στην ιλύ η οποία μετά την επεξεργασία της συχνά χρησιμοποιείται σε γεωργικές εφαρμογές καθιστώντας την ικανή οδό μεταφοράς τους στο χερσαίο περιβάλλον (Iyare et al., 2020).

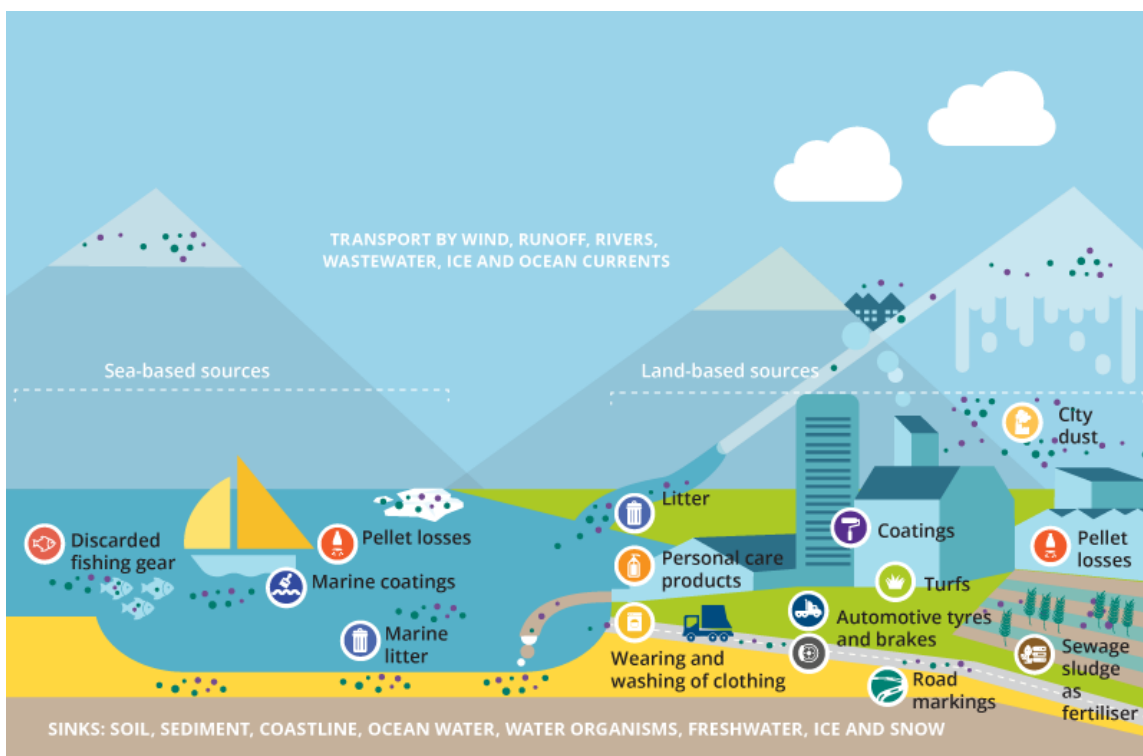
Μια ακόμη σημαντική πηγή μικροπλαστικών είναι τα συνθετικά υφάσματα από τα οποία διαφεύγουν ίνες κατά το πλύσιμο. Τα μικροπλαστικά αυτά, αν και θα μπορούσαν να θεωρηθούν δευτερογενή, αναφέρονται συχνότερα στη βιβλιογραφία ως πρωτογενή (Acharya et al., 2021; Belzagui et al., 2020; Hashmi et al., 2022) καθώς απελευθερώνονται στο περιβάλλον μετά την επεξεργασία λυμάτων, μέσω των εκρών και της ιλύος αυτών, και επομένως η πορεία τους συμβαδίζει περισσότερο με αυτή των πρωτογενών μικροπλαστικών (de Sá et al., 2018b). Τα μικροπλαστικά αυτά έχουν συνήθως ινώδες σχήμα και αναφέρονται στη βιβλιογραφία με την ονομασία μικροΐνες (Henry et al., 2019; Roos et al., 2017). Μικροπλαστικά με διαφορετικά σχήματα μπορούν επίσης να προέλθουν από υφάσματα διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ρούχων και φθείρονται κατά τη χρήση τους όπως στάμπες, επιστρώσεις ή κουμπιά. Ένα μεγάλο ποσοστό ερευνών σχετικά με την απελευθέρωση μικροΐνων έχει επικεντρωθεί στην απελευθέρωση τους κατά το πλύσιμο συνθετικών υφασμάτων καθιστώντας τα λύματα ως κύρια οδό απόθεσης τους στο περιβάλλον. Ωστόσο μικροΐνες απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή, φθορά και διάθεση κατά το πέρας του κύκλου ζωής των υφασμάτων και σκορπίζονται στο νερό, τον αέρα και το έδαφος. Η ποσότητα των μικροπλαστικών αυτών που αποτίθενται ετήσια στους ωκεανούς, τοποθετείται σύμφωνα με έρευνες μεταξύ 0.2 και 0.5 εκατομμύρια τόνους ανά έτος (Manshoven et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, έχει υπολογιστεί από το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών το 2018, ότι 0,5 Mt μικροΐνων αποτίθενται ετησίως στα λύματα (προ επεξεργασίας), από τα οποία 0.26 Mt διαρρέουν στο περιβάλλον, ποσότητα που αντιστοιχεί σε ποσοστό 3.2% των συνολικών απωλειών μικροπλαστικών στο περιβάλλον (UNEP, 2018) . Πιο πρόσφατες έρευνες εκτίμησαν την ποσότητα αυτή στους 0.28 εκατομμύρια τόνους ετησίως (Belzagui et al., 2020) .



Εικόνα 4: Πιθανές οδοί απόθεσης σφαιριδίων ρητίνης στον ωκεανό (Πηγή: International Pellet Watch)

1.3.2. Δευτερογενή μικροπλαστικά

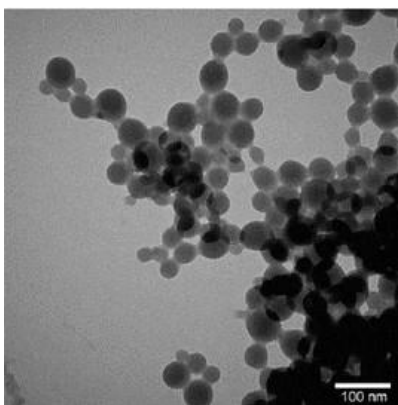
Τα δευτερογενή μικροπλαστικά προκύπτουν από τον θρυμματισμό και κατακερματισμό πλαστικών αντικειμένων μεγαλύτερου μεγέθους, κατά την χρήση τους ή μέσω μηχανισμών αποδόμησης που επιδρούν σε αυτά, όταν τα ίδια ή απορρίμματα αυτών καταλήξουν στο περιβάλλον (Andrady, 2017). Παρόλο που η σύσταση των πλαστικών είναι τέτοια ώστε να διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα και να έχουν διευρυμένη αντοχή, ένας μεγάλος αριθμός ερευνών αποδεικνύει ότι μέσω ενός συνδυασμού φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών που αποδυναμώνουν τη δομική ακεραιότητά τους, προκαλείται θρυμματισμός των πλαστικών αντικειμένων (Li et al., 2016b). Δεδομένης της δυσκολίας εντοπισμού της προέλευσης των μικροπλαστικών αυτών, η ακριβής εκτίμηση και καταγραφή της ποσότητας των μακροπλαστικών που μετατρέπονται σε αυτά είναι πολύπλοκη με αποτέλεσμα οι περισσότερες έρευνες να επικεντρώνονται στα πρωτογενή μικροπλαστικά (Boucher & Friot, 2017). Σύμφωνα με την έκθεση των Ηνωμένων Εθνών για το 2018, η ποσότητα μικροπλαστικών που δημιουργούνται μόνο από την φθορά επικαλύψεων που χρησιμοποιούνται στο ναυτιλιακό τομέα και καταλήγει απευθείας σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι 0.05 Mt (UNEP, 2018) .



Εικόνα 5: Πηγές μικροπλαστικών, οδοί απελευθέρωσης και σημεία συσσώρευσής τους (Πηγή: Manshoven et al., 2022)

1.4. Νανοπλαστικά

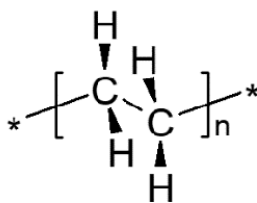
Παρόλο που δεν έχει υπάρξει ακόμη συμφωνία για τον ακριβή ορισμό του όρου νανοπλαστικά, στις περισσότερες έρευνες αναφέρονται ως σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 1μm που δημιουργούνται από την αποδόμηση μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων και παρουσιάζουν κολλοειδή συμπεριφορά (El Hadri et al., 2020; Gigault et al., 2018). Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν πως τα νανοπλαστικά προκύπτουν είτε λόγω της αποδόμησης μεγαλύτερων πλαστικών, είτε από την εξ αρχής κατασκευή τους σε αυτό το μέγεθος για την προσθήκη τους σε ποίκιλλα προϊόντα (Ferreira et al., 2019; Koelmans et al., 2015). Άλλοι όμως εξηγούν πως τα νανοπλαστικά θα πρέπει να θεωρούνται διακριτά από τα υπόλοιπα κατασκευασμένα νανοϋλικά λόγω της μεγάλης ετερογένειας που παρουσιάζουν τα σωματίδια τους και της δυνατότητας τους για ταχύ περαιτέρω κατακερματισμό (Gigault et al., 2021). Αρκετές τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για τον διαχωρισμό των νανοπλαστικών και τον καθορισμό του μεγέθους τους, ωστόσο οι μέθοδοι χαρακτηρισμού είναι περιορισμένες και στις περισσότερες περιπτώσεις καθίσταται αδύνατο να εφαρμοστούν για σωματίδια στο εύρος μεγέθους των νανοπλαστικών (Paul et al., 2020). Είναι λοιπόν κοινά αποδεκτό πως μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό της χημικής φύσης σωματιδίων τέτοιου μεγέθους δεν έχουν ακόμα εφευρεθεί (Gillibert et al., 2019). Λόγω της δυσκολίας εντοπισμού και ποσοτικοποίησης τους, δεν έχουν ακόμη μετρηθεί σημαντικές ποσότητες νανοπλαστικών στο περιβάλλον, ωστόσο υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία ότι είναι πιο εκτενώς διαδεδομένα και πιθανώς πιο επιβλαβή από πλαστικά μεγαλύτερου μεγέθους (Mitrano et al., 2021). Η ανησυχία αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων αυτών διαφέρουν από τα μικρο- και μακρο- πλαστικά και η βιολογική αντιδραστικότητά τους είναι αυξημένη (Ferreira et al., 2019). Το μέγεθος τους και οι κολλοειδείς ιδιότητες τους διευκολύνουν την *διαπέραση* βιολογικών φραγμάτων, την διείσδυση στους ιστούς και την συσσώρευση τους στα όργανα επηρεάζοντας έτσι την συμπεριφορά και τον μεταβολισμό του οργανισμού (Mattsson et al., 2017). Ακόμη, η μεγάλη επιφάνειά τους, έρχεται σε επαφή με φυσικά κολλοειδή είτε προσροφά άλλους ρυπαντές, όπως οργανικούς ρύπους και ιχνοστοιχεία (El Hadri et al., 2020).



Εικόνα 6: Νανοπλαστικά σωματίδια πολυστειρενίου σε νερό θαλάσσης (Πηγή: Koelmans et al., 2015)

1.5. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα χημικά απλό, ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Οι κρυσταλλικές του περιοχές προσδίδουν δομική ακεραιότητα στο πολυμερές ενώ ταυτόχρονα στις άμορφες αποδίδονται οι ελαστικές του ιδιότητες (Cheng, 2008). Η δομή του αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες αιθυλενίου ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) οι οποίες μπορούν να πολυμεριστούν με τη χρήση εκκινητών και καταλυτών, η επιλογή των οποίων βασίζεται στο είδος πολυαιθυλενίου που πρόκειται να κατασκευαστεί (Malpass, 2010). Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) ως ένα από τα πιο διαδεδομένα πλαστικά, χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως για παράδειγμα συσκευασίες, μπουκάλια, εξαρτήματα αυτοκινήτων, σωλήνες νερού ή και με μορφή φιλμ σε σακούλες (Cheng, 2008). Ο συνδυασμός ορισμένων χαρακτηριστικών του, όπως η χαμηλή απορρόφηση νερού, η υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature, T_g), η σκληρότητα του και η αντίσταση του σε χημικά και την υπεριώδη ακτινοβολία, το καθιστά ιδιαίτερα δημοφιλές στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων και χημικών προϊόντων (Olam & Olam, 2023). Η μορφή του είναι γραμμική με χαμηλό ποσοστό διακλαδώσεων και κατά συνέπεια έχει υψηλότερη πυκνότητα και βαθμό κρυσταλλικότητας από τους υπόλοιπους τύπους πολυαιθυλενίου (Fairbrother et al., 2019). Η πυκνότητα του ορίζεται συνήθως μεταξύ $0.941\text{--}0.967\text{ kgm}^{-3}$. Ακόμη, λόγω της απουσίας πολλών διακλαδώσεων στην αλυσίδα του παρουσιάζει ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις και αντοχή σε εφελκυσμό (Sadiku, 2009). Χάρη στην υψηλή υδροφοβικότητα και χημική του αδράνεια, έχει την δυνατότητα να αντιστέκεται σε επιθέσεις ενζύμων και οξέων που παράγονται από μικροοργανισμούς και έτσι χαρακτηρίζεται ως ανθεκτικό (Gupta et al., 2023). Επιπλέον, λόγω των ιδιοτήτων αυτών και της απουσίας υδρολύσιμων λειτουργικών ομάδων στη ραχοκοκαλιά του, η δημιουργία βιοφίλμ στην επιφάνεια του από μικροοργανισμούς που αποδυναμώνουν τα πολυμερή και κατ' επέκταση η δυνατότητα του για βιοαποδόμηση, είναι περιορισμένη (Ghatge et al., 2020).

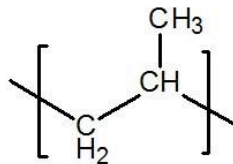


Εικόνα 7: Χημική δομή ενός μορίου HDPE (Πηγή: Prasad et al., 2021)

1.6. Πολυπροπυλένιο (PP)

Το 1957 ο χημικός G.Natta κατάφερε να δημιουργήσει για πρώτη φορά κρυσταλλικό ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (PP) με τη βοήθεια ενός καταλύτη Ziegler (Morris, 2005). Η αλυσίδα του μακρομορίου αυτού, αποτελείται από μόρια του μονομερούς προπυλενίου (C_3H_6) τα οποία

πολυμερίζονται με τη χρήση των απαραίτητων καταλυτών. Οι καταλύτες Ziegler-Natta είναι οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες για τη δημιουργία βιομηχανικού προπυλενίου. Ως πολυολεφίνη, μοιράζεται πολλές κοινές ιδιότητες με το πολυαιθυλένιο όπως η ημι-κρυσταλλικότητα του, το χαμηλό του κόστος, η σκληρότητα και η χημική του αντοχή (Malpass & Band, 2012). Ωστόσο, τα δύο αυτά θερμοπλαστικά παρουσιάζουν ορισμένες διαφορές. Το PP έχει μικρότερη πυκνότητα (0,895-0,92 g/cm³), είναι πιο σκληρό και άκαμπτο, έχει μεγαλύτερη αντοχή σε ρηγμάτωση λόγω περιβαλλοντικής καταπόνησης και είναι πιο ευάλωτο σε οξείδωση από το PE (Koerner et al., 2007). Το PP είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών όπως οικιακά προϊόντα, συσκευασίες, υφάσματα, σήμανση όπως επίσης και στην αυτοκινητοβιομηχανία (Rani et al., 2023). Η ισχυρή μηχανική του απόδοση, η ευκολία στην επεξεργασία του και η ικανότητα του να αντέχει σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας είναι βασικά κριτήρια για την επιλογή του καταλήγοντας έτσι να αποτελεί πάνω από το 40% των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στα εξαρτήματα αυτοκινήτων (Agarwal et al., 2020). Ακόμη, παρατηρείται σταθερή αύξηση στη χρήση του σε ιατρικά προϊόντα χάρη σε ιδιότητες του όπως υψηλή διαφάνεια, σκληρότητα και ισχυρή αντοχή σε διαδικασίες αποστείρωσης (Sacco et al., 2020). Παρουσιάζει ισχυρή χημική αντίσταση στους περισσότερους διαλύτες, απολυμαντικά, λιπίδια και πολικά υγρά καθώς και στα περισσότερα υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, είναι πιο ευάλωτο από το πολυαιθυλένιο σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα και ισχυρά οξέα καθώς το αποδυναμώνουν σε θερμοκρασία δωματίου (Rogers, 2012; Sastri, 2022). Όπως και σε όλα τα πολυμερή προκειμένου να ενισχυθούν οι ιδιότητες του πολυπροπυλενίου και να αυξηθεί ο χρόνος ζωής του γίνεται συχνά η ενίσχυση του με πρόσθετα. Αυτά μπορεί να είναι είτε οργανικές ενώσεις, όπως λιπαρά οξέα και τα άλατά τους, κετόνες, οργανικά υπεροξείδια, πλαστικοποιητές και επιφανειοδραστικές ουσίες (Chodák & Novak, 1999), είτε ανόργανα πληρωτικά όπως για παράδειγμα οξείδια του μαγνησίου και του αντιμονίου, υδροξείδιο του αργιλίου, ανθρακικό ασβέστιο κ.α. (Moritomi S et al., 2010). Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται τόσο για την προστασία του πολυμερούς από εξωτερικούς παράγοντες (για παράδειγμα, τη μείωση της πιθανότητας οξείδωσης τους όταν έλθουν σε επαφή με ακτινοβολία) όσο και για την τροποποίηση των φυσικών, χημικών και θερμικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος (Blázquez-Blázquez et al., 2020).

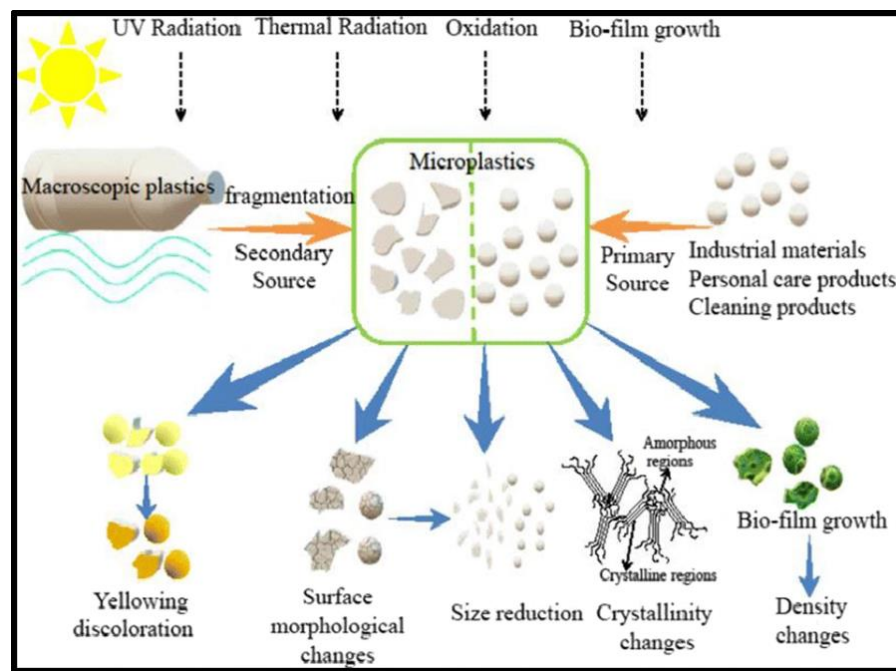


Εικόνα 8: Χημική Δομή ενός μορίου PP (Πηγή: Frizzo, 2020)

1.7. Μηχανισμοί αποδόμησης των πλαστικών

Τα πλαστικά υλικά είναι κατασκευασμένα με σκοπό να έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα και χρόνο ζωής. Έχει εκτιμηθεί μάλιστα ότι η διάρκεια ζωής τους μπορεί να είναι εκατοντάδες, έως και χιλιάδες χρόνια, ανάλογα με τη σύνθεση τους και τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται

(Zhang et al., 2021). Ωστόσο, μετά την εισαγωγή τους στο υδάτινο περιβάλλον, τα πλαστικά υπόκεινται σε μία σειρά διεργασίες, βιοτικές και αβιοτικές, που οδηγούν στην σταδιακή αποδόμησή τους. Ο όρος αποδόμηση μπορεί να έχει διαφορετικές σημασίες, ανάλογα με τον σκοπό της εκάστοτε έρευνας. Μπορεί να αναφέρεται είτε σε φυσική αποδόμηση, δηλαδή σε αλλαγές στη εξωτερική μορφή και δομή ενός πλαστικού, όπως για παράδειγμα στη δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια του, τον θρυμματισμό ή αποκόλληση ολόκληρων κομματιών είτε στη χημική αποδόμηση του που αφορά μετατροπές σε μοριακό επίπεδο, όπως διάσπαση δεσμών ή οξείδωση των μακρών αλυσίδων του πολυμερούς για τη δημιουργία νέων μορίων με αλυσίδες μικρότερου μήκους (Chamas et al., 2020). Σε πολλές περιπτώσεις μπορεί ακόμη να αναφέρεται σε πλήρη ανοργανοποίηση όπου το πλαστικό καταλήγει σε ανόργανα μόρια, όπως CO₂ ή H₂O (Andrady, 2017).



Εικόνα 9: Μηχανισμοί αποδόμησης μικροπλαστικών (πηγή: Isaac et al., 2021)

1.7.1. Αβιοτικοί μηχανισμοί

Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η ακτινοβολία, η θερμοκρασία, το νερό, ο αέρας ή και οι μηχανικές δυνάμεις δύνανται να προκαλέσουν αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πλαστικών, διαδικασία που ορίζεται ως αβιοτική αποδόμηση (Zhang et al., 2021).

Οι βασικές ενδείξεις που εμφανίζονται κατά τη γήρανση ενός πλαστικού είναι η αποδυνάμωση της επιφάνειάς του, όπως αλλαγή στο χρώμα του ή δημιουργία ρωγμών, απώλειες των μηχανικών ιδιοτήτων του, αλλαγές στα φασματικά χαρακτηριστικά του, παρατήρηση ειδικών δεικτών που μεταβάλλονται ως αποτέλεσμα οξείδωσης και μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς (Andrady, 2015).

Οι κύριοι μηχανισμοί αβιοτικής αποδόμησης που υπόκεινται τα πλαστικά στο περιβάλλον είναι:

A. Φωτοοξειδωση (ή φωτοοξειδωτική αποδόμηση)

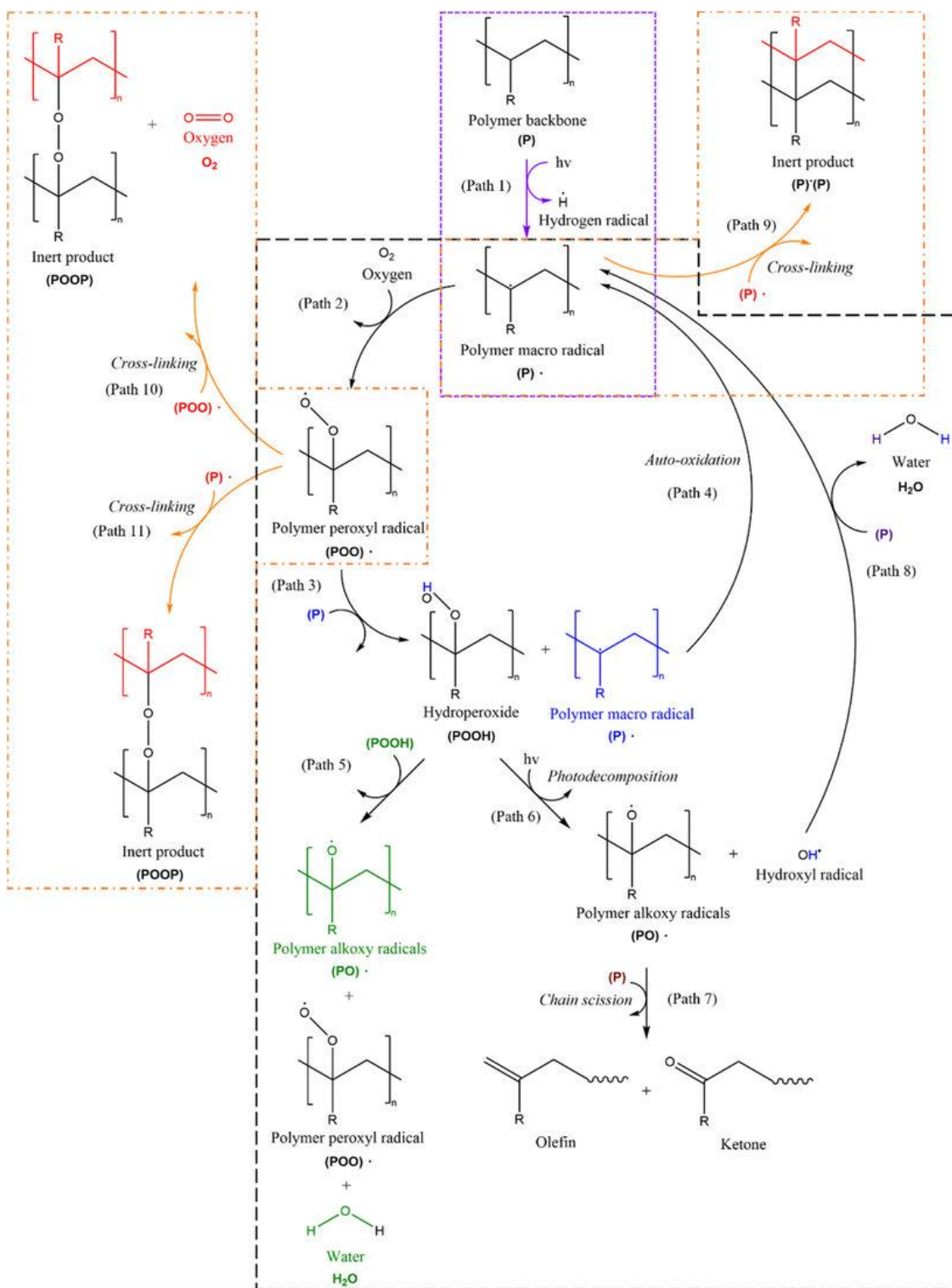
B. Θερμική αποδόμηση (θερμοοξειδωση)

Γ. Υδρόλυση

A. Φωτοοξειδωση

Η φωτοοξειδωτική αποδόμηση θεωρείται ως μία από τις βασικές πηγές βλάβης που ασκείται στην επιφάνεια ενός πολυμερούς σε συνθήκες περιβάλλοντος (Song et al., 2022). Η υπεριώδης ακτινοβολία εξαιτίας της υψηλής της ενέργειας είναι ιδιαίτερα καταστροφική. Όταν βρεθεί σε εκτεταμένη επαφή με το πολυμερές μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του, όπως μεταβολές στο σχήμα των μορίων του, διάσπαση της αλυσίδας του, μείωση του μοριακού του βάρους και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του (Q. Y. Lee & Li, 2021). Ο κύριος μηχανισμός της διαδικασίας αυτής μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια:

Στο στάδιο έναρξης (initiation step) αφού η UV ακτινοβολία έρθει σε επαφή με το πολυμερές, ο μοριακός δεσμός άνθρακα-άνθρακα (C-C) και άνθρακα-υδρογόνου (C-H) σπάει δημιουργώντας ενεργές ελεύθερες ρίζες (Gewert et al., 2015). Οι κύριες αλυσίδες του πολυαιθυλενίου (PE) και του πολυπροπυλενίου (PP) αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από μονούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα οι οποίοι, λόγω της έλλειψης UV-ορατών χρωμοφόρων, συνήθως αντιστέκονται στην φωτοοξειδωση. Ωστόσο, προσμίξεις ή δομικά ελαττώματα που σχηματίζονται κατά την παραγωγή των πολυμερών, (οξειδωμένα είδη όπως υδροϋπεροξειδία και κετόνες έχουν αναγνωριστεί ως δυνητικοί υποψήφιοι, (Gardette et al., 2013; Rabek, 1996)) μπορούν να λειτουργήσουν ως τα απαραίτητα χρωμοφόρα που θα απορροφήσουν την ακτινοβολία και θα οδηγήσουν στον σχηματισμό των ελεύθερων ριζών (Chamas et al., 2020). Στη συνέχεια στο στάδιο της διάδοσης (propagation step) οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα παράγοντας καρβονυλικά (C=O) και υδροξυλικά (-OH) οξέα και η διαδικασία αυτή οδηγεί εν τέλει σε διάσπαση και δημιουργία διακλαδώσεων και σταυρο-δεσμών ακολουθώντας τις φωτοχημικές αντιδράσεις τύπου Norish I και/ή Norish II (Y. Yang et al., 2022). Οι αντιδράσεις αυτές έχουν σημαντικό ρόλο στην απώλεια μοριακού βάρους και την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς (Carvalho & Cruz-Pinto, 1992). Τέλος, στο στάδιο του τερματισμού (termination step) οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας αδρανή προϊόντα (ολεφίνες και κετόνες είναι τα αναμενόμενα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων) (Q. Y. Lee & Li, 2021).



Εικόνα 10: Διαδικασία φωτοοξείδωσης ενός πολυμερούς (πηγή: Lee & Li, 2021)

Ο ρυθμός με τον οποίο διενεργείται η φωτοοξείδωση των πολυμερών εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς (η χημική του σύνθεση, η μοριακή του δομή και η μορφολογία του) και οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν (το είδος της ακτινοβολίας, η υγρασία, η διαθεσιμότητα οξυγόνου και η θερμοκρασία) οι οποίες μπορούν να επιβραδύνουν ή να επιταχύνουν την διαδικασία κατά περίπτωση (La Mantia et al., 2022). Το πιο επιβλαβές μήκος κύματος UV διαφέρει για κάθε είδος πλαστικού καθώς εξαρτάται από τους δεσμούς που είναι σχηματισμένοι στην επιφάνεια του, αναφορικά για το πολυαιθυλένιο βρίσκεται περίπου στα 300nm ενώ για το πολυπροπυλένιο στα 370nm (Singh & Sharma, 2008). Καθώς το άμορφο τμήμα του πολυμερούς στο οποίο το οξυγόνο μπορεί εύκολα να διαχυθεί επηρεάζει άμεσα τον ρυθμό τον οποίο ακολουθεί η διαδικασία, η αποδόμηση είναι πολύ πιο αργή για τα πολυμερή που παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας, όπως το HDPE (Chamas et al., 2020). Οι αλλαγές που προκαλεί η φωτοαποδόμηση στην εμφάνιση και τη φυσική κατάσταση ενός πολυμερούς περιορίζονται συχνά στην επιφάνεια και τον κύριο όγκο του. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του πλαστικού και τις συνθήκες γήρανσης που επικρατούν, το πάχος της γηρασμένης στρώσης μπορεί να είναι και μικρότερο από μερικές δεκάδες μικρόμετρα (Masry et al., 2021) .

B. Θερμική Αποδόμηση

Η θερμική αποδόμηση των πολυμερών ακολουθεί συνήθως παρόμοια οξειδωτική διαδικασία με αυτήν της φωτοαποδόμησης με τις κύριες διαφορές να βρίσκονται στην αλληλουχία των βημάτων που λαμβάνουν μέρος στην διαδικασία έναρξης (initiation process) και στο γεγονός ότι η θερμική αποδόμηση διαπερνά στον όγκο (bulk) του πολυμερούς ενώ η φωτο-οξείδωση συχνά περιορίζεται στην επιφάνεια του υλικού (Singh & Sharma, 2008). Ο βαθμός αποδόμησης ενός πολυμερούς επηρεάζεται άμεσα από την αύξηση της θερμοκρασίας και την παρουσία οξυγόνου. Σε αντίθεση με τα πλαστικά που βρίσκονται στο έδαφος, τα πλαστικά που επιπλέουν στην επιφάνεια της θάλασσας δεν υφίστανται συσσώρευση θερμότητας λόγω απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με αποτέλεσμα, όπως και τα πλαστικά που είναι βυθισμένα στους ωκεανούς, να μην υποβάλλονται σε θερμική οξείδωση (Asuquo Isangedighi et al., 2018). Οι περισσότερες έρευνες που διεξάγονται χρησιμοποιούν περιβάλλοντα με πολύ υψηλές θερμοκρασίες για την μελέτη της συμπεριφοράς του εκάστοτε πολυμερούς κατά τις οποίες γίνεται ανάλυση των δεδομένων σε συνθήκες επιταχυμένης γήρανσης και στη συνέχεια οι υπολογισμένες παράμετροι χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι πιο συχνές μέθοδοι είναι η δυναμική θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC) σε συνδυασμό με τη χρήση μεθόδων που βασίζονται σε αέρια ανάλυση οι οποίες μπορούν να δώσουν περισσότερα στοιχεία για το είδος των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (Witkowski et al., 2016).

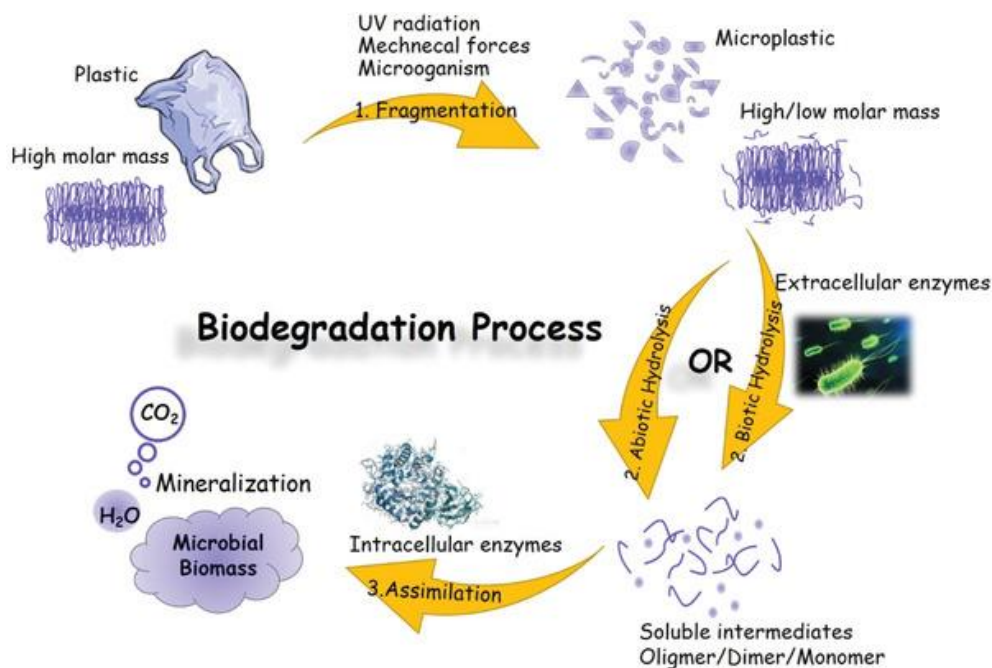
Γ. Υδρόλυση

Υδρολυτική αποδόμηση ενός πολυμερούς ορίζεται ως η διαδικασία κατά την οποία ορισμένοι χημικοί δεσμοί της αλυσίδας του, αντιδρούν με τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα τη διάσπαση της και τον σχηματισμό μικρότερων αλυσίδων πολυμερών ή μονομερών (Lyu & Untereker, 2009). Η υδρόλυση είναι ένας βασικός μηχανισμός αποδόμησης κυρίως για πολυμερή που περιέχουν εστερικές, αμυδικές και ανθρακικές ομάδες όπως τα PET, PBT, PLA, PA, PU καθώς λόγω του είδους των δεσμών της αλυσίδας τους

είναι πιο ευάλωτα σε διάσπαση από τα μόρια του νερού από τα πλαστικά που η αλυσίδα τους αποτελείται αποκλειστικά από μονούς δεσμούς άνθρακα όπως το PE και το PP. Εκτός από το είδος των χημικών δεσμών και την κύρια δομή της αλυσίδας του, η ευαλωτότητα του πολυμερούς στην υδρόλυση επηρεάζεται όπως και στους περισσότερους μηχανισμούς αποδόμησης, από την κρυσταλλικότητα, την πολικότητα και το μοριακό του βάρος ενώ βασικό ρόλο στον ρυθμό της αντίδρασης έχει η θερμοκρασία και το pH του περιβάλλοντος (Silva, Marques, Arruda, Teixeira, & de Oliveira, 2023). Οι όξινες ή βασικές συνθήκες και αυξημένες τιμές την θερμοκρασίας επιταχύνουν την αντίδραση και έτσι σε θαλάσσιο περιβάλλον που το pH χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο, οι τιμές του οποίου κυμαίνονται μεταξύ 8.1-8.4 σε παγκόσμιο επίπεδο ((IPCC), 2023), η διαδικασία είναι αργή. Ωστόσο, η συνεχής δημιουργία των ομάδων καρβοξυλικών οξέων λόγω της διάσπασης των πολυμερικών αλυσίδων κατά την διεργασία της αποδόμησης μειώνει το pH τοπικά με αποτέλεσμα να παρατηρείται μερική αύξηση του ρυθμού της υδρόλυσης. (Booth et al., 2017)

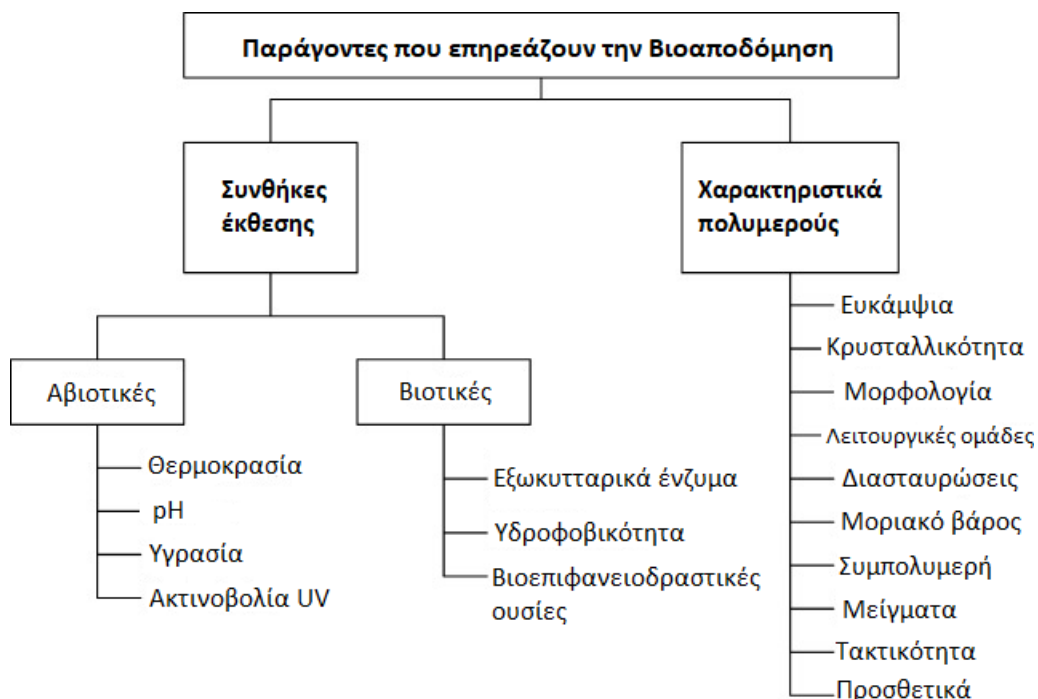
1.7.2. Βιοτική αποδόμηση

Η βιοτική αποδόμηση των πολυμερών οφείλεται στην δράση μικροοργανισμών που καταναλώνουν μέρη της επιφάνειας τους μετατρέποντας τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις τους και παράγοντας μόρια χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως οξέα, αλδεΐδες, H_2O και αέρια (CO_2, CH_4, N_2) (Silva, Marques, Arruda, Teixeira, & Oliveira, 2023). Ο ρυθμός της βιοαποδόμησης ενός πολυμερούς εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος και την διαθεσιμότητα των μικροοργανισμών σε αυτό καθώς η βιοποικιλότητα διαφέρει σε κάθε μέσο (έδαφος, θάλασσα, κομπόστ) (Tokíwa et al., 2009). Τα χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών, όπως η κατανομή, το είδος και οι συνθήκες ανάπτυξης τους (θερμοκρασία, pH, διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, παρουσία θρεπτικών στοιχείων) σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά και τη μορφολογία του πολυμερούς (το είδος των δεσμών της αλυσίδας του, το μέγεθος της επιφάνειας διαθέσιμης προς κατανάλωση, τον βαθμό υδροφοβικότητας και κρυσταλλικότητας του) αποτελούν βασικούς παράγοντες από τους οποίους κρίνεται η έκταση της αποδόμησης όπως επίσης και η πιθανή ύπαρξη προσθετικών στο πολυμερές (Oliveira et al., 2020). Σύμφωνα με την έρευνα για την μικροβιακή και ενζυματική βιοαποδόμηση των πλαστικών και τους παράγοντες που την επηρεάζουν από τους (Tokíwa et al., 2009), ο κύριος μηχανισμός της βιοαποδόμησης ενός πλαστικού είναι η προσκόλληση μικροοργανισμών στην επιφάνεια του και ο επερχόμενος αποικισμός της εκτιθέμενης επιφάνειας, μια διαδικασία που αποτελείται από 2 στάδια. Αρχικά το ένζυμο προσδένεται στο υπόστρωμα του πολυμερούς και στη συνέχεια καταλύει μια υδρολυτική διάσπαση. Τα πολυμερή τότε αποδομούνται σταδιακά σε ολιγομερή, διμερή και μονομερή χαμηλού μοριακού βάρους έως την τελική τους ανοργανοποίηση σε CO_2 και H_2O .



Εικόνα 11: Διαδικασία βιοαποδόμησης (Πηγή: Wang et al., 2020)

Η βιοτική αποδόμηση διευκολύνεται όταν το πολυμερές έχει ήδη υποστεί κάποια αβιοτική διεργασία. Μετά την επίδραση της φωτοοξείδωσης, οι φυσικές και χημικές μεταβολές που παρατηρούνται στην γηρασμένη επιφάνεια του πολυμερούς, όπως αυξημένη τραχύτητα, ή η παρουσία καρβονυλικών ενώσεων το καθιστούν πιο ευάλωτο στην προσκόλληση μικροοργανισμών καθώς οι συνθήκες αυτές ευνοούν την δημιουργία και την ανάπτυξη βιοφίλμ (Rummel et al., 2017). Επομένως, οι διεργασίες αποδόμησης μπορούν να λειτουργήσουν συνδυαστικά και να επιταχύνουν την ολική αποδόμηση ενός πλαστικού, ωστόσο ορισμένες φορές μπορούν να δράσουν αντιθετικά, αναστέλλοντας η μία την λειτουργία της άλλης. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνεια του πολυμερούς μπορεί να λειτουργήσει ως ένα είδος μεμβράνης που εμποδίζει την δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας στα πλαστικά που βρίσκονται στα άνω στρώματα της θάλασσας. Μπορεί ακόμη και να αλλάξει την κίνηση, τη θέση και τον ρυθμό βύθισης του σωματιδίου στο υδάτινο σώμα επηρεάζοντας την έκθεση του στο φως, το οξυγόνο και την θερμοκρασία (Rummel et al., 2017). Κατά συνέπεια, με το πέρασμα του χρόνου η επιφάνεια που μπορεί να καταναλωθεί από τους μικροοργανισμούς εξαντλείται και το βιοφίλμ φτάνει στο ύψιστο σημείο ανάπτυξης του και αρχίζει να αποκολλάται. Τότε αλλάζουν ξανά οι συνθήκες καθώς ελευθερώνεται εκ νέου ένα μέρος της επιφάνειας του πολυμερούς και μειώνεται η πυκνότητά του με αποτέλεσμα να ανεβαίνει ξανά προς την επιφάνεια και να είναι και πάλι ευάλωτο στην επίδραση της ακτινοβολίας. Λόγω του φαινομένου αυτού, δημιουργείται ένας επαναλαμβανόμενος μηχανισμός σταδιακής αποδόμησης του πολυμερούς κατά τον οποίο δρουν κατά έναν τρόπο εναλλάξ οι αβιοτικές και βιοτικές διεργασίες.

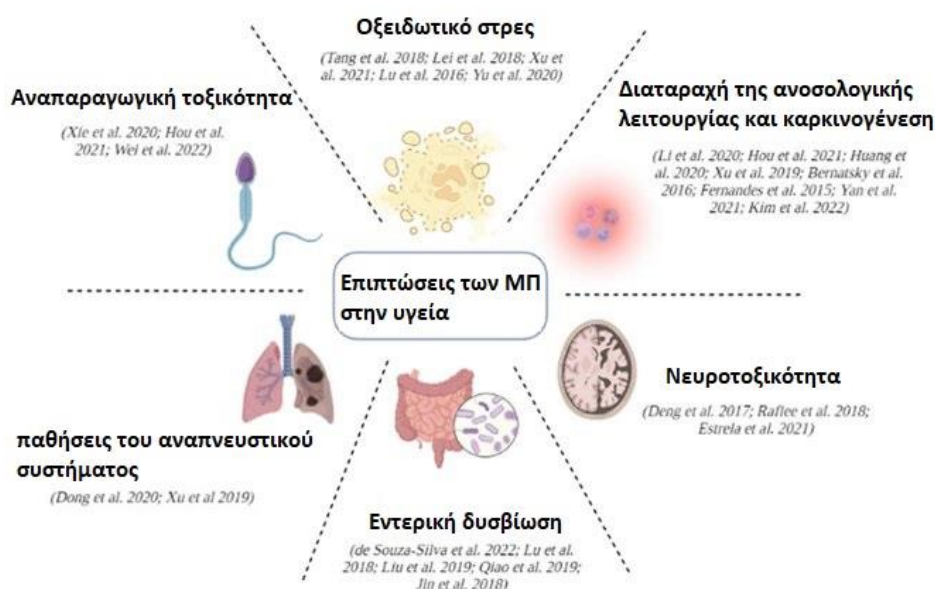


Εικόνα 12: Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποδόμηση (Πηγή: Kijchavengkul & Auras, 2008)

1.8. Συνέπειες ύπαρξης μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Η συνεχής αύξηση ερευνών και εκθέσεων που καταγράφουν τις αρνητικές συνέπειες των μικροπλαστικών σε θαλάσσιους και γλυκού νερού βιότοπους επισημαίνει την σημαντικότητα του ζητήματος και τις συνέπειες που φαίνεται να έχει στα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά και τη δημόσια υγεία. Το μικρό τους μέγεθος εξυπηρετεί την εισχώρηση τους στην τροφική αλυσίδα και την συσσώρευση τους σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα καθώς διευκολύνεται η κατάποση τους από τους υδάτινους οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της κατάποσης, μπορούν να προκληθούν σοβαρά γαστρεντερικά προβλήματα στους οργανισμούς που τα καταναλώνουν και να υπάρξει απελευθέρωση στο σύστημα τους τοξικών προσθετικών που συχνά εμπεριέχονται σε αυτά (Ivleva et al., 2017). Επιπρόσθετα, τα μικροπλαστικά μπορούν να αποθηκευτούν σε βασικά όργανα όπως το έντερο, το στομάχι, ή και τα βράγχια των ψαριών από τα οποία είναι δύσκολο να αποβληθούν και πέραν της επιβάρυνσης των ίδιων των οργανισμών, θα μεταφερθούν εύκολα στους θηρευτές τους και κατ'επέκταση στον άνθρωπο, όταν εκείνος τους καταναλώσει. Ορμονικές και μεταβολικές διαταραχές, καθυστέρηση ανάπτυξης, οξειδωτικό στρες, ανοσολογικές και νευρολογικές δυσλειτουργίες είναι λίγες από τις επιπτώσεις που μπορούν να προκληθούν από την συσσώρευση των μικροπλαστικών (Bhuyan, 2022). Χάρη στην δυνατότητα των μικροπλαστικών να προσροφούν περιβαλλοντικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως φορείς μεταφοράς τους στους υδρόβιους οργανισμούς (Rocha-Santos et al., 2023). Ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι που μπορεί να μεταφερθούν μέσω του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι καθώς δύνανται να προκαλέσουν ενδοθηλιακές δυσλειτουργίες, μεταλλαξογένεση και καρκίνο (Agbekroonu et al., 2023). Ακόμη, είναι δυνατό να μεταφερθούν στο οικοσύστημα ξένα είδη και δυνητικά παθογόνοι μικροοργανισμοί (Ivleva et al., 2017). Όσον αφορά τον άνθρωπο, πέραν από την προαναφερόμενη οδό εισαγωγής μικροπλαστικών στον

οργανισμό του, έρευνες έχουν διεξαχθεί αποδεικνύοντας την ύπαρξη τους στην ατμόσφαιρα. Κατά συνέπεια, η επακόλουθη χρόνια έκθεση του στα μικροπλαστικά αυτά μέσω της αναπνοής, μπορεί να συνδεθεί με παθήσεις του αναπνευστικού και καρδιαγγειακού συστήματος. Τέλος, η εμπλοκή των μικροπλαστικών με την παραγωγή, την απελευθέρωση και τον μεταβολισμό ορμονών μπορεί να επηρεάσει το ενδοκρινικό σύστημα, διαταράσσοντας την ομοιόσταση και οδηγώντας σε μια σειρά μεταβολικές, αναπτυξιακές ή και αναπαραγωγικές διαταραχές. (Y. Lee et al., 2023).



Εικόνα 13: Πιθανές επιπτώσεις των μικροπλαστικών στον ανθρώπινο οργανισμό (Πηγή: Ç. Dazıroğlu et al., 2023)

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη των κινητικών αποδόμησης πλαστικών σφαιριδίων σε θαλάσσιο περιβάλλον και η ανάπτυξη ενός μοντέλου πρόβλεψης του ρυθμού αποδόμησης τους. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του πειράματος της Δρ. Κατερίνας Καρκανοραχάκη κατά το οποίο μικροσφαιρίδια πολυαιθυλαίνιου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και πολυπροπυλένιου (PP) εκτέθηκαν σε συνθήκες φυσικής γήρανσης εντός ενυδρείων και για διάρκεια έξι μηνών. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ακτινοβολίας, της ακτίνας των σφαιριδίων και του καρβονυλικού δείκτη CI στην επιφάνεια των πλαστικών προσαρμόστηκαν σε κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης, ημιτονοειδείς συναρτήσεις, το νόμο του Schwarzschild και την πρώτη παράγωγο σιγμοειδούς εξίσωσης δημιουργώντας έξι διαφορετικά σετ εξισώσεων. Στη συνέχεια με την βοήθεια των προγραμματιστικών γλωσσών R και Matlab έγινε η ανάπτυξη των μοντέλων και η αναζήτηση της επιθυμητής σύγκλισης.

2. Μεθοδολογία

Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσπάθεια εύρεσης κινητικών αποδόμησης πλαστικών σφαιριδίων σε θαλάσσιο περιβάλλον, λήφθηκαν από το πείραμα της Δρ. Κατερίνας Καρκανοραχάκη για την συνεργιστική βιοτική και αβιοτική αποδόμηση πλαστικών σφαιριδίων σε θαλάσσιους μεσόκοσμους. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο πείραμα για την γήρανση των πλαστικών καθώς και οι μετρήσεις που έγιναν για ορισμένα χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια, αναλύονται οι έξι διαφορετικές προσπάθειες που δοκιμάστηκαν για την εύρεση κατάλληλων εξισώσεων που να περιγράφουν το φαινόμενο αποδόμησης των πλαστικών.

2.1. Πειραματικό μέρος

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά σφαιρίδια HDPE και PP χωρίς πρόσθετα, ένα μέρος των οποίων υποβλήθηκε σε επιταχυνόμενη γήρανση με ακτινοβολία προκειμένου να προκύψουν δύο κατηγορίες πλαστικών που θα εξετάζονταν. Η γήρανση επιτεύχθηκε τοποθετώντας τα επιλεγμένα σφαιρίδια σε ένα μεταλλικό κουτί και ακτινοβολώντας τα με υπεριώδη ακτινοβολία στο μήκος κύματος 240-260nm, επί 4 μήνες. Για την αποφυγή αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της γήρανσης, το κουτί ήταν αεριζόμενο και τα σφαιρίδια αναδεύονταν καθημερινά για την ομοιόμορφη γήρανση της επιφάνειάς τους. Ακολούθως, τα πλαστικά σφαιρίδια, χωρίστηκαν σε «παρθένα» και «γηρασμένα», ανάλογα με τον βαθμό γήρανσης τους, και μετά την αποστείρωση τους τοποθετήθηκαν σε δύο γυάλινα ενυδρεία εγκατεστημένα σε εξωτερικό περιβάλλον. Σε κάθε ενυδρείο προστέθηκαν 40 L φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό. Η μάζα των σφαιριδίων που εισήχθησαν στα ενυδρεία μετρήθηκε στα 10g για τα παρθένα και 10g για τα γηρασμένα και ο συνολικός αριθμός τους υπολογίστηκε στα περίπου 500 σωματίδια. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 6 μήνες (από τον Οκτώβριο του 2019 έως τον Απρίλιο του 2020).

Δειγματοληψία και μετρήσεις

Η δειγματοληψία διεξαγόταν μία φορά στο τέλος κάθε μήνα όπου λαμβάνονταν 40 σφαιρίδια (η επιλογή των οποίων ήταν τυχαία) από κάθε μεσόκοσμο και με τη χρήση των κατάλληλων διεργασιών απομακρυνόταν το βιοφίλμ που είχε τυχόν αναπτυχθεί στην επιφάνειά τους. Τα σφαιρίδια στη συνέχεια αποθηκεύονταν σε δοχεία αλουμινίου και το βιοφίλμ φυλασσόταν για περαιτέρω ανάλυση.

Τα χαρακτηριστικά που μετρήθηκαν κατά τη δειγματοληψία και αποτέλεσαν σημείο ενδιαφέροντος στην παρούσα εργασία είναι τα εξής:

- Η διάμετρος (σε mm) 5 από τα 40 σφαιρίδια που λαμβάνονταν κάθε φορά, με τη χρήση του προγράμματος ImageJ .
- Η μάζα των σφαιριδίων σε g
- Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών που είχαν παραχθεί με μετρήσεις απευθείας στο βιοφίλμ που αφαιρείτο από την επιφάνεια των σφαιριδίων αλλά και σε δείγματα νερού από τα ενυδρεία.
- Ο αριθμός των κυττάρων με τη χρήση κυτταρομετρίας ροής .
- Οι αλλαγές στη χημική δομή της επιφάνειας των σφαιριδίων με την μέτρηση δεικτών σχετιζόμενων με την αποδόμηση των πολυμερών, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ανάλυσης

φασματοσκοπίας FTIR. Πιο συγκεκριμένα, από τους δείκτες που μετρήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη CI .

Καρβονυλικός δείκτης CI

Ο καρβονυλικός δείκτης χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της χημικής οξείδωσης που έχει υποστεί ένα πολυμερές το οποίο όταν οξειδώνεται εμφανίζει στην επιφάνεια του καρβονυλικές ενώσεις, όπως το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο (Rouillon et al., 2016). Ο δείκτης υπολογίζεται ως η κορυφή που εμφανίζεται σε ένα συγκεκριμένο κυματαριθμό για τη λειτουργική ομάδα του καρβονυλίου (C=O) η οποία μεταβάλλεται κατά την οξειδωτική διαδικασία, σε σχέση με την ένταση κορυφής της ομάδας του μεθυλενίου (CH₂) που παραμένει σταθερή στα φάσματα υπερύθρου (IR) (Z. Yang et al., 2023). Ο δείκτης χρησιμοποιείται συχνά για την αποτύπωση της υποβάθμισης ενός πολυμερούς και υπάρχουν πολλές τεχνικές για τον υπολογισμό του. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης φασματοσκοπίας υπερύθρου (ATR-FTIR) και για την εύρεση των τιμών του δείκτη ακολουθήθηκε η εξίσωση $CI = I_{1740}/I_{1460}$, όπου I_{1740} η ένταση κορυφής της ομάδας καρβονυλίου και I_{1460} η ένταση κορυφής της ομάδας μεθυλενίου.

2.2. Ανάπτυξη εξισώσεων

2.2.1. Κινητική αποδόμηση λόγω φωτο-οξείδωσης ακολουθώντας το νόμο του Schwarzschild

Η πρώτη προσπάθεια εύρεσης μιας κινητικής εξίσωσης που να περιγράφει την διαδικασία αποδυνάμωσης των πλαστικών σφαιριδίων εξαιτίας της φωτο-οξείδωσης, έγινε εστιάζοντας στο νόμο του Schwarzschild. Πρόκειται για ένα εμπειρικό μοντέλο που προτάθηκε από τον αστροφυσικό K.Schwarzschild στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ως μία εναλλακτική στο νόμο της αμοιβαιότητας ($I t = \text{constant}$), προκειμένου να καλυφθούν συχνές αστοχίες αυτού σε πειράματα με ακτινοβολίες χαμηλής έντασης (Martin et al., 2003). Ο νόμος μπορεί να εκφραστεί είτε ως:

$$I t^p = \text{constant}, \quad (1)$$

Όπου I η ένταση της ακτινοβολίας, t ο χρόνος έκθεσης και p ο συντελεστής Schwarzschild, οι τιμές του οποίου ποικίλλουν ανάλογα με το υλικό και το εύρος ακτινοβολίας

Είτε μετά από μετασχηματισμό ως:

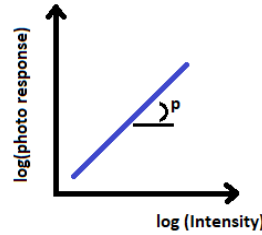
$$k = B * I^p, \quad (2)$$

όπου k προτείνεται ως ο ρυθμός αποδόμησης (αντιστρόφως ανάλογος του χρόνου έκθεσης) και B ένας συντελεστής.

Για την γραφική επαλήθευση του νόμου του Schwarzschild χρησιμοποιήθηκε η απλοποιημένη για ακτινοβολίες χαμηλής έντασης λογαριθμική εξίσωση των Halm-Kron:

$$\log I t = \text{constant} - a * \log I, \quad (3)$$

Όταν ικανοποιείται ο νόμος του Schwarzschild, ακολουθείται μια γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου της φωτοαπόκρισης και του λογαρίθμου της έντασης της ακτινοβολίας και από την κλίση της ευθείας λαμβάνεται ο συντελεστής p (Y. Yang et al., 2022).



Από τα δεδομένα του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η μείωση της ακτίνας των σφαιριδίων κατά την ακτινοβολή τους ως ένδειξη της σταδιακής αποδόμησης τους. Ως εκ τούτου η εξίσωση (2) μετασχηματίστηκε ως εξής:

$$dr/dt = B * I^p, \quad (4)$$

όπου dr/dt ο ρυθμός μείωσης της ακτίνας των σφαιριδίων.

Καθώς η μείωση της ακτίνας συνδέεται άμεσα με την διάσπαση των αλυσίδων των μακρομορίων και την αποκόλληση τμημάτων από την επιφάνεια των πολυμερών, θεωρήθηκε πως η μείωση της ακτίνας μπορεί να λειτουργήσει ως πιθανή φωτοαντίδραση που ακολουθεί τον νόμο του Schwarzschild. Επομένως η εξίσωση (4) μετασχηματίστηκε ως:

$$\log r = c - a * \log I, \quad (5)$$

όπου r η ακτίνα των σφαιριδίων (mm).

Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν σε δύο σετ σφαιριδίων HDPE από τα ενυδρεία του πειράματος για τα παρθένα και τα γηρασμένα σφαιρίδια, ονομαζόμενα ως “virgin HDPE pellets” και “weathered HDPE pellets” αντίστοιχα.

Προκειμένου να γίνει η προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση χρησιμοποιήθηκε η προγραμματιστική γλώσσα R καθώς παρέχει ένα μεγάλο εύρος τεχνικών στο πεδίο της υπολογιστικής στατιστικής και της γραφικής αναπαράστασης όπως επίσης και λόγω της ευκολίας της χρήσης της.

Κώδικας R

```
R File Edit Packages Windows Help
library(readxl)
library(ggplot2) #creating graphics
library(ggpubr) #provides functions to create/customize ggplot2-based plots
library(ggpmisc) #adds data labels, annotations and insets

#virgin HDPE
Schwarzchild_virgin <- read_excel("C:/Users/User/Desktop/tank_A_virgin_HDPE_-_PS_25-9-19.xlsx", sheet = "plots")
my.formula=y~x #specifying that y (diameter) is a function of x (radiation)
ggplot(data=Schwarzchild_virgin,x=Schwarzchild_virgin$logInt,y=Schwarzchild_virgin$logr_redHDPE, aes(x=logInt, y=logrHDPE))+
  geom_point(mapping=aes(x=logInt,y=logrHDPE),size=3,shape=18,position="jitter")+
  geom_text(aes(logInt,logrHDPE,label=day),hjust=0, vjust=0,nudge_x=0.006, nudge_y=-0.0012)+
  #lm is the method used to fit a linear model,se displays conf. interval around the line
  geom_smooth(formula = my.formula,method="lm",se = FALSE) +
  #adding regression line equation to the plot
  stat_regline_equation(label.x=1.5, label.y=0.359,size=5)+
  #adding R^2 to the plot
  stat_cor(aes(label=.rr,label..), label.x=1.5, label.y=0.357,size=5)+
```

2.2.2. Ημιτονοειδείς συναρτήσεις

Σε αυτή την ενότητα παρατηρώντας τα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη CI, μελετήθηκε η πιθανότητα να ακολουθείται μια συνάρτηση ημιτονοειδούς μορφής. Έτσι, εστιάζοντας πλέον στον δείκτη CI, εξετάστηκε αυτό το φαινόμενο μέσω της εξίσωσης:

$$y = a \sin(bt) + C, \quad (6)$$

όπου ως y οι τιμές του καρβονυλικού δείκτη CI, t ο χρόνος έκθεσης και a, b και C σταθεροί συντελεστές που αφορούν το πλάτος, τη γωνιακή συχνότητα και τη φάση του κύματος αντίστοιχα.

Στο περιβάλλον της R έγινε προσαρμογή των δεδομένων του δείκτη στην εξίσωση με τη χρήση της εντολής "fitmodel" η οποία προσαρμόζει ένα μη γραμμικό μοντέλο ελαχίστων τετραγώνων στα δεδομένα. Αφού οριστούν αρχικές τιμές για τις παραμέτρους a, b και C το μοντέλο ακολουθεί έναν αριθμό επαναλήψεων έως ότου να καταλήξει στη σύγκλιση. Για να ελεγχθεί η προσαρμοστικότητα των κυματοειδών συναρτήσεων στα δεδομένα, χρησιμοποιήθηκαν οι δείκτες RSE και RMSE.

Ο δείκτης RSE (Residual Standard Error) μετράει την τυπική απόκλιση των διαφορών (residuals = observed values – predicted values) σε ένα μοντέλο παλινδρόμησης. Ο τύπος υπολογισμού του είναι:

$$RSE = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{df}},$$

Όπου:

- y η παρατηρούμενη τιμή (observed value),
- \hat{y} η προβλεπόμενη τιμή (predicted value) και
- df οι βαθμοί ελευθερίας (degrees of freedom = observations - model parameters).

Το υπολειπόμενο τυπικό σφάλμα (RSE) είναι ένα μέτρο της προσαρμοστικότητας του μοντέλου στα δεδομένα. Ο τρόπος με τον οποίο ερμηνεύεται, με απλουστευμένους όρους, είναι ότι όσο πιο κοντά είναι οι προβλεπόμενες στις πραγματικές τιμές, τόσο μικρότερη θα είναι η τιμή του RSE, και άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο ταιριάζει καλά στα δεδομένα (James et al., 2021). Εάν το υπολειπόμενο τυπικό σφάλμα (RSE) δεν μπορεί να αποδειχθεί ότι διαφέρει σημαντικά από τη μεταβλητότητα της άνευ όρων απόκρισης, τότε υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία που να υποδηλώνουν ότι το γραμμικό μοντέλο έχει προγνωστική ικανότητα. Ακόμη, καθώς ο δείκτης υπολογίζεται στις μονάδες της μεταβλητής αποτελέσματος (outcome variable) δεν είναι πάντα ξεκάθαρο ποια τιμή του σφάλματος RSE υποδεικνύει επαρκή προσαρμοστικότητα του μοντέλου.

Το μέσο τετραγωνικό σφάλμα RMSE (root mean square error) δείχνει την απόσταση μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών από το μοντέλο και των πραγματικών τιμών στο σύνολο δεδομένων

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{n}},$$

Όπου n το μέγεθος του δείγματος (sample size), y και \hat{y} η πραγματική και η προβλεπόμενη από το μοντέλο τιμή αντίστοιχα.

Και στην περίπτωση του RMSE σε γενικές γραμμές, τιμές πιο κοντά στο 0 αναπαριστούν μοντέλα που ταιριάζουν καλύτερα στα δεδομένα. Οι δύο δείκτες δεν διαφέρουν κατά πολύ στον τρόπο υπολογισμού τους ωστόσο παρουσιάζουν κάποιες διαφορές που πρέπει να σημειωθούν. Αρχικά, το RSE χρησιμοποιείται κυρίως σε γραμμικά μοντέλα παλινδρόμησης ενώ το RMSE χρησιμοποιείται σε πιο μεγάλο εύρος μοντέλων, για αυτό και ο υπολογισμός του κρίθηκε απαραίτητος στη περίπτωση μας. Καθώς όμως το RSE χρησιμοποιεί τους βαθμούς ελευθερίας και όχι μόνο το μέγεθος του δείγματος, μπορεί να θεωρηθεί ως σχετικά λιγότερο μεροληπτικός εκτιμητής της τυπικής απόκλισης των σφαλμάτων ενώ το RMSE δεν είναι προσαρμοσμένο να λαμβάνει υπόψιν των αριθμό των παραμέτρων του μοντέλου.

Συνοψίζοντας, ενώ και οι δύο δείκτες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ακρίβειας των προβλέψεων, το RSE χάρη στην συμπερίληψη των βαθμών ελευθερίας, λαμβάνει υπόψιν του περισσότερο την πολυπλοκότητα του μοντέλου ενώ από την άλλη μεριά το RMSE δεν περιορίζεται σε γραμμικά μοντέλα. Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, καθώς και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιείται τετραγωνισμός των υπολοίπων (residuals), οι ακραίες τιμές (outliers) έχουν δυσανάλογα μεγάλη επίδραση στην τιμή τους, καθιστώντας τους πολύ ευαίσθητους σε αυτά ειδικά όταν η μελέτη διεξάγεται σε σύνολα δεδομένων μικρού μεγέθους (Jadon et al., 2022).

Επιπρόσθετα, και οι δύο δείκτες ερμηνεύονται καλύτερα σε περιπτώσεις σύγκρισης της προσαρμοστικότητας μοντέλων στο ίδιο σετ δεδομένων ή ελέγχου της προσαρμοστικότητας ενός μοντέλου με διαφορετικά σύνολα δεδομένων. Καθώς στην περίπτωση μας δεν ίσχυε καμία από τις δύο περιπτώσεις, κανένας από τους δύο δείκτες δεν κρίθηκε επαρκώς επαληθεύσιμος ώστε να κριθεί η προγνωστική ικανότητα του μοντέλου.

Με βάση αυτό το μοντέλο, κάνουμε την υπόθεση ότι στα ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ δύο μετρήσεων (δηλαδή μέσα στον μήνα που μεσολαβεί) υπάρχουν σημεία που ο δείκτης

παρουσιάζει «κορυφές» και ότι το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται σε σταθερά, προκαθορισμένα διαστήματα. Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για να επαληθευτεί αυτή η υπόθεση.

Κώδικας R

```

R File Edit Packages Windows Help
#Carbonyl Index of weathered HDPE vs time
library(readxl)
weathered_HDPE_indexes <- read_excel("C:/Users/User/Downloads/weathered HDPE-sine plots.xlsx")
library(mosaic)
library(Metrics)

# Data fitting in sine model using the mosaic package
#creating sine model, fitting the data and defining starting paramers
g=fitModel(CI~A*sin(a*t)+C,data=weathered_HDPE_indexes,start=list(A=-2,a=2,C=1))
y<-c(g(0),g(1),g(2),g(3),g(4),g(5),g(6))
#calculating Root Mean Square Error
ci_rmse<-data.frame(x=weathered_HDPE_indexes$CI,y)
rmse_of_ci=rmse(ci_rmse$x,ci_rmse$y)

```

2.2.3. Η κινητική του Monod σε συνδυασμό με το νόμο του Schwarzschild

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να κατασκευαστεί μια εξίσωση η οποία θα ενώνει τις δύο διεργασίες που επιδρούν στα πολυμερή κατά τη διάρκεια του πειράματος, τη φωτο- και βιο-αποδόμηση, προκειμένου να δημιουργηθεί μια πιο ολοκληρωμένη έκφραση της κινητικής που ακολουθείται. Για το κομμάτι της βιοαποδόμησης, επιλέχθηκε η εξίσωση του Monod για την μικροβιακή ανάπτυξη σε υδάτινο περιβάλλον με περιορισμό υποστρώματος, θεωρώντας ότι η ανάπτυξη του βιοφιλμ ακολουθεί κινητική της μορφής αυτής, με περιοριστικό υπόστρωμα την επιφάνεια του πολυμερούς. Η κινητική του Monod εκφράζεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{dX}{dt} \frac{1}{[X]} = \mu_{\max} \frac{[S]}{K_s + S}, \quad (7)$$

όπου $[X]$ η συγκέντρωση βιομάζας, K_s η σταθερά ημι-κορεσμού, μ_{\max} ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας και S η συγκέντρωση του υποστρώματος.

Η σταθερά ημι-κορεσμού $K(s)$ αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του υποστρώματος (S) όταν ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης βρίσκεται στο μισό του μεγίστου (δηλ. $\mu = \mu_{\max}/2$)

Η εξίσωση για την έκφραση της ανάπτυξης βιομάζας μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{[S][X]}{K_s + S} \quad (8a)$$

και η έκφραση κατανάλωσης του υποστρώματος:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\mu_{\max}}{Y_{X/S}} \frac{[S][X]}{K_s + S}, \quad (9a)$$

όπου $Y_{X/S}$ η απόδοση της βιομάζας ανά μονάδα υποστρώματος που καταναλώνεται (mg βιομάζας/mg υποστρώματος)

Η επίλυση των εξισώσεων έγινε στο περιβάλλον της προγραμματιστικής γλώσσας Matlab όπου και τροποποιήθηκαν κάνοντας ορισμένες παραδοχές, προκειμένου να μπορέσει να λειτουργήσει ο αλγόριθμος με τα δεδομένα του πειράματος. Έτσι, θεωρήθηκε ότι $K_S + S \approx K_S$ και οι παράμετροι της εξίσωσης (9a) $\frac{\mu_{max}}{Y_{X/S} K_S}$ συμπεριλήφθηκαν σε μία μόνο παράμετρο m και η εξίσωση 8a μετασχηματίστηκε στην απλουστευμένη μορφή της:

$$\frac{dX}{dt} = m Y_{X/S} [S][X] \quad (8b)$$

και αντιστοίχως η εξίσωση (9a):

$$\frac{dS}{dt} = -m [S][X] \quad (9b)$$

Στη συνέχεια προσπαθώντας να συμπεριληφθεί η επίδραση της φωτοαποδόμησης, προστέθηκε στην απλοποιημένη εξίσωση κατανάλωσης υποστρώματος (9b) η εξίσωση (2) όπου ο ρυθμός αποδόμησης r ταυτίστηκε με την κατανάλωση υποστρώματος dS/dt για να προκύψει η εξίσωση:

$$\frac{dS}{dt} = -m [X][S] + b I^p \quad (10)$$

Σε αυτό το σημείο ως κατανάλωση υποστρώματος τέθηκε η μεταβολή του καρβονυλικού δείκτη CI και ακολούθησαν δύο περιπτώσεις επίλυσης των εξισώσεων στο περιβάλλον της MATLAB.

2.2.3.1. Λαμβάνοντας την ανάπτυξη της βιομάζας ως μεταβαλλόμενη

Στην πρώτη περίπτωση για την έκφραση της συγκέντρωσης της βιομάζας X , χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα της απορρόφησης (οπτικής πυκνότητας) των δειγμάτων χρωματισμένων με Crystal Violet, μιας χρωστικής που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποσοτικοποίηση βιοφίλμ (Wilson et al., 2017).

Κώδικας MATLAB

```
1 t=[0 30 60 90 120 150 180]';
2 x=[0 0 0.073 0.264 0.476 1.109 0.272]';
3 x=x/0.3;
4 s=[0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695]';
5 s=s/0.8;
6 I=[0.00825 6.31855114 14.03150679 22.62211057 41.46023253 73.41394555 109.4580202]';
7 I=I/110;
8 b=0.23; %initial estimation for parameter b based on the Monod values for umax,Ks
9 c=0.04;
10 Y=0.7;
11 Sp=0.6; %Schwarzchild coefficient
12 %a(1) = x
13 %a(2) = s
14 %a(3) = I
15 xt0 = [0; 0.621; 0.008];
16 p0 = [b; c; Y; Sp; xt0];
17 lb = [0; 0.0001; 0; 0.2; 0;0;0];
18 ub = [100; 100; 1; 4; inf;inf;inf];
19 Ypred = Radvectorfun(p0,t); % measurement predictions
20 pfit = lsqcurvefit(@Radvectorfun,p0,t,[x,s,I],lb,ub) ;
21 b = pfit(1)
22 c = pfit(2)
23 Y = pfit(3)
24 Sp = pfit(4)
25 f = @(t,a) [(b*Y)*a(1)*a(2)/0.3; -b*a(1)*a(2)+c*(a(3)^Sp)/0.8;(0.01649/110)*(t^0.7926)];
26 xt0 = pfit(5:7);
27 [tspan,a] = ode15s(f,[0 180],xt0);
28
29 function ypred = Radvectorfun(p,t)
30 %function to export the predicted measurements as a function of the unknown parameters and initial conditions
31 b = p(1); c = p(2); Y=p(3); Sp=p(4);
32 xt0 = p(5:7); % initial conditions
33 f = @(t,a) [(b*Y)*a(1)*a(2)/0.3; -b*a(1)*a(2)+c*(a(3)^Sp)/0.8; (0.01649/110)*(t^0.7926)];
34 [~,ypred] = ode15s(f,t,xt0);
35 end
36
```

Στον κώδικα MATLAB χρησιμοποιήθηκε ο επιλυτής διαφορικών εξισώσεων ODE15s με ορισμένες από τον χρήστη αρχικές συνθήκες για την επίλυση της εξίσωσης σε συνδυασμό με την εντολή lsqcurvefit για την προσαρμογή των δεδομένων με την έννοια των ελαχίστων τετραγώνων. Προκειμένου να λειτουργήσει ο κώδικας απαιτείται ο ορισμός του ρυθμού αύξησης της ακτινοβολίας dl/dt . Αυτός λαμβάνεται από το γραμμικό διάγραμμα I vs t , με ικανοποιητική τιμή για το R^2 όπου I η αθροιστική ακτινοβολία που δέχεται το πλαστικό κάθε μήνα και t ο χρόνος έκθεσης του στην ακτινοβολία.

Τα διανύσματα με τις τιμές του δείκτη, της απορρόφησης και της ακτινοβολίας διαιρέθηκαν με έναν αριθμό κοντά στις αντίστοιχες τιμές τους προκειμένου να υπάρξει ισόποση ελαχιστοποίηση τους.

Οι αρχικές τιμές για τις παραμέτρους b και Y ορίστηκαν με βάση τις τιμές που δίνει η εξίσωση Monod για τις παραμέτρους μ_{\max} , K_s και Y_{Xs} όταν επιλυθεί ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των πρώτων τριών μηνών όπου παρατηρείται μια αρχική μείωση στις τιμές του δείκτη Cl .

2.2.3.2. Η ανάπτυξη της βιομάζας θεωρείται αμελητέα

Σε αυτή την περίπτωση κάνοντας την παραδοχή ότι η βιομάζα που αναπτύσσεται παραμένει σχετικά σταθερή, απαλείφθηκε ο όρος $[X]$ από τις εξισώσεις (8b) και (10) και έγινε η επίλυση τους με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση 2.1.3.1, στο περιβάλλον της MATLAB.

Κώδικας Matlab

```
1 %lsqcurvefit -> (solver for nonlinear data-fitting problems
2 % in least-squares sense)
3 % In order to fit the parameters to the data using lsqcurvefit,
4 % we need to define a fitting function. Here,that function is newfun
5
6 %dSdt= -m*S + B*(I^p)*t
7
8 t=[0 30 60 90 120 150 180]';
9 s=[0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695]';
10 s=s/0.8;
11 I=[0 6.31855114 14.03150679 22.62211057 41.46023253 73.41394555 109.4580202]';
12 I=I/110;
13 %plot(t,[s,I], 'o-')
14 m=0.23; % initial estimation for parameter m assuming a fixed value for X
15 B=0.04;
16 Sp=0.5; % Schwarzschild's coefficient
17 %a(1) = s
18 %a(2) = I
19 xt0 = [0.621; 0]; % So,Io
20 p0 = [m; B; Sp; xt0];
21 lb = [0; 0.00001; 0.4; 0;0];
22 ub= [ 50; 100; 6; inf;inf];
23 Ypred = newfun(p0,t); % measurement predictions
24 pfit = lsqcurvefit(@newfun,p0,t,[s,I],lb,ub) ;
25 m = pfit(1)
26 B = pfit(2)
27 Sp= pfit(3)
28 f = @(t,a) [ -m*a(1)+B*(a(2)^Sp)/0.8; (0.01649/110)*(t^0.7926)];
29 %assuming dIdt follows an expotential relationship in order to
30 %define Radiation as a(2)
31 %equation 0.01649*(t^0.7926) is found by plotting I vs t with an R=0.9952
32 xt0 = pfit(4:5);
33 [tspan,a] = ode15s(f,[0 180],xt0);
34
35 function ypred = newfun(p,t) %function to export the predicted measurements as a function of the unknown parameters and initial conditions
36 m = p(1); B = p(2); Sp=p(3); %Yxs=p(3);
37 xt0 = p(4:5); % initial conditions
38 f = @(t,a) [ -m*a(1)+B*(a(2)^Sp)/0.8; (0.01649/110)*(t^0.7926)];
39 [~,ypred] = ode15s(f,t,xt0);
40
41 end
```

2.2.4. Χρήση σιγμοειδούς συνάρτησης ως έκφραση περιγραφής της φωτοαποδόμησης

Σε αναζήτηση μιας νέας εξίσωσης που να περιγράφει καλύτερα την μεταβολή του δείκτη CI κατά την αύξηση της ακτινοβολίας, έγιναν δοκιμές χρησιμοποιώντας την παράγωγο σιγμοειδούς συνάρτησης στη θέση της κινητικής Schwarzschild.

Η εξίσωση μια απλής σιγμοειδούς συνάρτησης δίνεται από την σχέση:

$$y(x) = \frac{a}{(1+e^{-b(x-c)})} \quad (11a)$$

Για τον ορισμό του ρυθμού της φωτοαποδόμησης λαμβάνουμε την πρώτη παράγωγο της εξίσωσης (11a) ακολουθώντας τα βήματα:

$$\frac{dy}{dx} = a \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1 + e^{-b(x-c)}} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{dy}{dx} = a \frac{d}{dx} \left((1 + e^{-b(x-c)})^{-1} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a b e^{-b(x-c)}}{(1 + e^{-b(x-c)})^2} \quad (12a)$$

Θέτοντας ως y τον δείκτη CI και x τον χρόνο έκθεσης η εξίσωση (11a) παίρνει την μορφή:

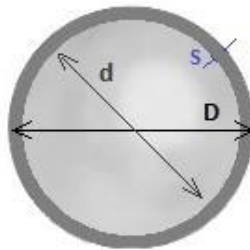
$$CI(t) = \frac{a}{1 + e^{-b(t-c)}} \quad (11b)$$

και αντίστοιχα η εξίσωση 12a την μορφή:

$$\frac{dCI}{dt} = \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1 + e^{-b(t-c)})^2} \quad (12b)$$

Όπως και στην περίπτωση 2.2.3., η τελική εξίσωση που επιλύθηκε περιλαμβάνει την κινητική Monod ως πρώτο μέλος. Ωστόσο, προσπαθώντας να βρεθεί μια πιο αντιπροσωπευτική έκφραση για την συγκέντρωση του υποστρώματος S , χρησιμοποιήθηκε αντί για τον δείκτη CI, η διάμετρος των σφαιριδίων με τον εξής συλλογισμό:

Έστω ότι η επιφάνεια των σφαιριδίων αποδυναμώνεται σταδιακά όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Όπου S η επιφάνεια του γηρασμένου πλαστικού, D η συνολική διάμετρος του σφαιριδίου και d η διάμετρος του πλαστικού που παραμένει άθικτο. Σε αυτό το σημείο έγιναν οι εξής παραδοχές:

- $d = D - 100 \mu\text{m}$
- Η πυκνότητα των σφαιριδίων HDPE θεωρείται σταθερή και κυμαίνεται μεταξύ 940 - 970 kg/m^3 (Enderle, 2001). Λαμβάνεται λοιπόν περίπου ίση με $\rho \sim 950 \text{ kg/m}^3 = 950 \text{ mg/cm}^3$

Η συγκέντρωση S ορίζεται ως:

$$S = \frac{m \text{ (mg)}}{A \text{ (cm}^2\text{)}} = \frac{\rho V}{A},$$

όπου V ο όγκος της σφαίρας και A η συνολική επιφάνεια. Εκφρασμένη ως προς τη συνολική διάμετρο D της σφαίρας έχουμε:

$$\begin{aligned} S &= \frac{\rho \frac{\pi}{6} (D^3 - d^3)}{\pi D^2} = \frac{\rho (D^3 - (D-0.01)^3)}{6 D^2} \Rightarrow \\ S &= \frac{\rho (D^3 - (D^3 - 0.03D^2 + 0.0003D - 0.01^3))}{6 D^2} \Rightarrow \\ S &= \frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Επομένως, αντικαθιστώντας στην εξίσωση Monod, θεωρώντας αμελητέα την συγκέντρωση της βιομάζας [X], και προσθέτοντας την εξίσωση 12b η νέα έκφραση είναι:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -m[S] + \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1 + e^{-b(t-c)})^2} \Rightarrow \\ \frac{dS}{dt} &= -m \left[\frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] + \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1 + e^{-b(t-c)})^2} \end{aligned} \quad (14)$$

Θέλοντας να εκφράσουμε την μεταβολή της συγκέντρωσης του υποστρώματος ως προς τη μεταβολή της ακτινοβολίας που δέχεται το πλαστικό, απαλείφοντας τον χρόνο από την εξίσωση, έγιναν τα εξής βήματα:

Αρχικά, από το διάγραμμα της αθροιστικής ακτινοβολίας I vs t λαμβάνουμε την συνάρτηση $I = 0.0092 t^{1.7926}$ με $R^2 = 0.9846$, όπου I η αθροιστική ακτινοβολία (kWh/m²) και t ο χρόνος έκθεσης (days).

$$\begin{aligned} \text{Αντιστρέφοντας την εξίσωση προκύπτει ότι } t &= 13.671 I^{0.5578} \\ \text{Και άρα } \Rightarrow dt/dI &= 7.6257 I^{-0.4422} \end{aligned} \quad (15)$$

Η εξίσωση (12b) μπορεί εύκολα να γραφτεί ως προς την ακτινοβολία ως:

$$\frac{dCI}{dI} = \frac{a b e^{-b(I-c)}}{(1 + e^{-b(I-c)})^2}$$

Έτσι, η εξίσωση (14) μπορεί να μετασχηματιστεί ως εξής :

$$\frac{dS}{dI} = \frac{dS}{dt} \frac{dt}{dI} = -m \left[\frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] 7.6257 I^{-0.4422} + \frac{a b e^{-b(I-c)}}{(1 + e^{-b(I-c)})^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dS}{dI} = -m \left[\frac{9.5}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] 7.6257 I^{-0.4422} \left(\frac{10^{-4} m^2}{cm^2} \right) + \frac{a b e^{-b(I-c)}}{(1+e^{-b(I-c)})^2} \quad (16)$$

Για την προσαρμογή των νέων εξισώσεων στη MATLAB ακολουθήθηκε η ίδια συλλογιστική και τα ίδια βήματα όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις.

Κώδικας MATLAB

```

1 %Sigmoid function: y=b/(1+exp(-c*(x-d))) (y->CI and x-> I)
2 %1st derivative: dy/dx = [b*c*exp(-c*(x-d))]/[1+exp(-c*(I-d))]^2
3 %S as a function of the pellet's diameter: S= m/A (mg/cm2)
4 % *pellet's volume: V = pi(D^3-d^3)/6 where d=D-(100 micrometers), Area = pi*D^2
5 % assuming constant density = 950 mg/cm3
6 %=> S = 950(D^3-(D-0.01)^3)/6D^2= ... = 9.5*(3D^2-0.3D+0.01^2)/6D^2
7 %plot D vs I: y = -0.002*ln(x)+0.4302, R2=0.8915 -> dD/dI = -0.002/I
8 %Combining monod with sigmoid's derivative function:
9 %dS/dI = [ -m*7.6257 *(I.^(-0.4422))*10^(-4)*9.5*((3*a(2)^2-0.3*a(2)+0.01)^2)/(6*a(2)^2) +(b*c*exp(-c*(I-d)))/(1+exp(-c*(I-d)))^2
10 I=[0.00825 6.31855114 14.03150679 22.62211057 41.46023253 73.41394555 109.4580202]'; %kw/m2
11 S=[4.641753518 4.639679047 4.638322885 4.638033316 4.637723288 4.63669408 4.636169987]'; %mg/cm2
12 CI=[0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695 ]';
13 %X=[0 0.073 0.264 0.476 1.109 0.272 ]';
14 %plot(I,[S,C], 'o-')
15 m=0.23; %initial estimation for parameter m based on the Monod values for umax,Ks,Y
16 b=0.1;
17 c=0.1;
18 d=0.1;
19 %a(1) = S
20 %a(2) = CI
21 %a(3) = X
22 xt0 = [4.642;0.621];
23 p0 = [m; b; c; d; xt0];
24 lb = [0; -inf; -inf; -inf; 0;0];
25 ub = [100; inf; inf; inf; inf;inf];
26 Ypred = diameterfun2(p0,I); % measurement predictions;
27 pfit = lsqcurvefit(@diameterfun2,p0,I,[S,CI],lb,ub) ;
28 m = pfit(1)
29 b = pfit(2)
30 c = pfit(3)
31 d = pfit(4)
32 f = @(I,a) [ -m*a(1)*7.6257*(I.^(-0.4422))*10^(-4)+(b*c*exp(-c*(I-d)))/((1+exp(-c*(I-d)))^2));(b*c*exp(-c*(I-d)))/((1+exp(-c*(I-d)))^2)];
33 xt0 = pfit(5:6);
34 [tspan,a] = ode45(f,[0 110],xt0);

```

2.2.5. Διαχωρισμός των εξισώσεων περιγραφής των διεργασιών

Στην τελευταία δοκιμή οι δύο εξισώσεις χωρίστηκαν και δεν έγινε προσπάθεια προσαρμογής των δεδομένων σε αυτές. Ορίστηκαν αρχικές συνθήκες για τον δείκτη CI και τη συγκέντρωση του υποστρώματος S. Αρχική τιμή για τον δείκτη CI₀ ορίστηκε η τιμή που μετρήθηκε κατά την έναρξη του πειράματος (day zero) και η συγκέντρωση του υποστρώματος S₀, με βάση την εξίσωση (13) απαλείφοντας όμως την επιφάνεια A, υπολογίστηκε με βάση την αρχική τιμή της διαμέτρου των σφαιριδίων D₀. Για την έκφραση της βιοαποδόμησης χρησιμοποιήθηκε η κινητική Monod με την παραδοχή της αμελητέας ανάπτυξης βιομάζας και ως προς την μεταβολή του δείκτη, δημιουργήθηκαν δύο περιπτώσεις, χρησιμοποιώντας το νόμο του Schwarzschild (2) και την παράγωγο της σιγμοειδούς εξίσωσης (12b). Τέλος, οι κώδικες έτρεξαν ως προς το χρόνο και ως προς την ακτινοβολία.

Η νέα εξίσωση υπολογισμού του S, απαλείφοντας τον παράγοντα της επιφάνειας A από την εξίσωση (13) (και κατ' επέκταση ταυτίζοντας την κατανάλωση του υποστρώματος με την μείωση της μάζας) είναι:

$$S = \frac{0.01\rho\pi}{6} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \text{ (mg)} \quad (17)$$

Επομένως, τα δυο σετ εξισώσεων είναι τα εξής:

$$a. \quad \frac{dS}{dt} = -mS = -m \left[\frac{0.01\rho\pi}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] \text{ και } \frac{dCI}{dt} = B I^p \text{ ή}$$

$$b. \quad \frac{dS}{dt} = -mS = -m \left[\frac{0.01\rho\pi}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] \text{ και } \frac{dCI}{dt} = a b \frac{e^{t-c}}{(1+e^{-b(t-c)})^2}$$

Για την έκφραση της περίπτωσης b. ως προς την ακτινοβολία, πολλαπλασιάστηκε το πρώτο μέλος των εξισώσεων με την εξίσωση (15) όπως και στην περίπτωση 2.2.4.

Κώδικας MATLAB: περίπτωση (a)

```

1  %running the equations separately, integration with time:
2  %monod: dSdt= -m*S, S0(mg)= V*density= 9.5*pi(3D^2-0.3D-0.01^2)/6= 2.8080mg
3  %(at day 0 )
4  %Schwarzchild's law: k = b*I^p, p=Schwarzchild's coefficient
5  global m b p
6  Y0 = [2.8080;0.621;0.00825]; % y0(1)= S0(mg), y0(2)=CI0, y0(3) = I0(kW/m2)
7  m = 6.4089e-04; % (1/days), estimation by fitting the values of S in Monod
8  %(assumed as a function of the pellet's D) [script: simpleMonod]
9  b = 0.0015;
10 p = 0.4; %predictions by fitting Schwarz. to CI data (script:Schwarz_p_estimation)
11 % To solve the ODE defined in subslode.m over the interval 0 < t < 180, we invoke ODE15s:
12 t0 = 0;
13 tfinal = 180;
14 tspan = [t0 tfinal];
15 Yinit = Y0; % Define initial conditions
16 options = odeset('RelTol',1E-5);
17 [t,y] = ode15s(@schwarzlode,tspan,Yinit,options);
18 times = [1 30 60 90 120 150 180]';
19 ci = [0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695 ]';
20 %carbonyl index data
21 sd = [2.808030137 2.702221341 2.636226669 2.622446426 2.607811068 2.560087502 2.536283581]';
22 %assumed values of S as a function of the pellet's diameter
23 figure(figure);
24 plot(t,y(:,1),times,sd,'+'),...
25     legend('-m*S','Substrate data (mg)','Location','best')
26     title('Coupled ODEs, dS/dt'),xlabel('time [days]'),...
27     ylabel('S (t)')
28 figure(figure)
29 plot(t,y(:,2),times,ci,'o'),...
30     legend('b*(I^p), b=0.0015,p=0.4','CI data','Location','best')
31     title('Coupled ODEs, dCI/dt'),xlabel('time [days]'),...
32     ylabel('CI (t)')
33 function dydt = schwarzlode(t,y)
34 % Returns derivative for integration of S
35 global m b p
36 dydt = [- m*y(1); %monod: y(1) = S (mg)
37         b*(y(3)^p); %sigmoid: y(2)=CI
38         0.0095*t.^0.7926]; % y(3)=I, the derivative from the Rad vs t plot
39 end
40

```

Κώδικας MATLAB: περίπτωση (b)

```

1  %running the equations separately,integration with time:
2  %monod: dSdt= -m*S, S0(mg)= V*density= 9.5*pi(3D^2-0.3D-0.01^2)/6= 2.8080mg
3  %(at day 0 )
4  %sigmoid derivative: dCI/dt =0.0165(t^0.7926)*a*b*exp(-b*(I-c))/(1+exp(-b*(I-c)))^2
5  global m a b c
6  Y0 = [2.8080;0.621;0.00825]; % y0(1)= S0(mg), y0(2)=CI0, y0(3) = I0(kw/m2)
7  m = 6.4089e-04; %(1/days),estimation by fitting the values of S in Monod
8  %(assumed as a function of the pellet's D) [script: simpleMonod]
9  a = 1.0272;
10 b = 0.0143;
11 c = 167.3395; %values taken from the sigmoid's plot
12 % To solve the ODE defined in subs1ode.m over the interval 0 < t < 180, we invoke ODE15s:
13 t0 = 0;
14 tfinal = 180;
15 tspan = [t0 tfinal];
16 Yinit = Y0; % Define initial conditions
17 options = odeset('RelTol',1E-5);
18 [t,y] = ode15s(@subs1ode,tspan,Yinit,options);
19 times = [1 30 60 90 120 150 180]';
20 ci = [0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695 ]';
21 %carbonyl index data
22 sd = [2.808030137 2.702221341 2.636226669 2.622446426 2.607811068 2.560087502 2.536283581]';
23 %assumed values of S as a function of the pellet's diameter
24 figure(figure);
25 plot(t,y(:,1),times,sd,'+'),...
26     legend('-m*S','Substrate data (mg)','Location','best')
27     title('Coupled ODEs, dS/dt'),xlabel('time [days]'),...
28     ylabel('S (t)')
29 figure(figure)
30 plot(t,y(:,2),times,ci,'o'),...
31     legend('0.0095*(t^0.7926)*a*b*exp(-b*(I-c))/(1+exp(-b*(I-c)))^2','CI data','Location','best')
32     title('Coupled ODEs, dCI/dt'),xlabel('time [days]'),...
33     ylabel('CI (t)')
34 function dydt = subs1ode(t,y)
35 % Returns derivative for integration of S
36 global m a b c
37 dydt = [- m*y(1); %monod: y(1) = S (mg)
38         0.0095*(t.^0.7926)*a*b*exp(-b*(y(3)-c))/(1+exp(-b*(y(3)-c)))^2; %sigmoid: y(2)=CI
39         0.0095*(t.^0.7926)*a*b*exp(-b*(y(3)-c))/(1+exp(-b*(y(3)-c)))^2]; % the derivative from the Red up t plot

```


Κώδικας MATLAB: περίπτωση (b) ως προς την ακτινοβολία

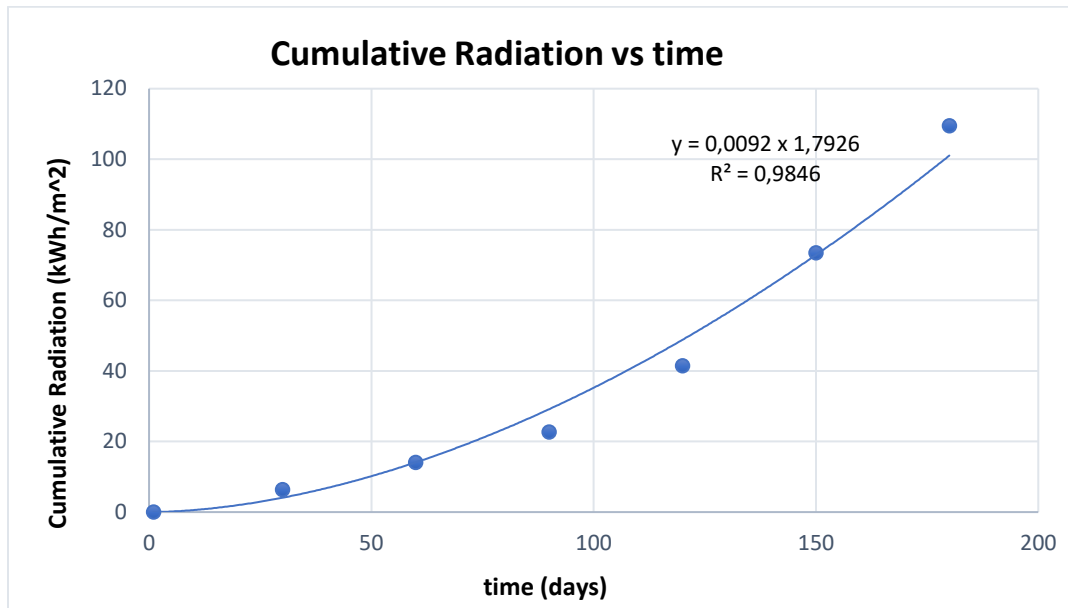
```

1 %running the equations separately,integration with Radiation:
2 %monod: dSI= -m*S*7.6257*I^0.4422, S0(mg)= V*density= 9.5*pi(3D^2-0.3D-0.01^2)/6= 2.8080mg
3 %sigmoid derivative: dCI/dI = a*b*exp(-b*(I-c))/(1+exp(-b*(I-c)))^2
4 global m a b c
5 S0 = [2.8080;0.621]; % s0(1)= S0(mg), s0(2)=CI0
6 m = 6.4089e-04; % (1/days),estimation by fitting the values of S in Monod
7 % (assumed as a function of the pellet's D)
8 a = 1.0272;
9 b = 0.0143;
10 c = 167.3395; %values taken from the sigmoid's plot
11 % To solve the ODE defined in radiode.m over
12 % the interval 0 < I < 110, we invoke ODE15s:
13 i0 = 0;
14 ifinal = 110;
15 ispan = [i0 ifinal];
16 Sinit = S0; % Define initial conditions.
17 options = odeset('RelTol',1E-5);
18 [i,s] = ode15s(@radiode,ispan,Sinit,options);
19 ci = [0.621046858 0.609643415 0.381948003 0.714194398 0.557930899 0.64444732 0.588146695 ]';
20 %carbonyl index data
21 Id = [0.00825 6.31855114 14.03150679 22.62211057 41.46023253 73.41394555 109.4580202]';
22 %Cumulative Radiation data (kW/m2)
23 sd = [2.808030137 2.702221341 2.636226669 2.622446426 2.607811068 2.560087502 2.536283581]';
24 %assumed values of S as a function of the pellet's diameter
25 %plot(i,s(:,1),i,s(:,2),'-',Id,ci,'o',Id,sd,'+'),...
26 % legend('-m*S*7.62*I^0.44','a*b*exp(-b*(I-c))/(1+exp(-b*(I-c)))^2','CI data','Substrate data (mg)','Location','best')
27 % title('Coupled ODEs, dS/dI'),xlabel('Cumulative Radiation [kW/m2]'),...
28 % ylabel('S (I)')
29
30 %plot them separately
31 figure(figure)
32 plot(i,s(:,1),'-',Id,sd,'+'),...
33 legend('-m*S*7.62*I^0.44','Substrate data (mg)','Location','best')
34 title('Coupled ODEs, dS/dI'),xlabel('Cumulative Radiation [kW/m2]'),...
35 ylabel('S (I)')
36 figure(figure)
37 plot(i,s(:,2),'-',Id,ci,'o'),...
38 legend('a*b*exp(-b*(I-c))/(1+exp(-b*(I-c)))^2','CI data','Location','best')
39 title('Coupled ODEs, dCI/dI'),xlabel('Cumulative Radiation [kW/m2]'),...
40 ylabel('CI (I)')
41
42 function dsdi = radiode(i,s)
43 % Returns derivative for integration of S
44 global m a b c
45 dsdi = [- m*s(1)*7.6257*(i.^0.4422); %monod: s(1) = S (mg)
46         a*b*exp(-b*(i-c))/(1+exp(-b*(i-c)))^2]; %sigmoid: s(2)=CI
47 end
48

```

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα του κάθε κώδικα που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας (κεφάλαιο 2.)



Διάγραμμα 1: Αθροιστική απορροφηθείσα ακτινοβολία σε διάστημα 6 μηνών

Στο διάγραμμα 1 απεικονίζεται η αθροιστική ακτινοβολία κατά την διάρκεια του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, ο συλλογισμός πίσω από τον τρόπο υπολογισμού των τιμών της αθροιστικής ακτινοβολίας για κάθε μέτρηση είναι ο εξής:

Το όργανο μέτρησης κατά τη διάρκεια του πειράματος έδινε δεδομένα κάθε 2 ώρες για την ένταση της ακτινοβολίας σε (Lux). Αθροίζοντας τα δεδομένα αυτά για κάθε ημέρα και μετατρέποντας τα σε kWh/m² χρησιμοποιώντας την εξίσωση

$$I \text{ (kWh/m}^2\text{)} = I \text{ (Lux)} * 7.9 * 10^{-6},$$

προκύπτουν οι τιμές της αθροιστικής ακτινοβολίας για κάθε ημέρα. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν οι τιμές για κάθε πρώτη ημέρα του επόμενου μήνα.

Πίνακας 1: Τιμές αθροιστικής ακτινοβολίας ανά ημέρα

Ημέρα	Αθροιστική ακτινοβολία (kWh/m ²)
1	0,00825
30	6,31855
60	14,03151
90	22,62211
120	41,46023
150	73,41394
180	109,45802

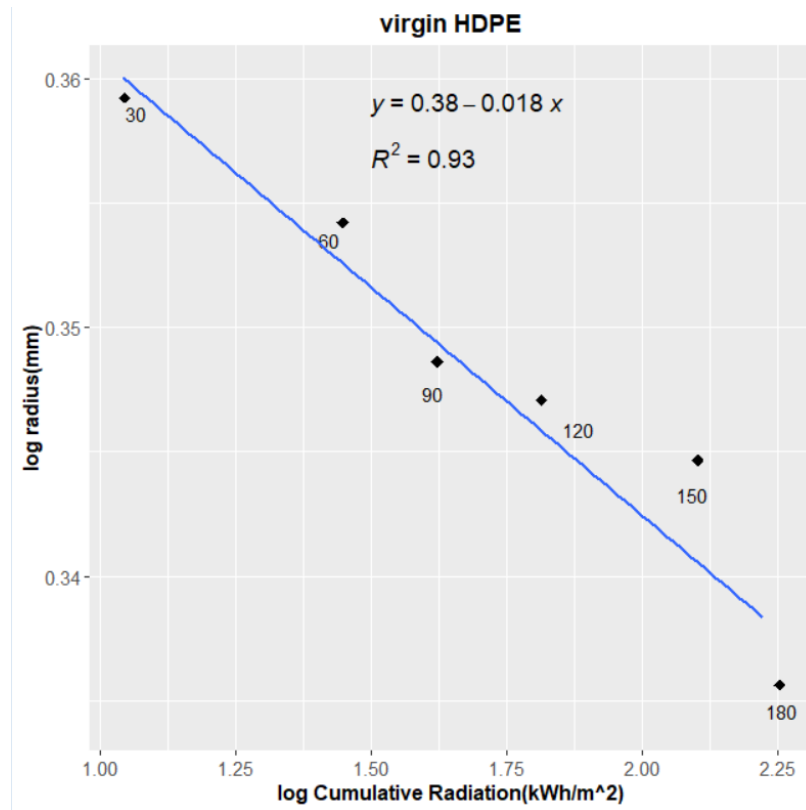
Καθώς το πείραμα διήρκησε από τους μήνες Δεκέμβριο έως Ιούνιο είναι λογικό να παρατηρείται πιο απότομη αύξηση των τιμών της ακτινοβολίας από τον 3^ο μήνα (τέλη Φεβρουαρίου) καθώς λόγω της αύξησης των ωρών που υπάρχει ηλιοφάνεια, το όργανο καταγράφει ακτινοβολία για περισσότερες ώρες της ημέρας.

Οι παραπάνω τιμές, σε όσες περιπτώσεις χρειάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν αυτούσιες για όλες τις προσπάθειες προσαρμογής που ακολούθησαν .

Πίνακας 2: Δεδομένα μετρήσεων της ακτίνας κατά τη διάρκεια του πειράματος για κάθε τύπο πλαστικού

Τύπος πλαστικού	Μήνας	Ακτίνα (mm)	Τύπος πλαστικού	Μήνας	Ακτίνα (mm)
Παρθένα σφαιρίδια HDPE (vHDPE)	0	2,30163	Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE (wHDPE)	0	2,1939
	1	2,28821		1	2,152643
	2	2,26164		2	2,1265
	3	2,22964		3	2,121
	4	2,22229		4	2,115143
	5	2,20883		5	2,095929
	6	2,16507		6	2,086278
Τύπος πλαστικού	Μήνας	Ακτίνα (mm)	Τύπος πλαστικού	Μήνας	Ακτίνα (mm)
Παρθένα σφαιρίδια PP (vPP)	0	2,06525	Γηρασμένα σφαιρίδια PP (wPP)	0	2,05650
	1	2,019		1	2,04736
	2	1,91086		2	2,01493
	3	1,905		3	1,99714
	4	1,85771		4	1,95086
	5	1,85407		5	1,81686
	6	1,825		6	1,75436

3.1. Αποτελέσματα γραμμικού μοντέλου στηριζόμενου στον νόμο του Schwarzschild Κινητική αποδόμηση λόγω φωτοοξειδωσης

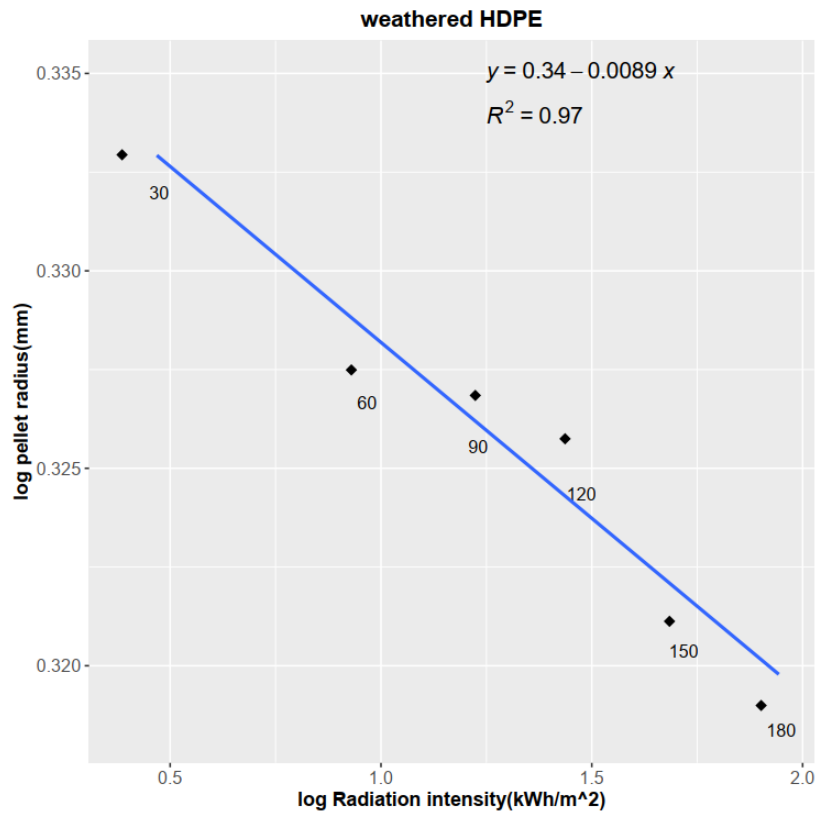


*Διάγραμμα 2: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία:
Παρθένα σφαιρίδια HDPE*

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2.1, για την πρώτη προσπάθεια χρησιμοποιήθηκε μια απλή εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης που αναπαριστά την γραφική επαλήθευση του νόμου του Schwarzschild, στο περιβάλλον της γλώσσας R:

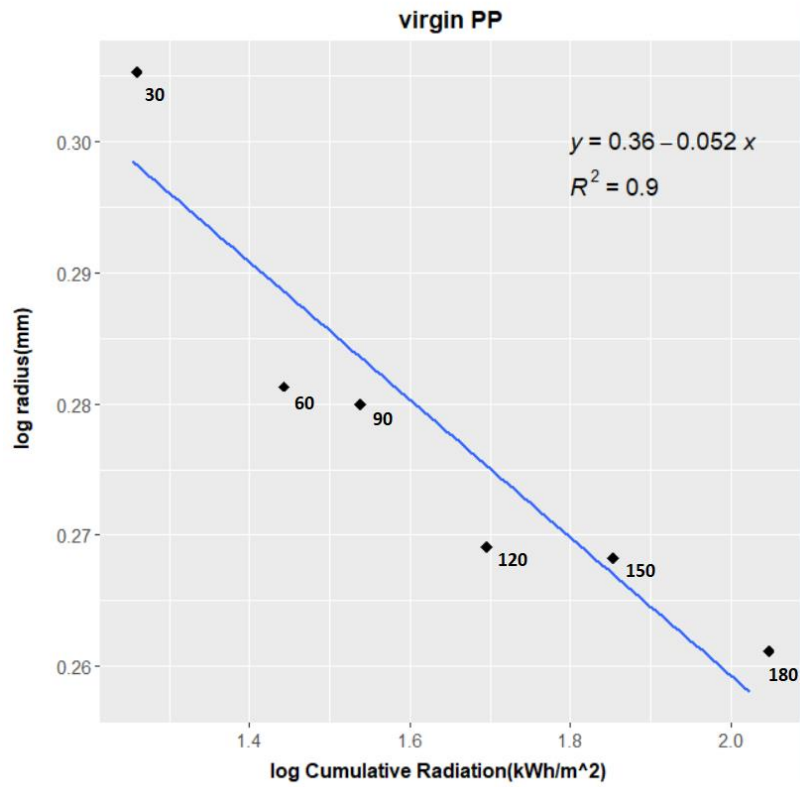
$\log r = c - a \cdot \log I$ (εξίσωση 5).

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα για τα δεδομένα των παρθένων σφαιριδίων HDPE, ως μεταβλητή y ορίστηκε ο λογάριθμος της ακτίνας των σφαιριδίων και x ο λογάριθμος της αθροιστικής ακτινοβολίας, όπως αυτά εκτιμήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Δίπλα από κάθε σημείο εμφανίζονται οι αντίστοιχες ημέρες ακτινοβολήσης. Από την κλίση της ευθείας μπορούμε να λάβουμε τον συντελεστή Schwarzschild, p , με τιμή ίση με 0,018 με συντελεστή προσδιορισμού R^2 ίσο με 0.93.



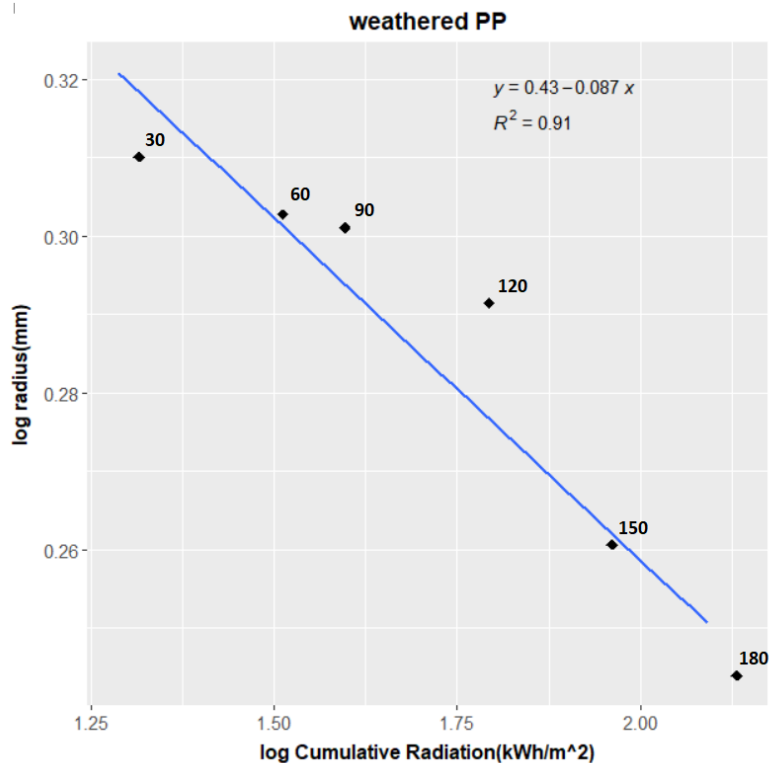
*Διάγραμμα 3: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία:
Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE*

Αντίστοιχα, από το Διάγραμμα 3 για τα σφαιρίδια του γηρασμένου HDPE, προκύπτει ο συντελεστής Schwarzschild με τιμή $p = 0.0089$ και συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.97$.



Διάγραμμα 4: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας ως προς την αθροιστική ακτινοβολία: Παρθένα σφαιρίδια PP

Στην περίπτωση των σφαιριδίων παρθένου PP, παρατηρείται ο μικρότερος συντελεστής προσδιορισμού συγκριτικά με τα υπόλοιπα σφαιρίδια, παραμένοντας όμως σε ποσοστό 90%.



Διάγραμμα 5: Λογαριθμική απεικόνιση της μεταβολής της ακτίνας των ως προς την ακτινοβολία: Γηρασμένα σφαιρίδια PP

Στην περίπτωση των γηρασμένων σφαιριδίων PP, η τελευταία μέτρηση δεν αντιστοιχεί στην ακριβή ημέρα του πειράματος καθώς οι μετρήσεις σταμάτησαν 8 ημέρες νωρίτερα. Επομένως, η τιμή της ακτίνας για το σημείο αυτό είναι πιθανό να έχει μια μικρή απόκλιση από την πραγματική. Ωστόσο, λόγω του μικρού διαστήματος που απέχει από τις υπόλοιπες μετρήσεις, η διαφορά αυτή θεωρήθηκε αμελητέα.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα προσαρμογής του νόμου του Schwarzschild για κάθε τύπο πλαστικού που εξετάστηκε

Είδος πλαστικού	Συντελεστής Schwarzschild, p	R ²
Παρθένο HDPE	0.0180	0.93
Γηρασμένο HDPE	0.0089	0.97
Παρθένο PP	0.052	0.90
Γηρασμένο PP	0.087	0.91

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούνται τιμές του συντελεστή προσδιορισμού $R^2 \geq 0.9$, οι οποίες θεωρούνται αρκετά ικανοποιητικές τιμές στην πρόβλεψη μοντέλων. Η μείωση της ακτίνας των σφαιριδίων σε κάθε περίπτωση συνάδει με την γραμμική μεταβολή που προβλέπει η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο, οι μεταβολές στις τιμές των ακτίνων των σφαιριδίων είναι πολύ μικρές μετά από ακτινοβόληση 6 μηνών με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό κριτήριο επιλογής αυτού του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του παρθένου HDPE, η διαφορά μεταξύ της ακτίνας των σφαιριδίων πριν ξεκινήσει το πείραμα και της μέτρησης που λήφθηκε στο τέλος του πειράματος (την ημέρα 180) είναι μόλις 0,136 mm.

Αντίστοιχα για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE, η διαφορά αυτή είναι στα 0,107 mm ενώ για τα παρθένα και τα γηρασμένα σφαιρίδια PP η διαφορά είναι ελαφρώς μεγαλύτερη, στα 0,240 mm και 0,30 mm αντίστοιχα (10-15% μείωση). Επομένως, καθώς θεωρήθηκε ότι οι μετρήσεις δεν παρουσίασαν ικανοποιητική μεταβολή συνεχίστηκε η αναζήτηση ενός πιο ασφαλούς μοντέλου.

Για τις επόμενες προσπάθειες χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του καρβονυλικού δείκτη CI, όπως μετρήθηκαν στο πείραμα από το οποίο λήφθηκαν τα δεδομένα για την μελέτη που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 4: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβόλησης – Πλαστικά: virgin HDPE

Τύπος πλαστικού	Μήνας	Τιμή δείκτη CI
Παρθένα σφαιρίδια HDPE (vHDPE)	0	0,03612680473
	1	0,03045879167
	2	0,08402406448
	3	-
	4	0,03086685248
	5	0,03092879446
	6	0,05650922675

Πίνακας 5: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβόλησης – Πλαστικά: weathered HDPE

Τύπος πλαστικού	Μήνας	Τιμή δείκτη CI
Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE (wHDPE)	0	0.621046858
	1	0.609643415
	2	0.381948003
	3	0.714194398
	4	0.557930899
	5	0.644447320
	6	0.588146695

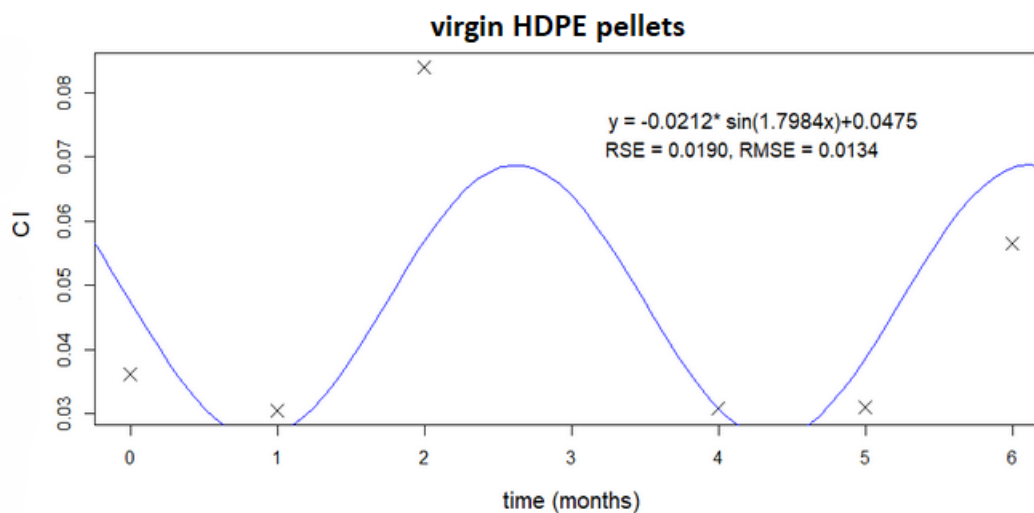
Πίνακας 6: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβόλησης – Πλαστικά: virgin PP

Τύπος πλαστικού	Μήνας	Τιμή δείκτη CI
Παρθένα σφαιρίδια PP (vPP)	0	0.2132306220
	1	0.3000000000
	2	0.4493999495
	3	0.2348523468
	4	0.4095612673
	5	0.4721185394
	6	0.4796072410

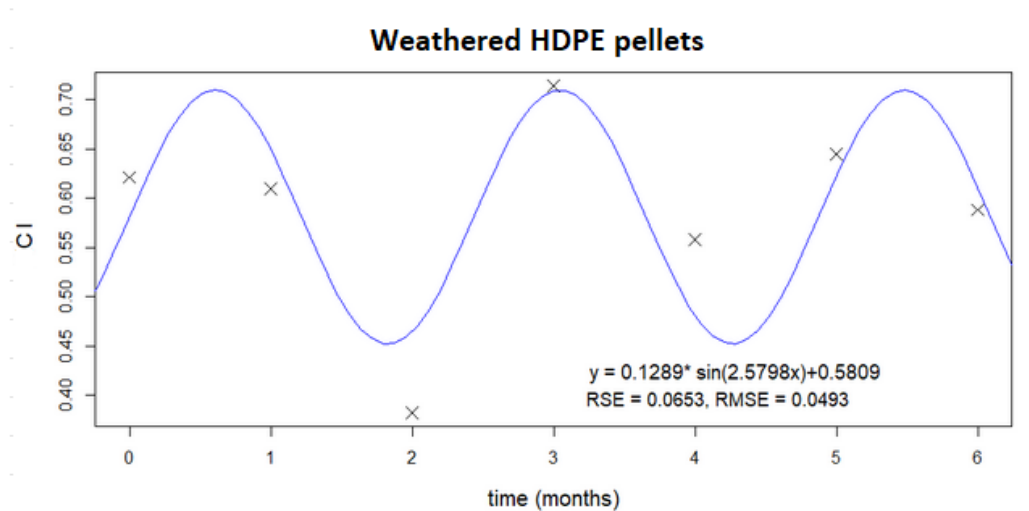
Πίνακας 7: Δεδομένα καρβονυλικού δείκτη (CI) ανά μήνα ακτινοβολήσης – Πλαστικά: weathered PP

Τύπος πλαστικού	Μήνας	Τιμή δείκτη CI
Γηρασμένα σφαιρίδια PP (vPP)	0	0.761778898
	1	0.800000000
	2	0.598980519
	3	0.533565462
	4	0.662913865
	5	0.672262452
	6	0.792351500

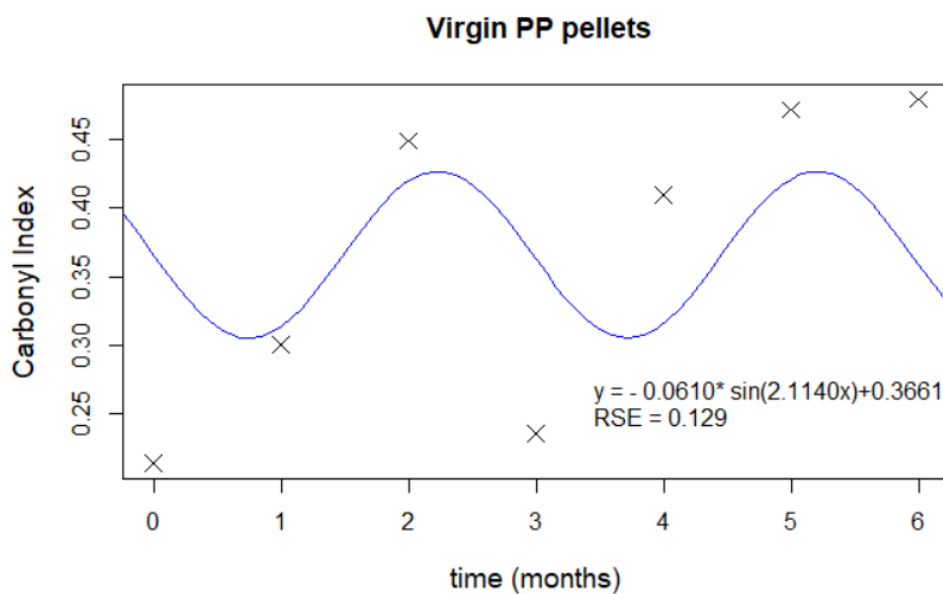
3.2. Αποτελέσματα ημιτονοειδών συναρτήσεων



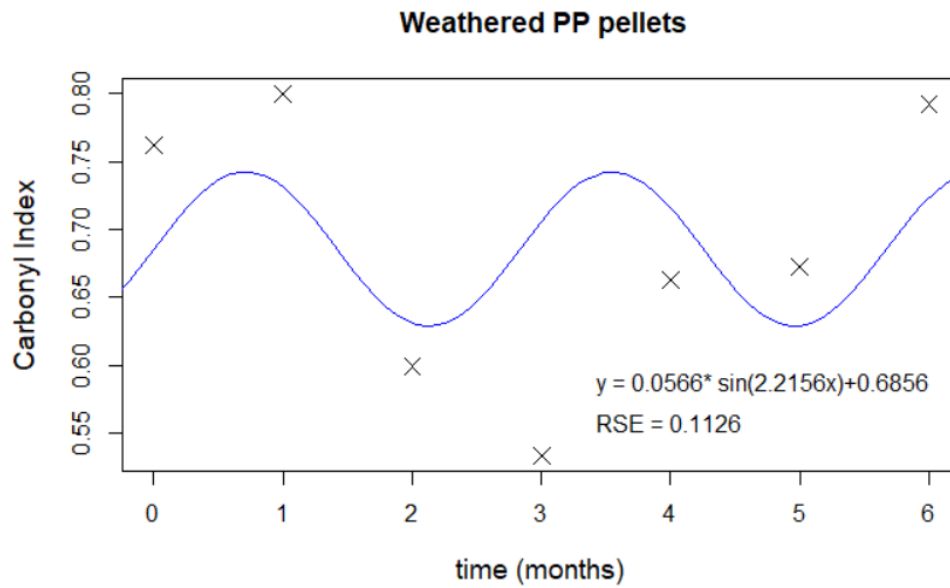
Διάγραμμα 6: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Παρθένα σφαιρίδια HDPE



Διάγραμμα 7: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE



Διάγραμμα 8: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Παρθένα σφαιρίδια PP



Διάγραμμα 9: Προσαρμοσμένη ημιτονοειδής εξίσωση της μεταβολής του καρβονυλικού δείκτη CI ως προς τον χρόνο: Γηρασμένα σφαιρίδια PP

Στα παραπάνω διαγράμματα αποτυπώνεται η προσπάθεια προσαρμογής της εξίσωσης

$y = a \sin(bt) + C$, (εξίσωση 6)

στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη, όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 2.2.2 της μεθοδολογίας.

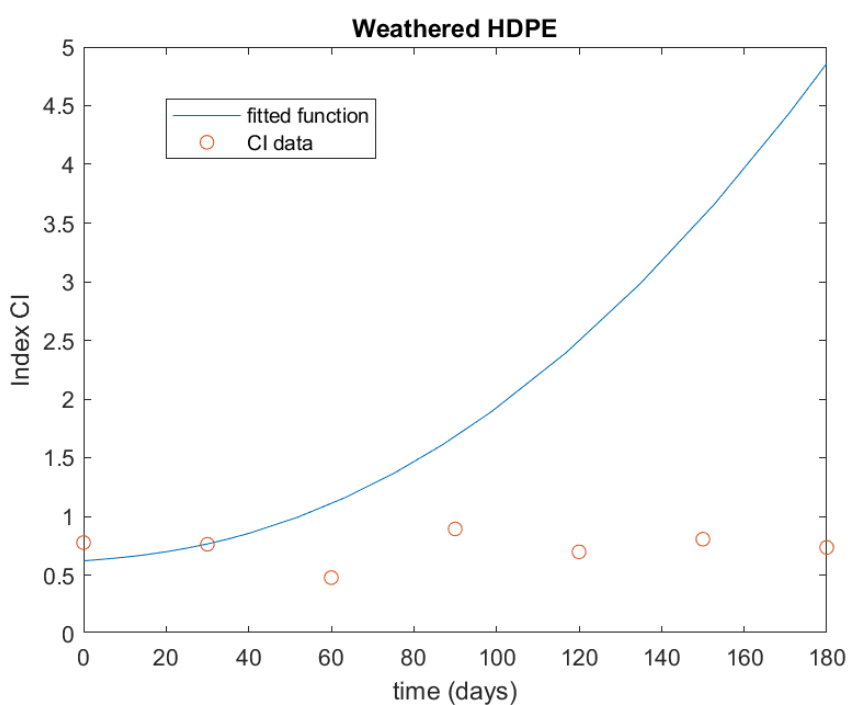
Πίνακας 8: Αποτελέσματα προσαρμογής της εξίσωσης 6 στα δεδομένα του δείκτη CI

Παράμετρος Τύπος Πλαστικού	a	b	C	RSE	RMSE
vHDPE	-0.0212	1.7984	0.0475	0.0190	0.0134
wHDPE	0.1289	2.5798	0.5809	0.0653	0.0493
vPP	-0.0610	2.1140	0.3661	0.1290	-
wPP	0.0566	2.2156	0.6856	0.1126	-

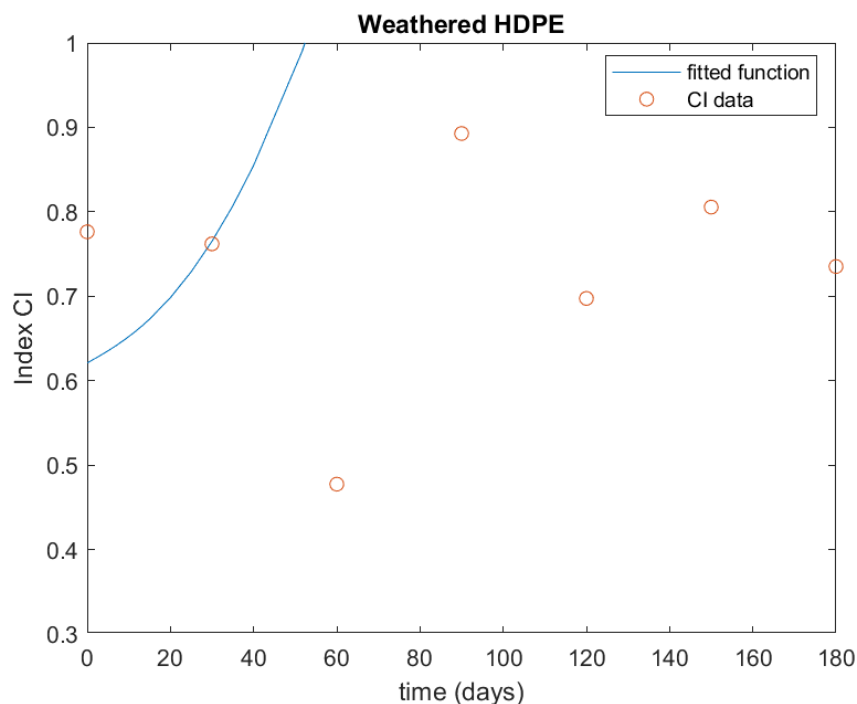
3.3. Αποτελέσματα συνδυασμού κινητικής Monod με το νόμο του Schwarzschild

3.3.1. Μεταβαλλόμενη ανάπτυξη βιομάζας

Στο διάγραμμα 10 φαίνεται η συμπεριφορά και το εύρος της καμπύλης με την προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα χωρίς την οριοθέτηση του άξονα γ. Ωστόσο, στο διάγραμμα 11 έχουν τεθεί τα ίδια όρια με το διάγραμμα της επόμενης προσπάθειας προκειμένου να υπάρξει ομοιομορφία και καθαρή αποτύπωση της καμπύλης στο εύρος των δεδομένων.



Διάγραμμα 10: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE



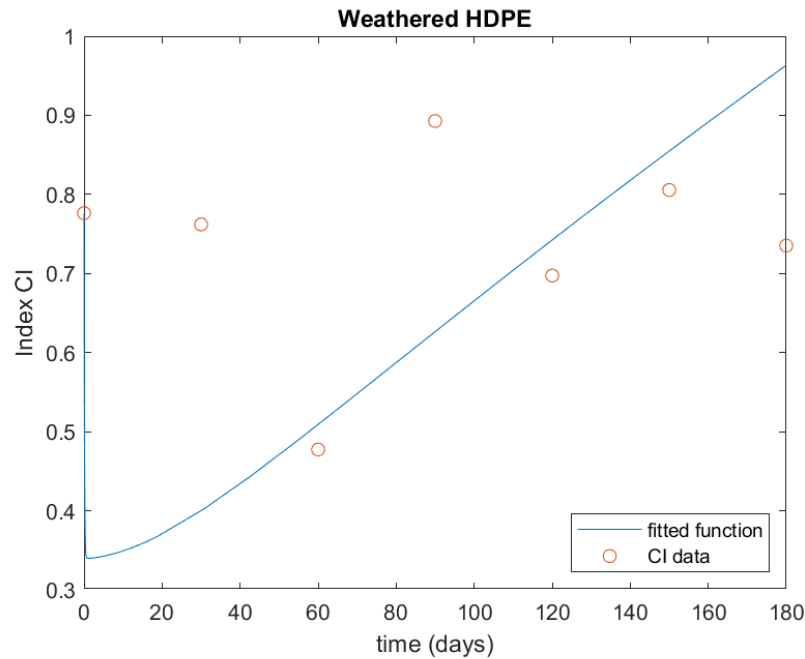
Διάγραμμα 11: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

Προχωρώντας στην ένωση των κινητικών εξισώσεων Monod και Schwarzschild, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2.3, και με την χρήση των δεδομένων της απορρόφησης των δειγμάτων για την ποσοτικοποίηση της ανάπτυξης βιοφίλμ, βλέπουμε πως η προσαρμογή της τελικής εξίσωσης:

$$\frac{dS}{dt} = -m [X][S] + b I^p \text{ (εξίσωση 10),}$$

παρουσιάζει εμφανή απόκλιση από τα δεδομένα καθώς ακολουθείται μια συνεχής εκθετική μορφή. Δεν υπολογίστηκε κάποιο σφάλμα σε αυτή την περίπτωση εφόσον είναι προφανής η αστοχία του μοντέλου. Επίσης, δεν παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα υπόλοιπα σφαιρίδια HDPE και PP. Σαφώς ο μεγάλος αριθμός παραδοχών (μέθοδος υπολογισμού της βιομάζας X, χρήση του δείκτη CI ως περιοριστικό υπόστρωμα, απλοποιήσεις στην κινητική Monod) και ο μικρός όγκος δεδομένων (έξι μετρήσεις για το διάστημα των έξι μηνών) ακτινοβολήσης είναι παράγοντες που πιθανόν οδήγησαν στην αστοχία αυτή.

3.3.2. Θεώρηση σταθερής βιομάζας



Διάγραμμα 12: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της εξίσωσης 10 (με απαλοιφή του όρου X) στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη : Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

Και σε αυτή την περίπτωση, όπου έγινε ακόμη μεγαλύτερη απλοποίηση της εξίσωσης, αφαιρώντας των παράγοντα X για την ανάπτυξη βιομάζας

$$\left(\frac{dS}{dt} = -m [S] + b I^p\right),$$

παρατηρείται πλήρης έλλειψη σύγκλισης μεταξύ των προβλέψεων του μοντέλου και των παρατηρούμενων τιμών. Ο αριθμός των παραμέτρων παραμένει αρκετά υψηλός σε σχέση με τον αριθμό των δεδομένων γεγονός που αποτελεί εμπόδιο στην πραγματοποίηση μιας ασφαλούς πρόβλεψης. Μία τέτοια συνθήκη μπορεί να οδηγήσει σε υπερπροσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα (overfitting) και κατ' επέκταση σε αδυναμία εφαρμογής του σε δεδομένα δοκιμής. Με τον αριθμό των παραμέτρων να είναι πολύ κοντά στον αριθμό των δεδομένων (4 παράμετροι και 6 μετρήσεις), το μοντέλο έχει πολύ μικρό αριθμό βαθμών ελευθερίας με αποτέλεσμα οι υποθέσεις του να είναι ασταθείς και να υπάρχει ο κίνδυνος λανθασμένων συμπερασμάτων.

3.4. Αποτελέσματα συνδυασμού κινητικής Monod με την παράγωγο σιγμοειδούς εξίσωσης

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις:

$$S = \frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right) \text{ (εξίσωση 13)}$$

και

$$\frac{dS}{dt} = -m \left[\frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] + \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1+e^{-b(t-c)})^2} \text{ (εξίσωση 14),}$$

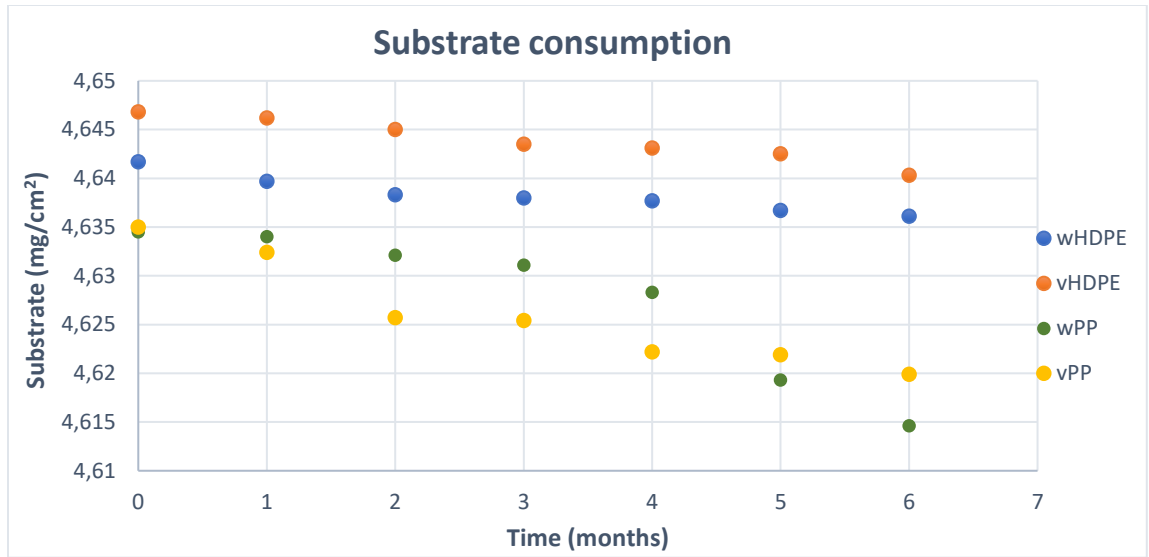
λαμβάνουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για τις τιμές του υποστρώματος S ως συνάρτηση της ακτίνας :

Πίνακας 9: Δεδομένα μετρήσεων μέσης διαμέτρου σφαιριδίων κατά τη διάρκεια του πειράματος

Τύπος πλαστικού	Μήνας	0	1	2	3	4	5	6
vHDPE	Τιμή διαμέτρου D (mm)	4.6032	4.5764	4.5233	4.4593	4.4446	4.4177	4.3301
wHDPE		4.3878	4.3053	4.2530	4.2420	4.2300	4.1918	4.1725
vPP		4.1305	4.038	3.8217	3.8100	3.7154	3.7081	3.6500
wPP		4.1130	4.0947	4.0298	3.9943	3.9017	3.6337	3.5087

Πίνακας 10: Αποτελέσματα επίλυσης της εξίσωσης 13 με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα για κάθε τύπο πλαστικού

Τύπος πλαστικού	Μήνας	0	1	2	3	4	5	6
vHDPE	Τιμή υποστρώματος S (mg/cm ²)	4.64756	4.64696	4.64576	4.64428	4.64393	4.64329	4.64115
wHDPE		4.64257	4.64052	4.63919	4.63890	4.63860	4.63759	4.63707
vPP		4.63593	4.63334	4.62679	4.62642	4.62330	4.62305	4.62105
wPP		4.63545	4.63494	4.63310	4.63207	4.62930	4.62048	4.61591



Διάγραμμα 13: Μεταβολή του Υποστρώματος κατά τη διάρκεια του πειράματος για κάθε τύπο πλαστικού

Όπως προαναφέρθηκε (υποκεφάλαιο 2.2.4), ακολουθώντας τον συλλογισμό κατά τον οποίο οι στρώσεις της επιφάνειας του πολυμερούς σταδιακά αποκολλώνται κατά την γήρανση, υπολογίστηκε η συγκέντρωση του υποστρώματος μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\frac{dCI}{dt} = \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1+e^{-b(t-c)})^2} \quad (\text{εξίσωση 12b}),$$

$$S = \frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right) \quad (\text{εξίσωση 13}),$$

$$\frac{dS}{dt} = -m \left[\frac{0.01\rho}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] + \frac{a b e^{-b(t-c)}}{(1+e^{-b(t-c)})^2} \quad (\text{εξίσωση 14}),$$

$$\frac{dt}{dI} = 7.6257 I^{-0.4422} \quad (\text{εξίσωση 15})$$

και

$$\frac{dS}{dI} = -m \left[\frac{9.5}{6 D^2} (3D^2 - 0.03D + 0.01^2) \right] 7.6257 I^{-0.4422} \left(\frac{10^{-4} \text{m}^2}{\text{cm}^2} \right) + \frac{a b e^{-b(I-c)}}{(1+e^{-b(I-c)})^2} \quad (\text{εξίσωση 16})$$

Παρατηρούμε πως με βάση τα δεδομένα του πίνακα 10 σε συνδυασμό με την απεικόνιση τους στο διάγραμμα 13, παρουσιάζεται μια πολύ μικρή μείωση στις τιμές της συγκέντρωσης. Με στρογγυλοποίηση μάλιστα στο 2^ο δεκαδικό ψηφίο, φαίνεται να παραμένει σταθερή. Για να στηριχθεί σε αυτή τη μέθοδο το μοντέλο και να μπορέσει να προκύψει μια βάσιμη πρόβλεψη για τον ρυθμό με τον οποίο διενεργείται η διαδικασία θεωρούμε πως απαιτείται σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα παρατήρησης της συμπεριφοράς αυτής, καθώς το πείραμα δεν διεξάγεται σε επιταχυμένες συνθήκες γήρανσης, όπως σαφώς και η ύπαρξη περισσότερων

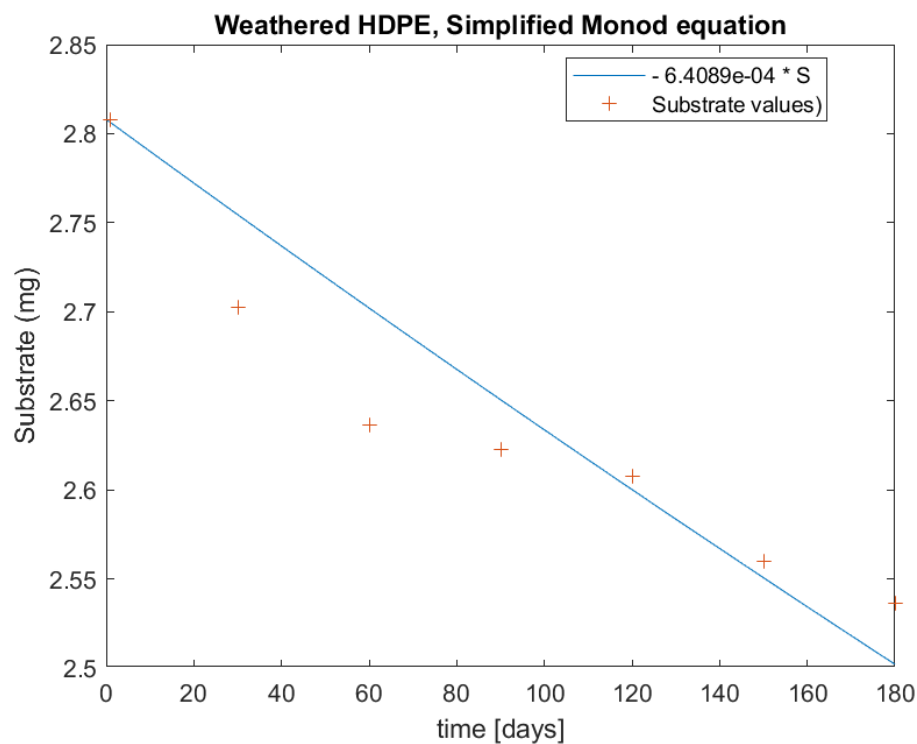
μετρήσεων. Η μείωση στις τιμές της συγκέντρωσης για τα σφαιρίδια PP παρουσιάζεται ελαφρώς πιο έντονη από αυτή των σφαιριδίων HDPE (σε παρθένα και γηρασμένα εξίσου) χωρίς όμως κάποια αξιοσημείωτη διαφορά.

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθεται μόνο το διάγραμμα που εμφανίζει τα δεδομένα της συγκέντρωσης του υποστρώματος S σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα διαγράμματα του κώδικα MATLAB που παρουσιάζεται στο υποκεφάλαιο 2.2.4 δεν εμφανίζουν την προτεινόμενη εξίσωση επομένως συμπεραίνουμε ότι είναι αδύνατο να υπάρξει σύγκλιση με τα δεδομένα. Η πολυπλοκότητα της εξίσωσης και ο αριθμός παραμέτρων σε σχέση με τα δεδομένα μας και σε αυτή την περίπτωση αποτελούν βασικό εμπόδιο στη λήψη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων.

3.5. Αποτελέσματα διαχωρισμού των επιλεγμένων εξισώσεων

Λόγω των προβληματισμών και των αστοχιών που αναλύθηκαν παραπάνω, στην τελευταία περίπτωση που εξετάστηκε οι εξισώσεις χωρίστηκαν, προκειμένου να δημιουργηθούν δύο πιο απλές οι οποίες λειτουργώντας παράλληλα αποτυπώνουν την λειτουργία των δύο διεργασιών (φώτο- και βιο αποδόμηση).

A. Απλοποιημένη κινητική Monod για την αποτύπωση της βιοαποδόμησης - Νόμος του Schwarzschild για την αποτύπωση της φωτοοξείδωσης



Διάγραμμα 14: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της κινητικής Monod στα δεδομένα του υποστρώματος: Γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

Πίνακας 11: Δεδομένα υποστρώματος S για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

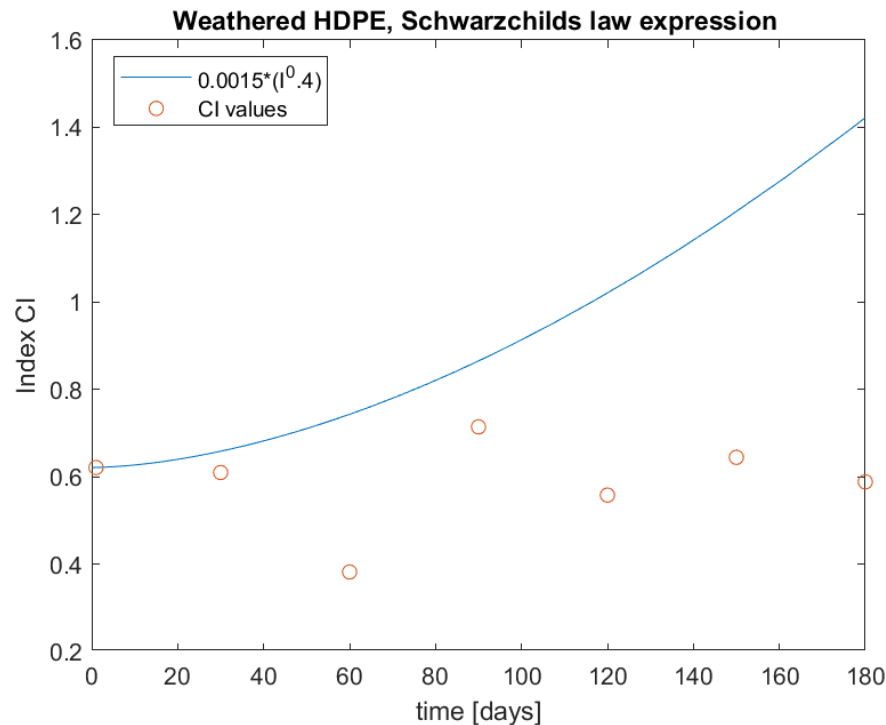
Τιμή διαμέτρου σφαιριδίων wHDPE, D (mm)	Τιμή υποστρώματος, S (mg) (εξίσωση 17)	Ημέρες (days)
4,3878	2.808030137	0
4,3053	2.702221341	30
4,2530	2.636226669	60
4,2420	2.622446426	90
4,2303	2.607811068	120
4,1918	2.560087502	150
4,1725	2.536283581	180

Ανατρέχοντας στο αντίστοιχο κεφάλαιο της μεθοδολογίας (2.2.5) υπενθυμίζουμε πως στην περίπτωση (α) φαίνεται η προσαρμογή της εξίσωσης Monod με την παραδοχή ότι $S = m$ (mg) και σε συνδυασμό με τις απλοποιήσεις που έχουμε ήδη θέσει στην εξίσωση, η κατανάλωση του υποστρώματος δίνεται από την συνάρτηση:

$$dS/dt = -m' \cdot S$$

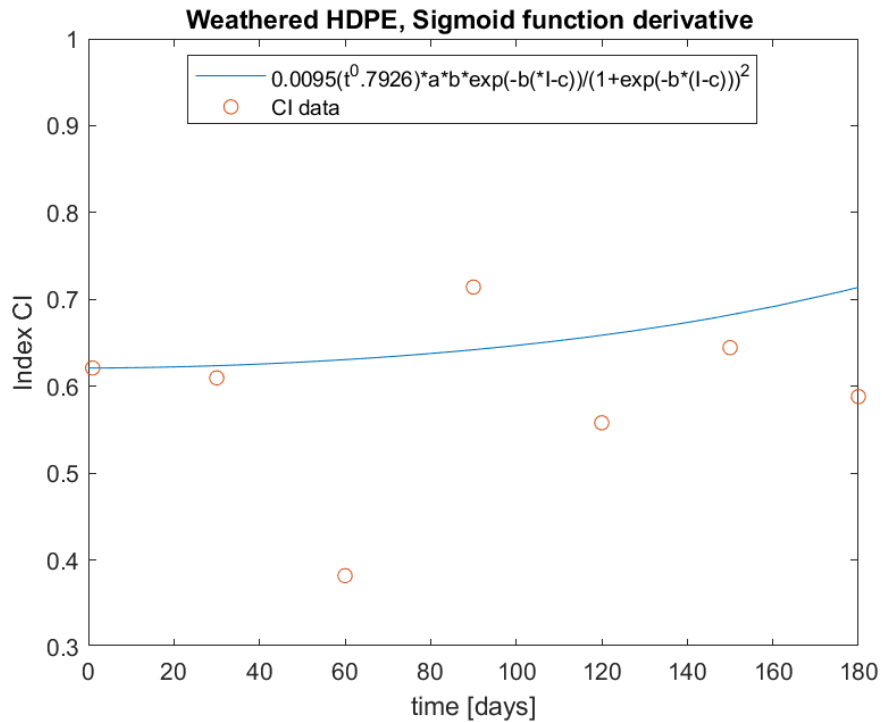
όπου $m' = 6.4089e^{-4}$ η σταθερά της εξίσωσης που περιλαμβάνει τα μεγέθη u_{max} , K_s και Y .

Από το διάγραμμα 14, λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω υποθέσεις, παρατηρείται μια αρχική πιο απότομη μείωση στις τιμές του υποστρώματος για τους πρώτους 3 μήνες (day 0 – day 60) η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από μια σχετική ακινησία προτού αυξηθεί η κλίση της ξανά. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται μία μείωση κατά ~ 0,1 mg ανά μήνα για τους πρώτους τρεις μήνες, ενώ στη συνέχεια οι τιμές παραμένουν σχεδόν σταθερές με αλλαγές μόνο στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο (με μια ελαφρώς αυξημένη αλλά αμελητέα μείωση με το πέρας του 5^{ου} μήνα). Η διακύμανση αυτή των τιμών δεν μπορεί να αποτυπωθεί από την απλοποιημένη γραμμική εξίσωση που έχει προταθεί από το μοντέλο με δεδομένη αρχική συνθήκη το σημείο $S_0 = 2.81$ mg. Ωστόσο, θα χρειαζόμασταν πολύ περισσότερες μετρήσεις σε βάθος χρόνου για να διαπιστώσουμε την σημασία της διακύμανσης αυτής και πού μπορεί να οφείλεται. Επισημαίνουμε, ακόμη, ότι ακόμα και στο χρονικό διάστημα των 6 μηνών κρίνεται αρκετά μικρή η αλλαγή καθώς πρόκειται για μία συνολική μείωση 0,27 mg υποστρώματος.



Διάγραμμα 15: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής του νόμου του Schwarzschild στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

Β. Απλοποιημένη κινητική Monod για την αποτύπωση της βιοαποδόμησης – Σιγμοειδής εξίσωση για την αποτύπωση της φωτοοξείδωσης



Διάγραμμα 16: Γραφική απεικόνιση της προσαρμογής της παραγώγου της σιγμοειδούς εξίσωσης στα δεδομένα του καρβονυλικού δείκτη για τα γηρασμένα σφαιρίδια HDPE

Τόσο στην περίπτωση της σιγμοειδούς εξίσωσης, όσο και αυτής του νόμου του Schwarzschild, δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα του δείκτη CI. Όπως εξηγήθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι εξισώσεις αδυνατούν να ακολουθήσουν την ιδιαίτερη διακύμανση που εμφανίζει ο δείκτης. Ωστόσο θεωρούμε πώς η προσέγγιση αυτή, δηλαδή ο διαχωρισμός των δύο εξισώσεων, είναι ορθότερη.

Τέλος, διαγράμματα αντίστοιχης μορφής λαμβάνονται από τα αποτελέσματα των παραπάνω εξισώσεων ως προς την ακτινοβολία, πράγμα αναμενόμενο καθώς η αθροιστική ακτινοβολία παρουσιάζει εκθετική αύξηση με τον χρόνο.

4. Προτάσεις

Θεωρούμε πως βέλτιστες είναι οι προσπάθειες προσαρμογής ενός μοντέλου πρόβλεψης σε δεδομένα πλαστικών που έχουν γηρανθεί με φυσικό τρόπο σε ένα πείραμα που δεν απομονώνονται οι διεργασίες, όπως και στην περίπτωση αυτού του πειράματος. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητο, ο κύριος στόχος του πειράματος να είναι η μελέτη της διαδικασίας αποδόμησης ώστε να λαμβάνονται συχνότερες μετρήσεις και για μεγαλύτερο βάθος χρόνου. Ακόμη θεωρείται σημαντικό να συμπεριληφθεί ως παράμετρος στην εξίσωση, ο ρυθμός ρηγμάτωσης (cracking) ενός πολυμερούς κατά τη γήρανση του. Πρόκειται για την διεργασία κατά την οποία δημιουργούνται σταδιακά ρωγμές στην επιφάνεια του πολυμερούς προτού αρχίσει η αποκόλληση κομματιών από το καλούπι του. Η μοντελοποίηση της διαδικασίας αυτής είναι αρκετά περίπλοκη ωστόσο θα βοηθούσε πολύ στην κατανόηση του ρυθμού με τον οποίο γίνεται η διεργασία της αποδόμησης. Ποιος είναι ο ρυθμός διάδοσης των ρωγμών στην επιφάνεια ενός πολυμερούς έως ότου να αρχίσουν να αποκολλώνται μέρη της επιφάνειάς του;

5. Συζήτηση

Στη διεθνή βιβλιογραφία η συχνότερη αναφορά της διεργασίας ρηγμάτωσης (cracking) ενός πολυμερούς κατά τη γήρανση του γίνεται κυρίως σε πειράματα που αφορούν σωλήνες PVC και στα οποία διενεργούνται δοκιμές κάμψης (εφελκυσμού). Ωστόσο, καθώς τα πολυμερή σε αυτές τις περιπτώσεις βρίσκονται σε επιταχυνμένες συνθήκες μηχανικών καταπονήσεων, τα αποτελέσματα τους δεν μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά για πολυμερή που υπόκεινται φυσική γήρανση και επιδρούν διαφορετικοί παράγοντες αποδόμησης τους. Ο αριθμός των πειραμάτων που καταπιάνονται με προσπάθειες μοντελοποίησης αυτής της διεργασίας σε συνθήκες φυσικής γήρανσης είναι ακόμη περιορισμένος. Σε αυτά εξετάζεται η δημιουργία ρωγμών ή τα οξειδωτικά προφίλ κατά τη διάρκεια φωτο-οξείδωσης κυρίως για δείγματα πολυπροπυλενίου ενώ λιγότερη έρευνα έχει διεξαχθεί για δείγματα HDPE (R. Yang et al., 2008). Μία σημαντική προσθήκη στην κατεύθυνση μελέτης της διεργασίας αυτής είναι η έρευνα από τους Hua Deng, Lei Su et al, στο πείραμα «Crack Patterns of Environmental Plastic Fragments», όπου παρουσιάζεται μια στοχευμένη μελέτη της ρηγμάτωσης στην επιφάνεια ενός εύρους πλαστικών δειγμάτων, αποτελούμενων κυρίως από πολυμερή πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE). Στην έρευνα αυτή, επισημαίνονται οι διαφορές που προκύπτουν λόγω των χαρακτηριστικών (μέγεθος, βαθμός γήρανσης, προσμίξεις) του πολυμερούς καθώς και οι επιρροές του περιβάλλοντος στο είδος και την έκταση των ρωγμών που δημιουργούνται. Συμπληρωματικά, μέσω της χρήσης του καρβονυλικού δείκτη CI, συνδέεται ο βαθμός οξείδωσης με τον ρυθμό ανάπτυξης των ρωγμών. Τέλος, υποστηρίζοντας την ύπαρξη ομοιομορφίας της κατανομής των ρωγμών στην επιφάνεια των πλαστικών προτείνεται ένα πρωτόκολλο κατηγοριοποίησης του βαθμού ρηγμάτωσης σε βαθμίδες, στηριζόμενο στην πυκνότητα των γραμμών ως δείκτη (Deng et al., 2022).

Επαληθεύοντας τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας και συνδυάζοντας τα με μια εκτενή έρευνα που συμπεριλαμβάνει τη χρήση εξισώσεων για τη φωτο- και βιοαποδόμηση των πλαστικών ακολουθώντας παρόμοια συλλογιστική με αυτή πίσω από τις προσπάθειες που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των πολύπλοκων αυτών διεργασιών και

την εύρεση ενός τρόπου έκφρασης του ρυθμού με τον οποίο αυτές διενεργούνται καθώς και στην δυνατότητα πρόβλεψης του χρόνου ζωής ενός πολυμερούς που βρίσκεται στο περιβάλλον.

6. Συμπεράσματα

Όπως αναφέρθηκε τόσο στη θεωρία όσο και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, η αποδόμηση των πλαστικών είναι μία πολύ περίπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία, γεγονός που καθιστά τη μελέτη της και την εύρεση κινητικών εξισώσεων που να μπορούν να την περιγράψουν εξαιρετικά δύσκολο έργο. Από την μία χρειάζεται μεγάλος όγκος δεδομένων που έχουν συλλεχθεί σε τακτά χρονικά διαστήματα προκειμένου να μπορεί να εκπαιδευτεί και στη συνέχεια να ελεγχθεί ένα μοντέλο και η προγνωστική του ικανότητα. Από την άλλη, εάν χρησιμοποιηθούν δεδομένα όπως ο δείκτης CI, η μορφή των εξισώσεων θα πρέπει να είναι αρκετά ελαστική προκειμένου να μπορεί να ακολουθήσει τις διάφορες μεταβολές που παρουσιάζονται.

Η χρήση της αθροιστικής ακτινοβολίας καθιστά το μοντέλο πιο ρεαλιστικό καθώς η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται ένα πλαστικό σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν είναι σταθερή και η αποδόμηση του επηρεάζεται από τη συνολική του έκθεση σε αυτήν. Συγκρίνοντας την χρήση της σιγμοειδούς εξίσωσης έναντι του νόμου του Schwarzschild, κρίνεται πως πιο κατάλληλη εξίσωση για την περιγραφή της επιρροής που έχει η ακτινοβολία στην αποδόμηση του πλαστικού, είναι ο προσαρμοσμένος νόμος του Schwarzschild. Η παράγωγος της σιγμοειδούς εξίσωσης, μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην περιγραφή μιας διεργασίας αποδόμησης όπου υπάρχει σταθερή έκθεση και ο ρυθμός σταθερά επιβραδύνεται έως τον πλήρη κορεσμό. Καθώς όμως έχει μια γενικευμένη σιγμοειδή μορφή, δεν μπορεί να αποτυπώσει την άμεση επίδραση της ακτινοβολίας όταν αυτή παρουσιάζει διακυμάνσεις, όπως συμβαίνει σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αντίθετα, ο νόμος του Schwarzschild με τη χρήση της αθροιστικής ακτινοβολίας μπορεί να αποτυπώσει τις δυναμικές αλλαγές στην αποδόμηση του πλαστικού με τον ρυθμό της να προσαρμόζεται αναλόγως όταν η έκθεση του στην ακτινοβολία είναι μεν συνεχής αλλά μεταβαλλόμενη.

Λόγω των πολύπλοκων διεργασιών που λειτουργούν ταυτόχρονα σε ένα πολυμερές όταν αυτό βρίσκεται στο θαλάσσιο περιβάλλον όπου δέχεται την ακτινοβολία του ήλιου και υπόκειται σε ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνειά του, είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί μία εξίσωση που να περιγράφει επαρκώς τις μεταβολές που δέχεται από τις 2 διεργασίες. Συχνά σε πειράματα όπου γίνεται προσπάθεια περιγραφής της αποδόμησης ενός πολυμερούς, το υλικό επιλέγεται να απομονωθεί και να εξεταστεί σε συνθήκες επιταχυμένης γήρανσης χωρίς την παρουσία μικροοργανισμών. Ωστόσο με αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν θα ανταποκρίνονται πλήρως στην πραγματικότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acharya, S., Rumi, S. S., Hu, Y., & Abidi, N. (2021). Microfibers from synthetic textiles as a major source of microplastics in the environment: A review. *Textile Research Journal*, 91(17–18), 2136–2156. <https://doi.org/10.1177/0040517521991244>
- Agarwal, J., Sahoo, S., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Progress of novel techniques for lightweight automobile applications through innovative eco-friendly composite materials: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(7), 978–1013. <https://doi.org/10.1177/0892705718815530>
- Agbekporku, P., Kevudo, I., Agbekporku, P., & Kevudo, I. (2023). *The Risks of Microplastic Pollution in the Aquatic Ecosystem*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.108717>
- Andrady, A. L. (2015). Persistence of plastic litter in the oceans. *Marine Anthropogenic Litter*, 29–56. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3/FIGURES/5
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.01.082>
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/RSTB.2008.0304>
- Arthur, C., Baker, J. E. , 1959-, & Bamford, H. A. (2009). *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA*. <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2509>
- Asuquo Isangedighi, I., Samuel David, G., Obot, O., & Ime Obot, O. (2018). *Plastic Waste in the Aquatic Environment: Impacts and Management*. <https://doi.org/10.31058/j.envi.2018.21001>
- Belzagui, F., Gutiérrez-Bouzán, C., Álvarez-Sánchez, A., & Vilaseca, M. (2020). Textile microfibers reaching aquatic environments: A new estimation approach. *Environmental Pollution*, 265, 114889. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114889>
- Bhuyan, M. S. (2022). Effects of Microplastics on Fish and in Human Health. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 827289. <https://doi.org/10.3389/FENVS.2022.827289/BIBTEX>
- Blázquez-Blázquez, E., Cerrada, M. L., Benavente, R., & Pérez, E. (2020). Identification of Additives in Polypropylene and Their Degradation under Solar Exposure Studied by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *ACS Omega*, 5(16), 9055–9063. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B03058/ASSET/IMAGES/LARGE/AO9B03058_0007.JPEG
- Booth, A. M., Kubowicz, S., Beegle-Krause, C. J., Skancke, J., Nordam, T., Landsem, E., Throne-Holst, M., & Jahren, S. (2017). *Microplastic in global and Norwegian marine environments: Distributions, degradation mechanisms and transport Author(s)*.
- Boucher, J., & Friot, D. (2017). Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources*. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.EN>

- Carvalho, M. E. S., & Cruz-Pinto, J. J. C. (1992). The kinetics of photo-oxidation of low-density polyethylene films. *Polymer Engineering & Science*, 32(8), 567–572. <https://doi.org/10.1002/PEN.760320808>
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- Cheng, J. J. (2008). *Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics*.
- Chodák, I., & Novak, I. (1999). *Surface modification of polypropylene by additives*. 790–793. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_107
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2011.09.025>
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Fütter, M. N. (2018a). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of The Total Environment*, 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.207>
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Fütter, M. N. (2018b). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of the Total Environment*, 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.207>
- Deng, H., Su, L., Zheng, Y., Du, F., Liu, Q. X., Zheng, J., Zhou, Z., & Shi, H. (2022). Crack Patterns of Environmental Plastic Fragments. *Environmental Science and Technology*, 56(10), 6399–6414. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.1C08100/ASSET/IMAGES/LARGE/ES1C08100_0011.JPEG
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 842–852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)
- El Hadri, H., Gigault, J., Maxit, B., Grassl, B., & Reynaud, S. (2020). Nanoplastic from mechanically degraded primary and secondary microplastics for environmental assessments. *NanoImpact*, 17, 100206. <https://doi.org/10.1016/J.IMPACT.2019.100206>
- Enderle, H. F. (2001). Polyethylene: High-density. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 7172–7180. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01272-9>
- Fairbrother, A., Hsueh, H. C., Kim, J. H., Jacobs, D., Perry, L., Goodwin, D., White, C., Watson, S., & Sung, L. P. (2019). Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 165, 153–160. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2019.05.002>
- Ferreira, I., Venâncio, C., Lopes, I., & Oliveira, M. (2019). *Nanoplastics and marine organisms: what has been studied?* <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.01.006>

- Frizzo, J. (2020). Construction of a plastomer for the analysis of polypropylene fluidity under different temperatures and use of additives. *Technium: Romanian Journal of Applied Sciences and Technology*, 2(7), 1–7. <https://doi.org/10.47577/TECHNIUM.V2I7.1520>
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2383–2390. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.07.017>
- GESAMP. (2015). *Science for Sustainable Oceans*. www.imo.org
- Gewert, B., Plassmann, M. M., & Macleod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7). https://doi.org/10.1126/SCIADV.1700782/SUPPL_FILE/1700782_SM.PDF
- Ghatge, S., Yang, Y., Ahn, J. H., & Hur, H. G. (2020). Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Applied Biological Chemistry* 2020 63:1, 63(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/S13765-020-00511-3>
- Gigault, J., El Hadri, H., Nguyen, B., Grassl, B., Rowenczyk, L., Tufenkji, N., Feng, S., & Wiesner, M. (2021). Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 16(5), 501–507. <https://doi.org/10.1038/S41565-021-00886-4>
- Gigault, J., Halle, A. ter, Baudrimont, M., Pascal, P. Y., Gauffre, F., Phi, T. L., El Hadri, H., Grassl, B., & Reynaud, S. (2018). Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*, 235, 1030–1034. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.01.024>
- Gillibert, R., Balakrishnan, G., Deshoules, Q., Tardivel, M., Magazzù, A., Donato, M. G., Maragò, O. M., Lamy De La Chapelle, M., Colas, F., Lagarde, F., & Gucciardi, P. G. (2019). Raman tweezers for small microplastics and nanoplastics identification in seawater. *Environmental Science and Technology*, 53(15), 9003–9013. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B03105/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2019-031059_0011.JPEG
- Gupta, K. K., Chandra, H., Sagar, K., Sharma, K. K., & Devi, D. (2023). Degradation of high density polyethylene (HDPE) through bacterial strain from Cow faeces. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 48, 102646. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2023.102646>
- Hashmi, M. Z., Wang, S., & Ahmed, Z. (2022). *Environmental micropollutants*.
- Henry, B., Laitala, K., & Klepp, I. G. (2019). Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment. *Science of The Total Environment*, 652, 483–494. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.10.166>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017a). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.01.190>

- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017b). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.01.190>
- (IPCC), I. P. on C. C. (2023). Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis*. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- Ivleva, N. P., Wiesheu, A. C., & Niessner, R. (2017). Microplastic in Aquatic Ecosystems. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(7), 1720–1739. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201606957>
- Iyare, P. U., Ouki, S. K., & Bond, T. (2020). Microplastics removal in wastewater treatment plants: a critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(10), 2664–2675. <https://doi.org/10.1039/D0EW00397B>
- Jadon, A., Patil, A., & Jadon, S. (2022). A Comprehensive Survey of Regression Based Loss Functions for Time Series Forecasting. <https://arxiv.org/abs/2211.02989v1>
- James, G., Witten, D., Hastie, T., & Tibshirani, R. (2021). *An Introduction to Statistical Learning*. <https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1418-1>
- Kijchavengkul, T., & Auras, R. (2008). Compostability of polymers. *Polymer International*, 57(6), 793–804. <https://doi.org/10.1002/PI.2420>
- Koelmans, A. A., Besseling, E., & Shim, W. J. (2015). Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review. *Marine Anthropogenic Litter*, 325–340. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12/FIGURES/3
- Koerner, G. R., Hsuan, Y. G., & Koerner, R. M. (2007). The durability of geosynthetics. *Geosynthetics in Civil Engineering*, 36–65. <https://doi.org/10.1533/9781845692490.1.36>
- La Mantia, F. P., Baiamonte, M., Santangelo, S., Scaffaro, R., & Mistretta, M. C. (2022). Influence of Different Environments and Temperatures on the Photo-Oxidation Behaviour of the Polypropylene. *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 74, 15(1), 74. <https://doi.org/10.3390/POLYM15010074>
- Lau, W. W. Y., Shiran, Y., Bailey, R. M., Cook, E., Stuchtey, M. R., Koskella, J., Velis, C. A., Godfrey, L., Boucher, J., Murphy, M. B., Thompson, R. C., Jankowska, E., Castillo, A. C., Pilditch, T. D., Dixon, B., Koerselman, L., Kosior, E., Favoino, E., Gutberlet, J., ... Palardy, J. E. (2020). Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science*, 369(6509). https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABA9475/SUPPL_FILE/ABA9475-LAU-SM.PDF
- Lechthaler, S., Waldschläger, K., Stauch, G., & Schüttrumpf, H. (2020). The way of macroplastic through the environment. *Environments - MDPI*, 7(10), 1–30. <https://doi.org/10.3390/ENVIRONMENTS7100073>
- Lee, Q. Y., & Li, H. (2021). Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review. *Micromachines*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/MI12080907>

- Lee, Y., Cho, J., Sohn, J., & Kim, C. (2023). Health Effects of Microplastic Exposures: Current Issues and Perspectives in South Korea. *Yonsei Medical Journal*, 64(5), 301. <https://doi.org/10.3349/YMJ.2023.0048>
- Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016a). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566–567, 333–349. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.05.084>
- Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016b). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566–567, 333–349. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.05.084>
- Lyu, S. P., & Untereker, D. (2009). Degradability of Polymers for Implantable Biomedical Devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9), 4033. <https://doi.org/10.3390/IJMS10094033>
- Magnusson, K., & Norén, F. (2014). *Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant*. www.ivl.se
- Malpass, D. B. (2010). Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes. *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*. <https://doi.org/10.1002/9780470900468>
- Malpass, D. B., & Band, E. I. (2012). Introduction to Industrial Polypropylene. *Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes*. <https://www.wiley.com/en-jp/Introduction+to+Industrial+Polypropylene%3A+Properties%2C+Catalysts+Processes-p-9781118062760>
- Manshoven, S., Smeets, A., Tenhunen-Lunkka, A., Mortensen, L., & Malarciuc, C. (2022). *Microplastic pollution from textile consumption in Europe*.
- Martin, J. W., Chin, J. W., & Nguyen, T. (2003). Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: A critical review. *Progress in Organic Coatings*, 47(3–4), 292–311. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2003.08.002>
- Masry, M., Rossignol, S., Gardette, J. L., Therias, S., Bussière, P. O., & Wong-Wah-Chung, P. (2021). Characteristics, fate, and impact of marine plastic debris exposed to sunlight: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 171, 112701. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112701>
- Mattsson, K., Johnson, E. V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L. A., & Cedervall, T. (2017). Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. *Scientific Reports* 2017 7:1, 7(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10813-0>
- Meijer, L. J. J., van Emmerik, T., van der Ent, R., Schmidt, C., & Lebreton, L. (2021). More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean. *Science Advances*, 7(18). https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAZ5803/SUPPL_FILE/AAZ5803_SM.PDF
- Mitrano, D. M., Wick, P., & Nowack, B. (2021). Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution. *Nature Nanotechnology* 2021 16:5, 16(5), 491–500. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00888-2>

- Moritomi S, Watanabe T, & Kanzaki S. (2010). *Polypropylene Compounds for Automotive Applications, "SUMITOMO KAGAKU" (English Edition)* .
- Morris, P. J. T. (2005). Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules. *Volumen 5 de Beckman Center for the History of Chemistry*, 88.
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2020). Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges. *Global Challenges*, 4(6), 1900081. <https://doi.org/10.1002/GCH2.201900081>
- OECD. (2022). Global Plastics Outlook. *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*. <https://doi.org/10.1787/DE747AEF-EN>
- Olam, M., & Olam, M. (2023). *Mechanical and Thermal Properties of HDPE/PET Microplastics, Applications, and Impact on Environment and Life*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.110390>
- Oliveira, J., Belchior, A., da Silva, V. D., Rotter, A., Petrovski, Ž., Almeida, P. L., Lourenço, N. D., & Gaudêncio, S. P. (2020). Marine Environmental Plastic Pollution: Mitigation by Microorganism Degradation and Recycling Valorization. *Frontiers in Marine Science*, 7, 567126. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2020.567126/BIBTEX>
- Paul, M. B., Stock, V., Cara-Carmona, J., Lisicki, E., Shopova, S., Fessard, V., Braeuning, A., Sieg, H., & Böhmert, L. (2020). Micro- and nanoplastics – current state of knowledge with the focus on oral uptake and toxicity. *Nanoscale Advances*, 2(10), 4350. <https://doi.org/10.1039/D0NA00539H>
- Plastics Europe. (2022). *Plastics - the Facts 2022 • Plastics Europe*. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- Prasad, S. G., Lal, C., Sahu, K. R., Saha, A., & De, U. (2021). Spectroscopic investigation of degradation reaction mechanism in γ -rays irradiation of HDPE. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(2), 9405–9419. <https://doi.org/10.33263/BRIAC112.94059419>
- Rabek, J. F. (1996). *Photodegradation of Polymers*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80090-0>
- Rani, M., Meenu, & Shanker, U. (2023). The role of nanomaterials in plastics biodegradability. *Biodegradability of Conventional Plastics: Opportunities, Challenges, and Misconceptions*, 283–308. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89858-4.00012-9>
- Rocha-Santos, P., Luísa, A., Da Silva, P., Haque, F., & Fan, C. (2023). Fate and Impacts of Microplastics in the Environment: Hydrosphere, Pedosphere, and Atmosphere. *Environments 2023, Vol. 10, Page 70*, 10(5), 70. <https://doi.org/10.3390/ENVIRONMENTS10050070>
- Rogers, W. J. (2012). Sterilisation techniques for polymers. *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, 151–211. <https://doi.org/10.1533/9780857096265.151>
- Roos, S., Arturin, O. L., & Hanning, A.-C. (2017). *microplastics shedding from polyester fabrics*. www.mistrafuturefashion.com
- Rouillon, C., Bussiere, P. O., Desnoux, E., Collin, S., Vial, C., Therias, S., & Gardette, J. L. (2016). Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability*, 128, 200–208. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.12.011>

- Rummel, C. D., Jahnke, A., Gorokhova, E., Kü, D., & Schmitt-Jansen, M. (2017). *Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment*. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00164>
- Sacco, F. Di, Gahleitner, M., Wang, J., & Portale, G. (2020). Systematic Investigation on the Structure-Property Relationship in Isotactic Polypropylene Films Processed via Cast Film Extrusion. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1636, 12(8), 1636. <https://doi.org/10.3390/POLYM12081636>
- Sadiku, E. (2009). Automotive components composed of polyolefins. *Polyolefin Fibres: Industrial and Medical Application*, 81–132. <https://doi.org/10.1533/9781845695552.1.81>
- Sastri, V. R. (2022). Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, Cycloolefins and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices*, 113–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85126-8.00002-3>
- Schnurr, R. E. J., Alboiu, V., Chaudhary, M., Corbett, R. A., Quanz, M. E., Sankar, K., Srain, H. S., Thavarajah, V., Xanthos, D., & Walker, T. R. (2018). Reducing marine pollution from single-use plastics (SUPs): A review. *Marine Pollution Bulletin*, 137, 157–171. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2018.10.001>
- Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., & de Oliveira, T. V. (2023). Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects. *Macromol*, 3(2), 371–399. <https://doi.org/10.3390/MACROMOL3020023>
- Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., & Oliveira, T. V. de. (2023). Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects. *Macromol* 2023, Vol. 3, Pages 371-399, 3(2), 371–399. <https://doi.org/10.3390/MACROMOL3020023>
- Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3), 561–584. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.11.008>
- Song, Y. K., Hong, S. H., Eo, S., & Shim, W. J. (2022). The fragmentation of nano- and microplastic particles from thermoplastics accelerated by simulated-sunlight-mediated photooxidation. *Environmental Pollution*, 311, 119847. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2022.119847>
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J. P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., & Vahala, R. (2015). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 72(9), 1495–1504. <https://doi.org/10.2166/WST.2015.360>
- Thompson, R. C., Olson, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304(5672), 838. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1094559/SUPPL_FILE/THOMPSON.SOM.PDF
- Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* 2009, Vol. 10, Pages 3722-3742, 10(9), 3722–3742. <https://doi.org/10.3390/IJMS10093722>

- UNEP. (2018). *Mapping of Global Plastics Value Chain and Plastics Losses to the Environment: With a Particular Focus on Marine Environment*.
<https://wedocs.unep.org/xmlui/handle/20.500.11822/26745>
- United Nations Environment Programme. (2021). *From Pollution to Solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution*. <https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>
- Von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., & Köhler, A. (2012). Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environmental Science and Technology*, 46(20), 11327–11335.
https://doi.org/10.1021/ES302332W/SUPPL_FILE/ES302332W_SI_001.PDF
- Wang, G. X., Huang, D., Ji, J. H., Völker, C., & Wurm, F. R. (2020). Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution. *Advanced Science*, 8(1).
<https://doi.org/10.1002/ADVS.202001121>
- Wilson, C., Lukowicz, R., Merchant, S., Valquier-Flynn, H., Caballero, J., Sandoval, J., Okuom, M., Huber, C., Brooks, T. D., Wilson, E., Clement, B., Wentworth, C. D., & Holmes, A. E. (2017). Quantitative and Qualitative Assessment Methods for Biofilm Growth: A Mini-review. *Research & Reviews. Journal of Engineering and Technology*, 6(4), ht.
<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6133255/>
- Witkowski, A., Stec, A. A., & Hull, T. R. (2016). Thermal decomposition of polymeric materials. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Fifth Edition*, 167–254. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0_7/COVER
- World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, & McKinsey & Company. (2016). *The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics*. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>
- Yang, R., Liu, Y., Yu, J., & Zhang, D. (2008). Spatial heterogeneity of photo-oxidation and its relation with crack propagation in polyethylene composites. *Polymer Engineering and Science*, 48(11), 2270–2276. <https://doi.org/10.1002/PEN.21177>
- Yang, Y., Li, Z., Yan, C., Chadwick, D., Jones, D. L., Liu, E., Liu, Q., Bai, R., & He, W. (2022). Kinetics of microplastic generation from different types of mulch films in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152572>
- Yang, Z., Murat, Ç., Nakano, H., & Arakawa, H. (2023). Accessing the intrinsic factors of carbonyl index of microplastics: Physical and spectral properties, baseline correction, calculation methods, and their interdependence. *Marine Pollution Bulletin*, 197, 115700.
<https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2023.115700>
- Zhang, K., Hamidian, A. H., Tubić, A., Zhang, Y., Fang, J. K. H., Wu, C., & Lam, P. K. S. (2021). Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Pollution*, 274, 116554. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.116554>

Ziajahromi, S., Neale, P. A., & Leusch, F. D. L. (2016). Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 74(10), 2253–2269. <https://doi.org/10.2166/WST.2016.414>

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

<https://www.statology.org/>

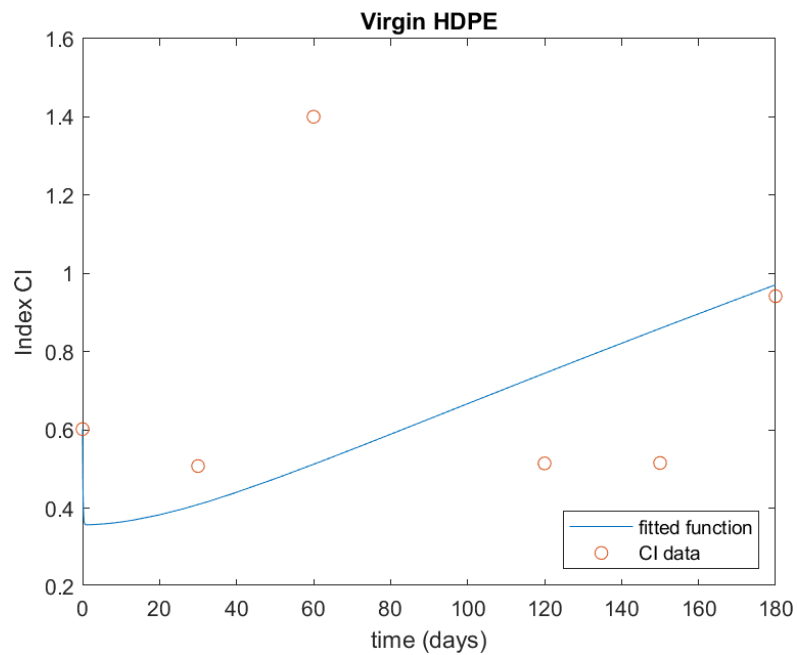
<https://stats.stackexchange.com/>

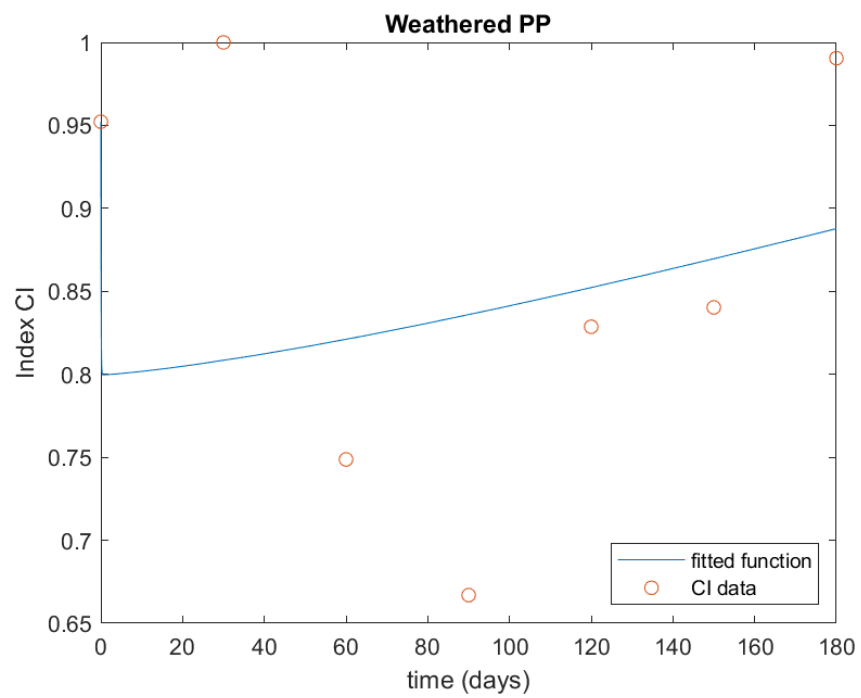
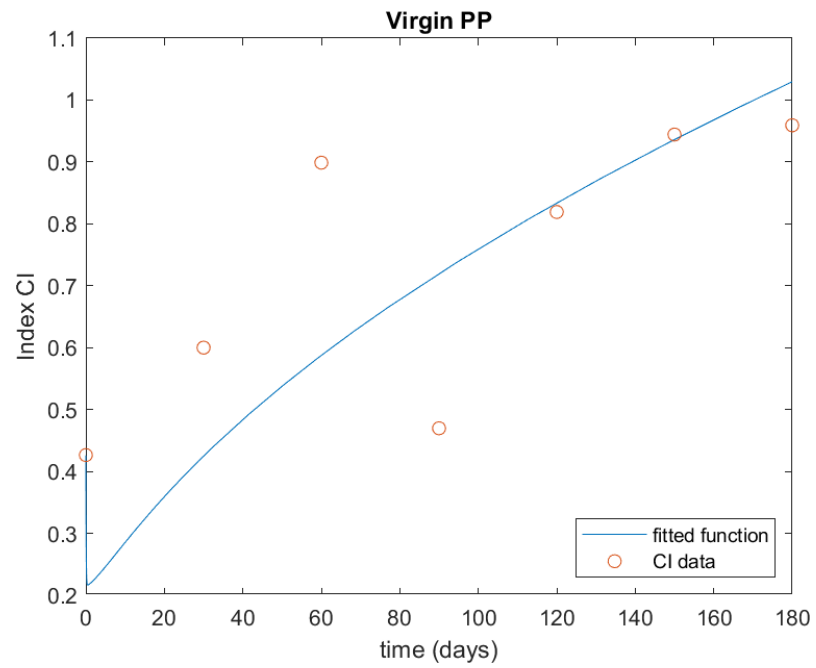
<https://fastercapital.com/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

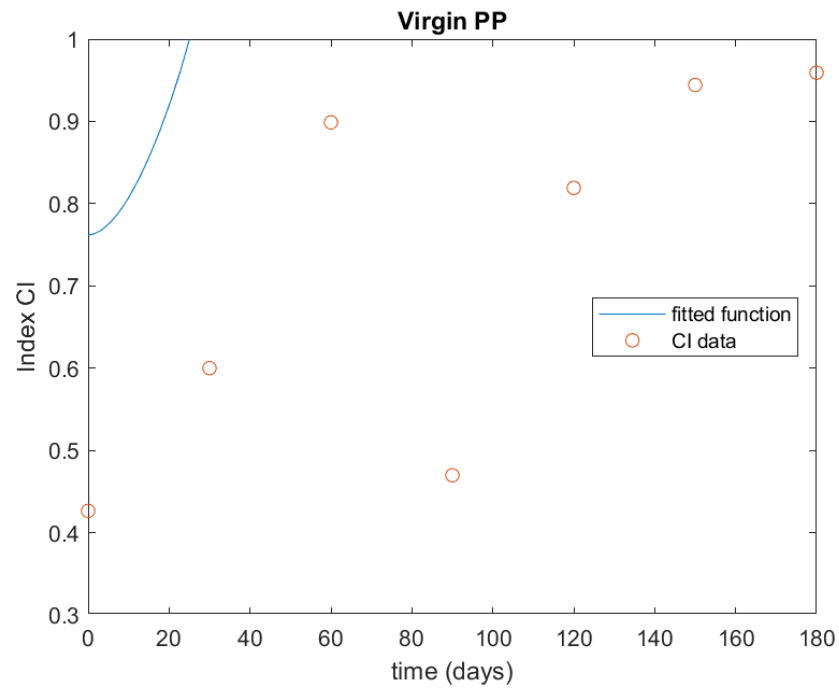
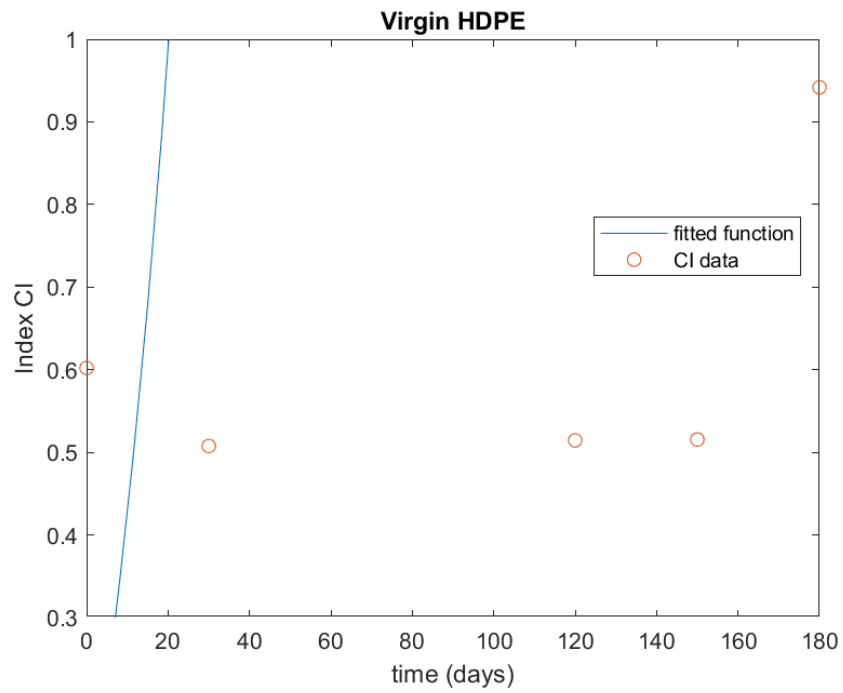
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν για τα πλαστικά παρθένο HDPE, παρθένο PP και γηρασμένο PP από τους κώδικες στα κεφάλαια 2.2.3.1, 2.2.3.2 και 2.2.5.

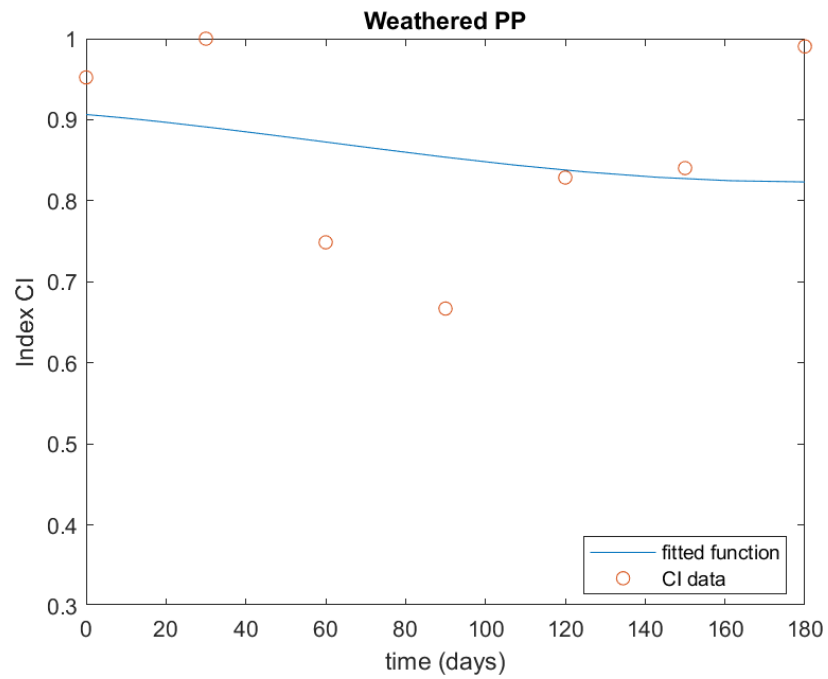
1. Μεταβαλλόμενη Ανάπτυξη βιομάζας : $\frac{dS}{dt} = -m [X][S] + b I^p$





2. Θεώρηση σταθερής βιομάζας : $\frac{dS}{dt} = -m[S] + b I^p$,





3. Διαχωρισμός επιλεγμένων εξισώσεων: $dS/dt = -m' * S$, $dCI/dt = b * I^p$

