



# Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Μοντελοποίηση της γήρανσης πλαστικών υμενίων τύπου LDPE, PP και PET, μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία**

Διπλωματική Εργασία

της

Δέσποινας Μπαρούτα



«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσα εργασίας, εξ ολοκλήρου η τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή της προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης»



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

## **Μοντελοποίηση της γήρανσης πλαστικών υμενίων τύπου LDPE, PP και PET, μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία**

Διπλωματική Εργασία  
της  
Δέσποινας Μπαρούτα

**Τριμελής Επιτροπή :**

Νικόλαος Καλογεράκης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Τρύφων Δάρας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Δρ. Ευδοκία Συρανίδου

«... το έργο μου αποτελείται από δύο μέρη :  
αυτό που είναι εδώ και όλα όσα δεν έγραψα  
που αυτό ακριβώς το δεύτερο μέρος είναι το  
πιο σημαντικό ...»

Kurt Gödel

## Περίληψη

Μεγάλο μέρος των πλαστικών απορριμμάτων παγκοσμίως καταλήγει σε παράκτιους και θαλάσσιους αποδέκτες προκαλώντας πληθώρα δυσμενών επιπτώσεων τόσο αμέσων όσο και έμμεσων. Πλαστικά προϊόντα μεσαίου μεγέθους, αποτελούν μια κατηγορία των πιο ευρέων διαδεδομένων απορριμμάτων που συναντώνται σε χερσαία και θαλάσσια οικοσυστήματα. Ειδικότερα τα υμένα που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε προϊόντα καθημερινής χρήσεως, αποτελούν μια κατηγορία μεσοπλαστικών. Κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον, εκτίθενται σε περιβαλλοντολογικές οξειδωτικές συνθήκες, ηλιακή ακτινοβολία, και στις θερμοκρασίες που επικρατούν. Αυτές οι συνθήκες και πρωτίστως η ηλιακή ακτινοβολία, πυροδοτούν την έναρξη της διαδικασίας της φυσικής γήρανσης. Ο μηχανισμός που πρωταγωνιστεί είναι αυτός της φώτο-αποδόμησης που προκαλεί αλλαγές στην χημική δομή της επιφάνειας του κάθε υλικού. Αναλυτικότερα η UV ακτινοβολία εκκινεί αλυσιδωτές οξειδωτικές αντιδράσεις που δημιουργούν καινούργιες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση του μηχανισμού της αβιοτικής γήρανσης στο παράκτιο και στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω των 2 πειραματικών διατάξεων που κατασκευάστηκαν για να τα προσομοιάσουν. Εντός των διατάξεων εισάχθηκαν τετραγωνικά πολυμερή υμένα τύπου LDPE, PP και PET που εκτέθηκαν σε UV ακτινοβολία μέσω λαμπτήρων. Η ακτινοβολήση διήρκησε 180 ημέρες για την πειραματική διάταξη της άμμου και 90 για του ενυδρείου. Τα υμένα ήταν απαλλαγμένα από προσθετικές ουσίες που πρόκειται να επηρεάσουν στην συμπεριφορά τους ως προς της UV ακτινοβολία ώστε να μελετηθούν οι αλλαγές που προκαλεί στην χημική δομή της επιφάνειας τους, εφόσον έχουν διαφορετική στερεοχημική δομή. Στόχος αποτελεί η εύρεση του ρυθμού γήρανσης κάθε υλικού και η πρόταση ενός μοντέλου πρόβλεψης της, μέσω της μοντελοποίησης των δεικτών των χαρακτηριστικών ομάδων που δημιουργούνται. Η μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε για το LDPE και το PP της πειραματικής διάταξης της άμμου, επιτρέπει την σύγκριση τους ως προς τον ρυθμό γήρανσης, και δίνει την δυνατότητα εύρεσης του κατωφλίου (threshold) που αρχίζει η δράση του μηχανισμού της γήρανσης.

## Abstract

A vast amount of plastic items worldwide ends up to the marine and terrestrial environment and their presence pose a great long-term threat to the entire ecosystem. Mesoplastics are a widespread litter which are accumulated in world's ocean and beaches. One kind of mesoplastics are plastic films which are widely used in numerous fields such as packaging. Once they are exposed to the environment's oxidizing conditions such as sunlight and moderate temperatures, undergo natural weathering. The most important factors, oxygen and UV irradiation trigger a photooxidation mechanism and new oxygen-rich functional groups are generated. Hence the surface structure of the exposed material altered.

The purpose of this dissertation is to study the mechanism of abiotic weathering degradation of the plastics when are exposed in a simulated marine and coastal environment. LDPE, PP and PET were placed in marine and coastal simulated mesocosms and they were exposed to UV. The coastal experiment lasted 180 days while the experiment in the aquarium lasted 90 days. The plastic films were free of additives in order to investigate the chemical modification of their surface due to their different polymeric structure. Modeling and statistical analysis of the indices of the new functional groups, gave the ability to determine the rate of the abiotic degradation and to make predictions for LDPE and PP films. In parallel, the threshold when the degradation took place was examined in order to determine which type of film was weathered faster.

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία, που μέσα από αυτήν είχα την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον και επίκαιρο αντικείμενο. Συνάμα μου έδωσε την ευκαιρία να είμαι για ένα σύντομο χρονικό διάστημα μέλος ενός πολύ σπουδαίου εργαστηρίου που μου έδωσε τα εφόδια και τις εμπειρίες για την μετέπειτα επαγγελματική μου πλέον πορεία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Τρύφων Δάρα για την απεριόριστη βοήθεια και γνώση που μου πρόσφερε κ άθολη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για την υπομονή που έδειξε στις αλλεπάλληλές στις ερωτήσεις μου.

Στην συνέχεια, ένα ευχαριστώ δεν είναι αρκετό για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην Δρ. Ευδοκία Συρανίδου. Χωρίς την καθοδήγηση της και τις εξαιρετικές τις ιδέες, που αν και στην αρχή τις άκουγα με τρόπο, τίποτα δεν θα ήταν ίδιο. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ για την απεριόριστή υπομονή που έδειξε ακούγοντας με να γκρινιάζω, και ένα μεγάλο συνγνώμη για τα ορθογραφικά λάθη που ανέχτηκε.

Επίσης δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την υποψία διδάκτορα Κατερίνα Καρκανοραχάκη για την ανιδιοτελή της στήριξη και βοήθεια που μου χάρισε. Για την υπομονή που έδειξε και το “ντάντεμα” του πρώτου καιρού. Καθώς και για της στιγμές που με εμψύχωνε και πίστευε σε μένα όταν όλα τα έβλεπα μαύρα.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας, για το ευχάριστό κλήμα και την παρέα που μου πρόσφερε. Την Γεωργία Χαραλάμπους που αποτελούσε την ήρεμη δύναμη, την Αργυρώ Λακιωτάκη που πάντα είχε δίκαιο στο τέλος, και την Πετρούλα Σερίδου που με την ζωηρή της παρουσία μου έφτιαχνε πάντα τη διάθεσή όταν την έβλεπα. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους καθηγητές που το γραφείο τους ήταν πάντα ανοιχτό και ήταν διαθέσιμοι να με ακούσουν και να με βοηθήσουν.

Ξεχωριστά, ευχαριστώ από καρδιάς τους φίλους μου που ήταν συνταξιδιώτες σε αυτό το όμορφο ταξίδι των 5 χρόνων. Ένα ταξίδι γεμάτο αξέχαστες εμπειρίες, γέλια και κλάματα. Δεν θα ξεχάσω την στήριξη και την ανοχή τους στις δύσκολες στιγμές, όσα χιλιόμετρα μακριά και εάν ήταν, άλλα και όταν χαιρόντουσαν και για τις πιο μικρές επιτυχίες μου. Τους ευχαριστώ που μου έδωσαν την ώθηση.

Κλείνοντας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την ανιδιοτελή τους στήριξη και αγάπη.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	i
Abstract .....	ii
Ευχαριστίες.....	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	ix
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Τα πλαστικά.....	1
1.2. Πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον .....	2
1.3. Πλαστικά απορρίμματα στο θαλάσσιο περιβάλλον .....	4
1.3.1. Πιθανές πηγές ρύπανσης από πλαστικά απορρίμματα .....	8
1.4. Γήρανση πολυμερών στο θαλάσσιο περιβάλλον .....	9
1.4.1. Φώτο-αποδόμηση .....	10
1.4.2. Θέρμο-οξειδωτική αποδόμηση.....	12
1.4.3. Βιο-αποδόμηση .....	13
1.4.4. Υδρόλυση .....	13
1.5. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) .....	14
1.6. Πολυπροπυλένιο (PP) .....	15
1.7. Πολυαιθυλενικός τереφθαλικός εστέρας (PET) .....	16
1.8. Επιπτώσεις πλαστικής ρύπανσης στο περιβάλλον .....	17
1.8.1. Έμμεσες οικολογικές επιπτώσεις.....	18
1.8.2. Άμεσες οικολογικές και βιολογικές επιπτώσεις .....	19
1.8.3. Οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις .....	21
1.9. Σκοπός διπλωματικής εργασίας .....	22
2. Υλικά και μέθοδοι.....	23
2.1. Υλικά.....	23
2.1.1. Πειραματική Διάταξη άμμου .....	24
2.1.2. Πειραματική διάταξη ενυδρείου .....	26
2.2. Μέθοδοι .....	27
2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων του ενυδρείου .....	27
2.2.2. Προσδιορισμός μάζας .....	27
2.2.3. Εκτίμηση ταχύτητας καθίζησης .....	28

2.2.4.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	29
2.3.	Ανάπτυξη μοντέλου με χρήση της R.....	35
2.3.1.	Μοντέλο γραμμικής παλινδρόμησης.....	35
2.3.2.	Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της προσαρμογής .....	37
2.3.3.	Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της πρόβλεψης .....	39
2.3.4.	Εύρεση Κατωφλίου (Threshold).....	40
3.	Αποτελέσματα.....	42
3.1.	Θερμοκρασία και αθροιστική ακτινοβολία πειραματικών διατάξεων.....	42
3.2.	Δειγματοληψία πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου .....	44
3.2.1.	Πειραματική διάταξη άμμου .....	44
3.2.2.	Πειραματική διάταξη ενυδρείου .....	44
3.3.	Ταχύτητα καθίζησης.....	45
3.3.1.	Ταχύτητα καθίζησης πειραματικής διάταξης άμμου .....	45
3.3.2.	Ταχύτητα καθίζησης πειραματικής διάταξης άμμου .....	46
3.4.	Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) .....	47
3.4.1.	Φάσματα πειραματικής διάταξης άμμου.....	47
3.4.2.	Φάσματα πειραματικής διάταξης ενυδρείου.....	48
3.5.	Μοντελοποίηση δεικτών χαρακτηριστικών ομάδων με χρήση της R.....	50
3.5.1.	Εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE.....	50
3.5.2.	Προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης των δεικτών LDPE .....	51
3.5.3.	Εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής δεικτών PP.....	54
3.5.4.	Προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης των δεικτών PP .....	55
3.5.5.	Εύρεση κατωφλίου (Threshold) δεικτών LDPE .....	59
4.	Συζήτηση .....	66
4.1.	Σύγκριση πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου .....	66
4.1.1.	Θερμοκρασία και ακτινοβολία .....	66
4.1.2.	Δημιουργία Βιοφίλμ.....	66
4.2.	Ανάλυση Φάσματος FTIR υμενίων LDPE.....	66
4.2.1.	Φάσμα FTIR υμενίων LDPE της πειραματικής διάταξης της άμμου .....	67
4.2.2.	Φάσμα FTIR υμενίων LDPE της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου .....	67
4.3.	Φάσμα FTIR υμενίων PP.....	68
4.3.1.	Φάσμα FTIR υμενίων PP της πειραματικής διάταξης της άμμου .....	68
4.3.2.	Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης του ενυδρείου.....	69

4.4.	Φάσματα FTIR υμενίων PET .....	69
4.4.1.	Φάσμα FTIR υμενίων PET της πειραματικής διάταξης της άμμου .....	69
4.4.2.	Φάσμα FTIR υμενίων PET της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου .....	70
4.5.	Μοντελοποίηση των δεικτών του LDPE και του PP .....	71
4.5.1.	Μοντελοποίηση των δεικτών του LDPE .....	71
4.5.2.	Μοντελοποίηση των δεικτών του PP .....	71
4.5.3.	Σύγκριση κατωφλίου (threshold) LDPE και PP.....	72
4.6.	Θρυμματισμός υμενίων PP .....	72
4.7.	Ταχύτητα Καθίζησης .....	73
4.8.	Προσδιορισμός του Βάρους .....	74
5.	Συμπεράσματα .....	75
	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	76
6.	Βιβλιογραφία .....	77
	Παράρτημα .....	Ixxxii

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας πλαστικού .....	1
Εικόνα 2 : ποσοστιαίες απαιτήσεις και χρήσεις για κάθε είδος πλαστικού για το 2016 (PlasticsEurope 2017).....	2
Εικόνα 3 : Ποσοστιαία προσέγγιση των παραγμένων πλαστικών απορριμμάτων για το έτος 2010 (UNEP and GRID-Arendal 2016) .....	3
Εικόνα 4 : Μελλοντική τάση της παραγωγής πλαστικού (UNEP and GRID-Arendal 2016).....	4
Εικόνα 5 : Εκτιμώμενη μάζα πλαστικών αποβλήτων που θα καταλήξουν σε θαλάσσιο αποδέκτη από πληθυσμούς που ζουν σε απόσταση 50km σε 192 χώρες από το έτος 2010 έως το 2025 (Jambeck et al. 2015).....	5
Εικόνα 6 : Συγκεντρώσεις πλωτών πλαστικών υπορριμμάτων στον παγκόσμιο ωκεανό. Το διαφορετικό χρώμα υποδηλώνει διαφορετική πυκνότητα όπως φαίνεται και στον πίνακα του σχήματος. Οι γκρι περιοχές υποδηλώνουν τις 5 κεντρικές ζώνες σύλληψης (Cozar et al. 2014).....	6
Εικόνα 7 : Εύρος μεγέθους πλαστικών απορριμμάτων και σύγκριση τους με έμβιους οργανισμούς (GESAMP 2015) .....	7
Εικόνα 8 : Πηγές και τρόποι μεταφοράς πλαστικών απορριμμάτων στον θαλάσσιο αποδέκτη (UNEP and GRID-Arendal 2016).....	9
Εικόνα 9 : σύνοψη παραγόντων υπεύθυνων για την γήρανση των πλαστικών ανάλογα με την θέση που βρίσκεται (Anthony L. Andrady 2017) .....	10
Εικόνα 10 : Αντιδράσεις έναρξης της αποδόμησης (Singh and Sharma 2008).....	11
Εικόνα 11 : Σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων (Singh and Sharma 2008).....	11
Εικόνα 12 : Διάσπαση υδροϋπεροξειδίων (Singh and Sharma 2008).....	12
Εικόνα 13 : Αντιδράσεις σχηματισμού κατά το τελικό στάδιο της φώτο-αποδόμησης (Singh and Sharma 2008).....	12
Εικόνα 14 : Σχηματική απεικόνιση συνεργατικής δράσης αβιοτικής και σταδίων βιοτικής γήρανσης (Wei and Zimmermann 2017) .....	13
Εικόνα 15 : πολυμερές πολυαιθυλενίου και η στερεοχημική του διάταξη στον χώρο (www.eclass.tuc). 14	
Εικόνα 16 : Στάδια φώτο-αποδόμησης πολυαιθυλενίου (Gardette et al. 2013) .....	15
Εικόνα 17 : μακρομόριο του προπυλενίου (www.eclass.tuc) .....	16
Εικόνα 18: πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (Wei and Zimmermann 2017) .....	16
Εικόνα 19 : Μηχανισμό φώτο-αποδόμησης και υδρόλυσης του πολυαιθυλενικού τερεφθαλικού εστέρα (PET).....	17
Εικόνα 20 : Διαδικασίες πιθανής πορείας και βιολογικές διεργασίες πλαστικών απορριμμάτων (Nerland et al. 2014) .....	18
Εικόνα 21 : Μοντέλο εισαγωγής πλαστικών στην τροφική αλυσίδα όπου οι κόκκινες κουκίδες αναπαριστούν τα βυθιζόμενα και οι μπλε τα πλωτά πλαστικά (Ivar Do Sul and Costa 2014).....	19
Εικόνα 22 : Παγίδευση φώκιας, πελαργού, και θαλάσσιας χελώνας σε πλαστικά απορρίμματα (plasticsbiology.weebly.com),(sailingtunas.wordpress.com),(www.nature-photography.us).....	20
Εικόνα 23 : Μέγεθός πλαστικών απορριμμάτων που βρέθηκαν στο στομάχου του φουλμάρου (ebrary.net).....	21
Εικόνα 24 : Υποβάθμιση θαλάσσιου περιβάλλοντος από την ρύπανση από πλαστικά απορρίμματα (www.greenpeace.org.uk),( www.plastic-pollution.org), (www.sas.org.uk).....	22
Εικόνα 25 : Υμένια πολυαιθυλενίου (LDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τερεφθαλικού εστέρα (PET).....	23

Εικόνα 26 : Νάιλον σχοινάκια πετονιάς κάθε είδους πλαστικού .....	24
Εικόνα 27 : Πειραματική διάταξη άμμου .....	24
Εικόνα 28 : Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της άμμου .....	25
Εικόνα 29 : Έκθεση πλαστικών υμενίων σε UV ακτινοβολία .....	25
Εικόνα 30 : Κάτοψη γυάλινου ενυδρείου που είναι τοποθετημένη μεταλλική βάση που φέρει τα σχοινάκια .....	26
Εικόνα 31 : Στα αριστερά τα 2 ενυδρεία υπό την έκθεση της UV ακτινοβολίας, και στα δεξιά η κάτοψη των ενυδρείων .....	27
Εικόνα 32 : Ζυγαριά ακριβείας 2 δεδακιδών και τρόπος αποθήκευσης των υμενίων .....	28
Εικόνα 33 : Ογκομετρικός κύλινδρος όπου πραγματοποιείται η εκτίμηση της ταχύτητας καθίζησης .....	29
Εικόνα 34 : Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο ( <a href="http://www.kallipos.gr">www.kallipos.gr</a> ) .....	30
Εικόνα 35 : Στα αριστερά της εικόνας παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο Bruker Tensor 27 και στα δεξιά ο δειγματοφορέας που φέρει επάνω του το δείγμα υμενίου .....	30
Εικόνα 36 : Αντλιοπρεσα .....	33
Εικόνα 37 : Υμένιο τοποθετημένο σε δισκίο βρωμιούχου καλίου πάνω στον δειγματοφορέα στα αριστερά, και 2 δισκία βρωμιούχου καλίου στα δεξιά .....	33
Εικόνα 38 : Δισκίο βρωμιούχου καλίου που φέρει στο εσωτερικό του πλαστικά θραύσματα .....	34
Εικόνα 39 : Ο τυπωμένος πίνακας που προκύπτει από την δοκιμή του πρώτου μοντέλου στην R .....	36
Εικόνα 40 : Ο τυπωμένος πίνακας που φέρει εκτενέστερη κατάσταση των παραμέτρων και στατιστικούς δείκτες .....	37
Εικόνα 41 : Τυπωμένος πίνακας ανάλυσης διασποράς .....	37
Εικόνα 42 : Τυπωμένος πίνακας παλινδρόμησης πολυωνιμικού μοντέλου 5 βαθμού .....	38
Εικόνα 43 : Ερμηνεία διαγράμματος boxplot .....	41
Εικόνα 44 : Δειγματοληψία υμενίων μετά από 120 ημέρες ακτινοβολήσης .....	44
Εικόνα 45 : Πειραματική διάταξη ενυδρείων κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης .....	45

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Διάγραμμα διασποράς (scatterplot) .....	35
Διάγραμμα 2 : Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και εξώστη .....	42
Διάγραμμα 3 : Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου .....	42
Διάγραμμα 4 : Density plot αθροιστικής πειραματικής διάταξης άμμου και εξώστη.....	43
Διάγραμμα 5 : Density plot αθροιστικής πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου.....	43
Διάγραμμα 6 : Violin plot ταχύτητας καθίζησης υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου .....	46
Διάγραμμα 7 : Violin plot ταχύτητας καθίζησης υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου .....	46
Διάγραμμα 8 : Φάσμα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου .....	47
Διάγραμμα 9 : Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου .....	48
Διάγραμμα 10 : Φάσμα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου .....	48
Διάγραμμα 11 : Φάσμα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου .....	49
Διάγραμμα 12 : Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου .....	49
Διάγραμμα 13 : Φάσμα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου .....	50
Διάγραμμα 14 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη κετόνης LDPE.....	52
Διάγραμμα 15: Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη εστέρα LDPE.....	53
Διάγραμμα 16 : Γραμμική εκθετική παλινδρόμηση του δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE .....	53
Διάγραμμα 17: Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη υδροξυλίων PP .....	55
Διάγραμμα 18 : Γραμμική παλινδρόμηση του δείκτη κετόνης PP.....	56
Διάγραμμα 19 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη εστέρα PP.....	57
Διάγραμμα 20 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη διπλού δεσμού PP .....	58
Διάγραμμα 21 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη δεσμού βινυλίου PP ....	58
Διάγραμμα 22 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5 <sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP .....	59
Διάγραμμα 23 : Box plot κατωφλίου δείκτη κετόνης LDPE.....	60
Διάγραμμα 24 : Box plot κατωφλίου δείκτη εστέρα LDPE.....	60
Διάγραμμα 25 : Box plot κατωφλίου δείκτη διπλού δεσμού LDPE .....	61
Διάγραμμα 26 : Box plot κατωφλίου δείκτη δεσμού βινυλίου LDPE .....	61
Διάγραμμα 27 : Box plot κατωφλίου δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE.....	62
Διάγραμμα 28 : Box plot κατωφλίου δείκτη κετόνης PP.....	62
Διάγραμμα 29 : Box plot κατωφλίου δείκτη εστέρα PP.....	63
Διάγραμμα 30 : Box plot κατωφλίου δείκτη διπλού δεσμού PP .....	63
Διάγραμμα 31 : Box plot κατωφλίου δείκτη δεσμού βινυλίου PP .....	64
Διάγραμμα 32 : Box plot κατωφλίου δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP.....	64
Διάγραμμα 33 : Box plot κατωφλίου δείκτη υδροξυλίου PP .....	65
Διάγραμμα 34 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου .....	67
Διάγραμμα 35 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου. ....	68
Διάγραμμα 36 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου .....	69
Διάγραμμα 37 : Μεγεθύνσεις φασμάτων FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου .....	70
Διάγραμμα 38 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου για τον αρωματικό δεσμό και την κετόνη .....	70

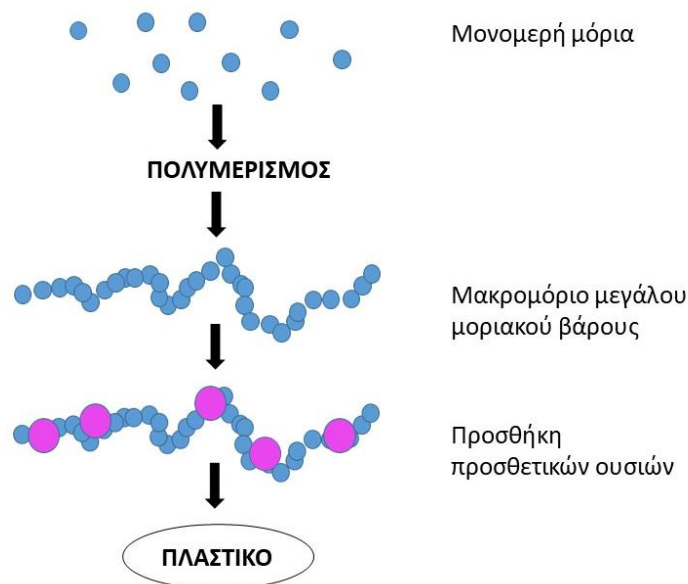
## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 : Πυκνότητα και πάχος κάθε τύπου υμενίου .....	23
Πίνακας 2 : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR). Ο κυματοαριθμός του υδροξυλίου αναφέρεται μόνο για το πολυπροπυλένιο (PP).....	31
Πίνακας 3 : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για τον πολυαιθυλενικό τереφθαλικό εστέρα (PET).....	32

# 1. Εισαγωγή

## 1.1. Τα πλαστικά

Η τρέχουσα περίοδος της ανθρώπινης ιστορίας, συχνά χαρακτηρίζετε ως η «Εποχή του Πλαστικού» καθώς η παραγωγή τους παρουσιάζει ραγδαία αύξηση λόγω του χαμηλού βάρους τους, την ανθεκτικότητά τους, της εύκολης μορφοποίησης τους, καθώς και του χαμηλού κόστους τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν ιδανικό υλικό για ένα ευρύ φάσμα προϊόντων τα οποία με τη σειρά τους έχουν μια πληθώρα εφαρμογών. Τα πλαστικά είναι συνθετικά πολυμερή που προέρχονται από τον πολυμερισμό μονομερών που εξάγονται από ορυκτούς πόρους, μια μη ανανεώσιμη πηγή, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Εκτιμάται πως από το 4-6 % της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου προέρχονται οι μονομερές ομάδες όπου κατά τον πολυμερισμό συνενώνονται η μια μετά την άλλη, για την δημιουργία ενός μεγάλου μακρομορίου με επαναλαμβανόμενες μονάδες (Thompson et al. 2009). Οι ιδιότητες των μακρομορίων καθορίζονται από τη μοριακή δομή του υλικού, μπορούν να τροποποιηθούν και να ενισχυθούν με την παρουσία πρόσθετων υλικών (additives) που δρουν ως προσθετικές ουσίες ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Συνεπώς τα πλαστικά αποτελούνται από την πολυμερές ένωση (μήτρα) και από τα επιλεγόμενα προσθετικά.



**Εικόνα 1 :** Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας πλαστικού

Τα πιο διαδεδομένα προθετικά υλικά σήμερα είναι τα πληρωτικά μέσα (fillers), οι πλαστικοποιητές (plasticizers), οι σταθεροποιητές (stabilizers), οι χρωστικές (colorants), και οι επιβραδυντές ανάφλεξης (BFR). Βέβαια κάποιοι σταθεροποιητές όπως οι UV stabilizers επιβραδύνουν την διαδικασία της γήρανσης λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται σε μεγάλο ποσοστό η παρουσία τους στο περιβάλλον (Apel, Joeress, and Ebinghaus 2018).

Η πολυμορφία των πολυμερών και η ευελιξία των ιδιοτήτων τους διευκολύνουν την μαζική τους παραγωγή τους από τα τέλη του 1940 και κατά συνέπεια την δημιουργία μιας τεράστιας σειράς πλαστικών προϊόντων τα οποία ακολούθως έχουν πολλά κοινωνικά οφέλη (Anthony L. Andrady and Neal 2009). Μόνο το 2016, παράχθηκαν 335 χιλιάδες τόνοι παγκοσμίως με κύρια χώρα παραγωγής την Ασία (PlasticsEurope, 2017). Συγκεκριμένα στην Ευρώπη υπολογίζεται πως οι απαιτήσεις για το σύνολο των ειδών των πλαστικών κυμαίνονται στους 49,9 μεγατόνους ετησίως, ενώ μια εκτίμηση των ποσοστιαίων αναγκών ανά κατηγορία σε συνδυασμό με τις κυριότερες χρήσεις τους παρουσιάζονται στην εικόνα 2



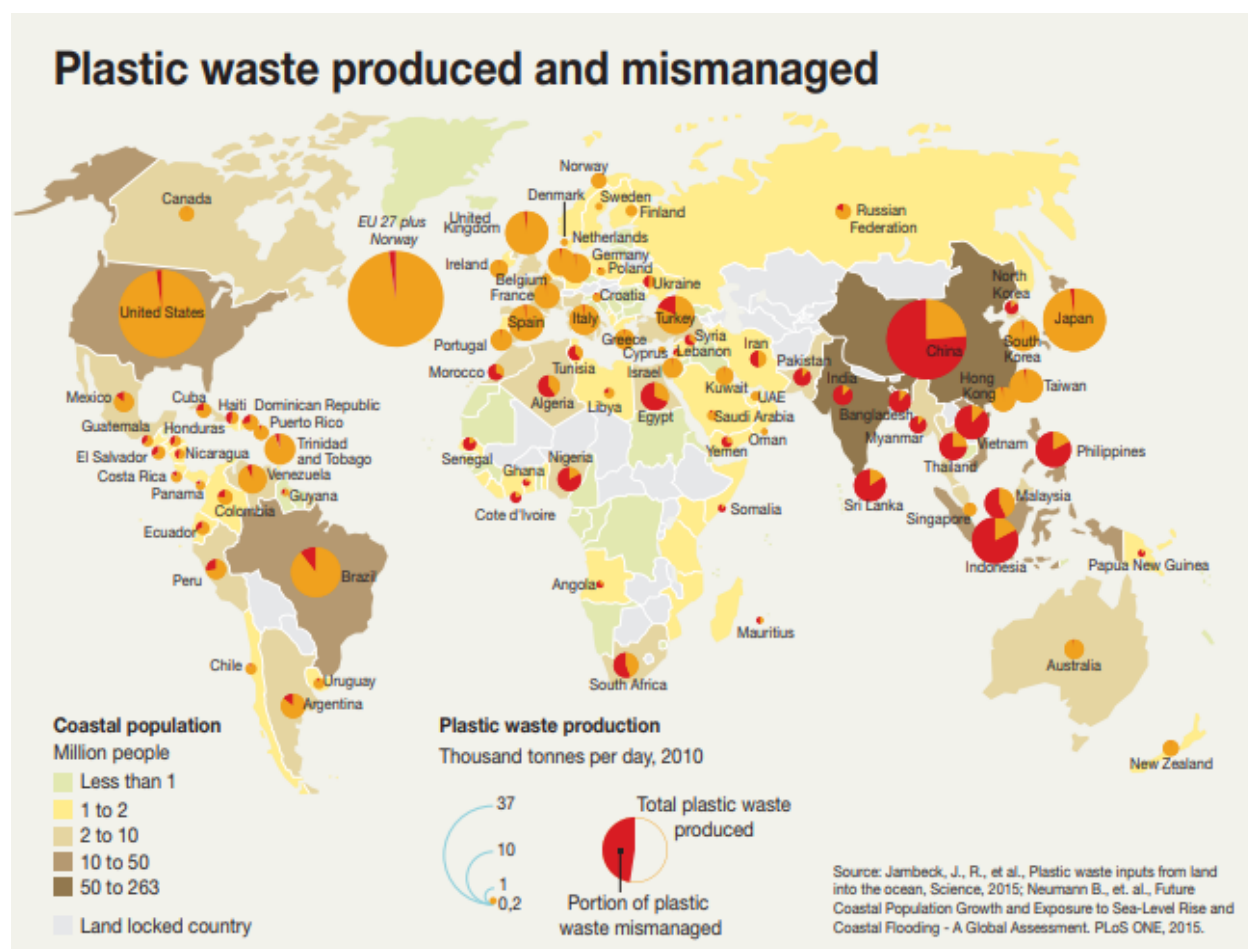
**Εικόνα 2 : ποσοστιαίες απαιτήσεις και χρήσεις για κάθε είδος πλαστικού για το 2016 (PlasticsEurope 2017)**

Τα πλαστικά ανάλογα με τις μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά όπου απαντώνται οι πιο διαδεδομένες υποκατηγορίες, και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Είδη θερμοπλαστικών είναι το πολυαιθυλένιο (HDPE/LDPE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), ο πολυεθυλενικός τερεφθαλκικός εστέρας (PET) και πολλά άλλα από τα οποία αποτελούνται πολλά προϊόντα που χρησιμοποιούνται καθημερινώς, με κύρια κατηγορία τα προϊόντα συσκευασίας (πλαστικές σακούλες, μπουκάλια νερού και απορρυπαντικών, συσκευασίες τροφίμων) τα οποία καταλαμβάνουν το 39,9 % της συνολικής απαίτησης πλαστικού (PlasticsEurope, 2017). Κατά συνέπεια τα θερμοπλαστικά αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων.

## 1.2. Πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον

Ενώ τα κοινωνικά οφέλη του πλαστικού είναι αδιαμφισβήτητα (Anthony L. Andrady and Neal 2009) η ανθεκτικότητά του, που το καθιστά τόσο ελκυστικό προϊόν, το καθιστά εξίσου ανθεκτικό κατά την αποδόμηση του, με αποτέλεσμα να αποτελεί αντικείμενο αυξημένης ανησυχίας για το περιβάλλον (Moore 2008). Ουσιαστικά, η μαζική παραγωγή του πλαστικού προϊόντος απαριθμεί μόνο 60 έτη, συνεπώς είναι εξαιρετικά δύσκολο να εκτιμηθεί πόσο χρόνος απαιτείται για να αποδομηθούν, επιπροσθέτως οι περισσότερες υποκατηγορίες του δεν είναι βιοδιασπώμενες (Albertsson, Andersson, and Karlsson 1987). Το μέγεθός των απορριμμάτων που καταλήγουν στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον συνεχώς θα αυξάνεται και θα συσσωρεύονται για αιώνες, εάν όχι για χιλιετίες. Πάρα τις τεχνολογικές προόδους που λαμβάνουν χώρα στον τομέα της ανακύκλωσης και στις τεχνολογίες ανάκτησης ενέργειας ώστε να εκμεταλλεύεται ενεργειακά το απόβλητο, ένα μεγάλο ποσοστό που κυμαίνεται στο 27,3 % (PlasticsEurope, 2017) εναποτίθεται στους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) όπου το πλαστικό

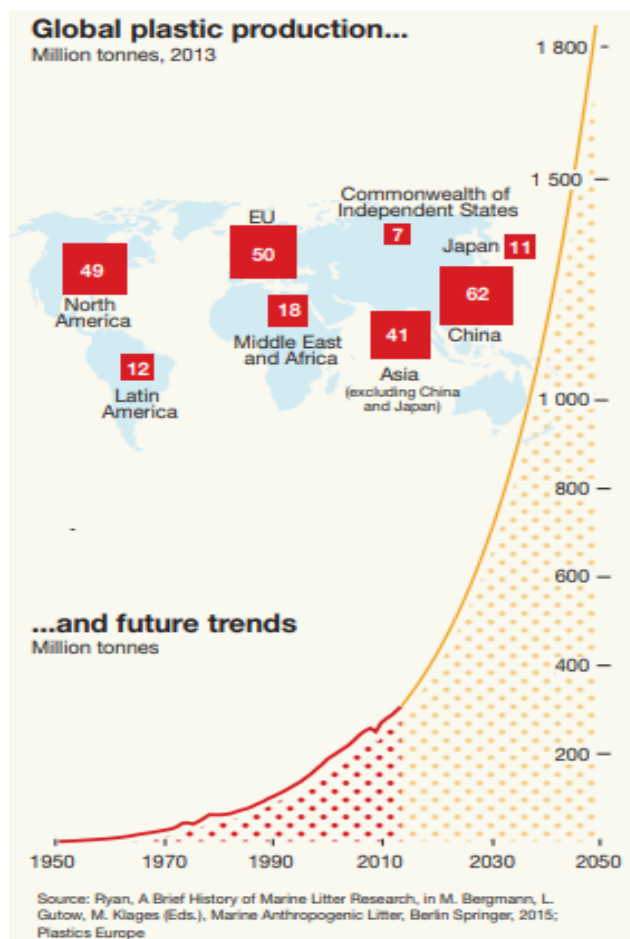
απόβλητο απαιτεί χρονικά έως και αιώνες να αποσυντεθεί καθιστώντας το έτσι εν δύναμη ρυπαντή. (Barnes et al. 2009). Αυτό συμβαίνει διότι το πλαστικό προϊόν κατασκευάζεται με τα εκάστοτε επιλεγόμενα χαρακτηριστικά με γνώμονα την χρήση του, όχι με τη μετέπειτα δυνατότητα του να ανακυκλωθεί ή να αξιοποιηθεί ενεργειακά. Επισημαίνεται πως οι πλαστικές συσκευασίες καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό (39,9%) των αποβλήτων (PlasticsEurope, 2017). Αυτές χαρακτηρίζονται ως μιας χρήσης προϊόν το οποίο απορρίπτεται αμέσως μετά την χρήση του. Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται το ποσοστιαίο μέγεθος των παραγομένων αποβλήτων ανά χώρα σε συνδιασμό με τον εκάστοτε πληθυσμό. Εάν συνεχιστεί η σημερινή τάση, όπου η παραγωγή αυξάνεται κατά περίπου 5% ετησίως, θα έχουν συσσωρευτεί επιπλέον 33 δισεκατομμύρια τόνοι πλαστικού στον πλανήτη έως το 2050.



**Εικόνα 3 : Ποσοστιαία προσέγγιση των παραγομένων πλαστικών απορριμμάτων για το έτος 2010 (UNEP and GRID-Arendal 2016)**

Τα πλαστικά αποτελούν διεθνώς αναγνωρισμένο ρύπο και διαμορφώνεται νομοθεσία που έχει ως στόχο τον περιορισμό του όγκου που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ωστόσο έχει αναφερθεί σε έκθεση το 1982 ότι 8 εκατομμύρια απόβλητα εισέρχονται στους ωκεανούς, ένας αριθμός που πρέπει να πολλαπλασιαστεί πολλές φορές ώστε να υπολογιστεί ο αριθμός των πλαστικών απορριμμάτων που υπάρχουν σήμερα (Gregory 2009). Συνάμα θα πρέπει να συνεκτιμηθεί ότι παράλληλα με την αύξηση του πληθυσμού ετησίως αυξάνεται με μη γραμμικό τρόπο και η παραγωγή των πλαστικών, όπως

παρουσιάζεται στην εικόνα 4. Με την αύξηση της παραγωγής αυξάνεται ταυτόχρονα και η πιθανότητα ένα μέρος της να καταλήξει σε χερσαίο ή υδάτινο αποδέκτη που με την σειρά του θα προκαλέσει ανυπολόγιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον.



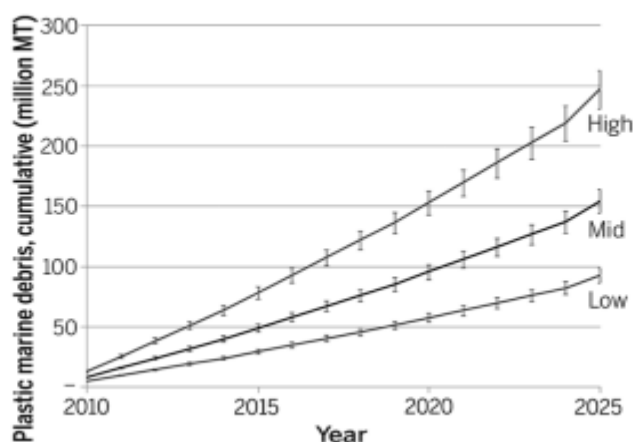
**Εικόνα 4 : Μελλοντική τάση της παραγωγής πλαστικού (UNEP and GRID-Arendal 2016)**

Αδιαμφισβήτητα, τα πλαστικά είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας λόγω των τεράστιων οφελών που προσφέρουν σε κάθε πτυχή της ζωής (Anthony L. Andrady and Neal 2009) καθιστώντας μια καθημερινότητα χωρίς την παρουσία του αδιανόητη. Όμως είναι ύψιστη ανάγκη να σχεδιαστούν βιώσιμες μακροπρόθεσμες λύσεις για να σταματήσει η αυξανόμενη εισροή πλαστικών αποβλήτων στο περιβάλλον. Αυτό απαιτεί αλλαγές στα πρότυπα παραγωγής και κατανάλωσης που συνδέονται με την αποτυχία της αγοράς. Αναλυτικότερα, το κόστος παραγωγής του πλαστικού προϊόντος δεν αντικατοπτρίζει το πραγματικό κόστος διάθεσης το οποίο δεν επιβαρύνει τον παραγωγό, αλλά την κοινωνία (Newman et al. 2015). Αυτή η τακτική οδηγεί στην παραγωγή και κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων πλαστικού με πολύ χαμηλό κόστος, και δε την κατανάλωση προϊόντων μιας χρήσεως.

### 1.3. Πλαστικά απορρίμματα στο θαλάσσιο περιβάλλον

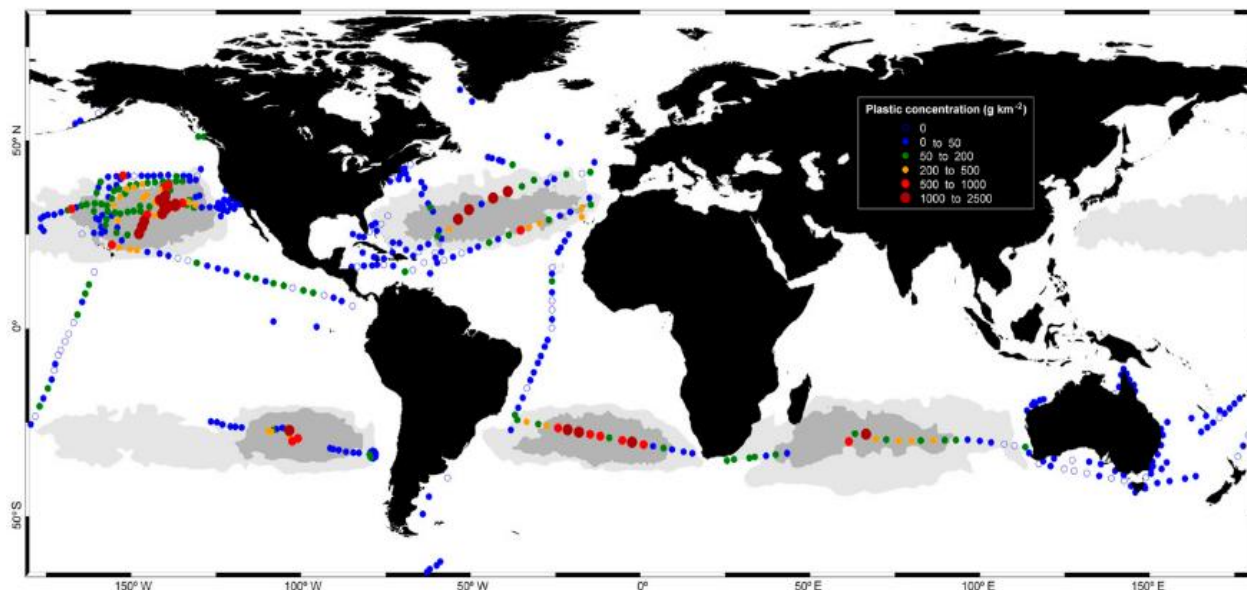
Η ρύπανση και η αισθητική υποβάθμιση που προκαλούν τα πλαστικά απορρίμματα όταν εναποτεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου και του αιγιαλού, πρόσφατα αναγνωρίστηκε ως

απειλή. Αναφέρεται χαρακτηριστικά πως « -μια από τις πιο ευρέως διαδεδομένες, πρόσφατες και μεγάλης διάρκειας αλλαγές στην επιφάνεια του πλανήτη μας είναι η συσσώρευση και ο κατακερματισμός των πλαστικών- » (Barnes et al. 2009). Εκτιμάται πως το 60-80% των απορριμμάτων στις θάλασσες αποτελείται από πλαστικά υλικά, συνεπώς είναι αδιαμφισβήτητη η παρουσία τους στο περιβάλλον (Derraik 2002). Η όσο το δυνατόν ακριβής εκτίμηση του αριθμού είναι μια αρκετά δύσκολη διαδικασία και οριακά ακατόρθωτη, όμως οι εκτιμήσεις του αριθμού των πλαστικών απορριμμάτων στον υδάτινο αποδέκτη που προκύπτουν δεν είναι καθόλου μη υπολογίσιμες. Για το έτος 2010 προκύπτει ότι από τους 217 εκατομμύρια τόνοι που παράχθηκαν σε 192 παράκτιες χώρες παγκοσμίως, οι 4,8 με 12,7 εκατομμύρια τόνους πρόκειται να καταλήξουν στον υδάτινο αποδέκτη, με το 80% εξ αυτών να προέρχονται από χερσαίες πηγές. Ανησυχητική ωστόσο είναι η εκτίμηση που αναφέρει ότι το έτος 2025 η εισροή θα φτάσει έως και τους 250 εκατομμύρια τόνους (Jambeck et al. 2015) όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 5.



**Εικόνα 5 :** Εκτιμώμενη μάζα πλαστικών αποβλήτων που θα καταλήξουν σε θαλάσσιο αποδέκτη από πληθυσμούς που ζουν σε απόσταση 50km σε 192 χώρες από το έτος 2010 έως το 2025 (Jambeck et al. 2015)

Τα πλωτά πλαστικά απορρίμματα έχουν εξαπλωθεί σε όλο το εύρος του ανοιχτού ωκεανού από τον Βόρειο Ατλαντικό ωκεανό μέχρι τον Ειρηνικό. Η γεωγραφική τους κατανομή παρουσιάζει σημαντική χωρική μεταβλητότητα διότι επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στις θάλασσες όπως ο άνεμος, τα θαλάσσια ρεύματα, η γεωμορφολογία, τα υδροδυναμικά μοντέλα άλλα και την ανθρώπινη δραστηριότητα όπως τα ακτοπλοϊκά δρομολόγια (Barnes et al. 2009; Cozar et al. 2014). Μοντέλα ωκεάνιας κυκλοφορίας παρουσιάζουν 5 κεντρικές ζώνες συγκέντρωσης των απορριμμάτων, όπως απεικονίζονται στην εικόνα 6, όπου η δράση μεγάλης κλίμακας δίνων που επικρατούν στις ανοιχτές θάλασσας δρουν σαν μεταφορείς (Lebreton, Greer, and Borrero 2012)



**Εικόνα 6 :** Συγκεντρώσεις πλωτών πλαστικών υπορραμμάτων στον παγκόσμιο ωκεανό. Το διαφορετικό χρώμα υποδηλώνει διαφορετική πυκνότητα όπως φαίνεται και στον πίνακα του σχήματος. Οι γκρι περιοχές υποδηλώνουν τις 5 κεντρικές ζώνες σύλληψης (Cozar et al. 2014).

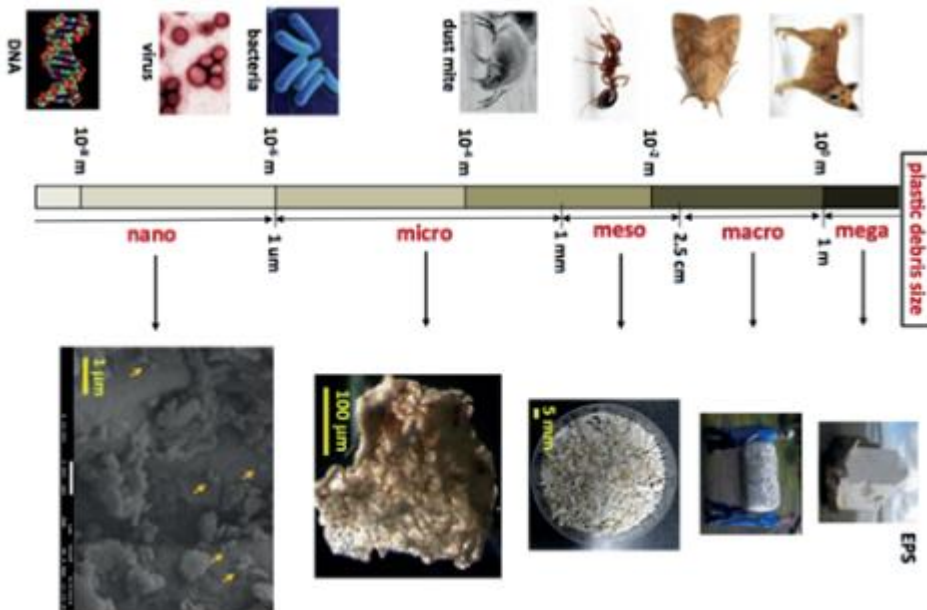
Αξίζει να σημειωθεί πως λόγω της συγκέντρωσης βακτηρίων, αλγών και συσσωρευμένων ιζημάτων, τα πλαστικά απορρίμματα κυρίως μικρού μεγέθους βυθίζονται και ταξιδεύουν μέχρι τον πυθμένα της θάλασσα (Barnes et al. 2009)

Τα πλαστικά απορρίμματα που έχουν εναποτεθεί στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον έχουν κατηγοριοποιηθεί με βάση το μέγεθος τους στις εξής κατηγορίες (GESAMP, 2015) :

- 1) Μεγαπλαστικά : Απορρίμματα με μέγεθος μεγαλύτερο από 1 μέτρο (m) τα οποία ανιχνεύονται δια γυμνού οφθαλμού και αποτελούνται από ογκώδη απορρίμματα (πλαστικές καρέκλες, πλαστικοί κουβάδες, παραθεριστικός εξοπλισμός) τα οποία είτε επιπλέουν είτε βρίσκονται στον αιγιαλό
- 2) Μακροπλαστικά : Απορρίμματα με μέγεθος από 2,5 μέχρι 100 εκατοστά (cm) τα οποία ανιχνεύονται δια γυμνού οφθαλμού και συλλέγονται από τη θάλασσα με δίχτυα (neuston nests) ή κόσκινα από την παράκτια ζώνη. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα προϊόντα αλιευτικής δραστηριότητας όπως δίχτυα, πετονιές, τα προϊόντα συσκευασίας όπως τα πλαστικά μπουκάλια και πλαστικές σακούλες. Επίσης μπορεί να είναι θραύσματα μεγαπλαστικών που λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων (άνεμος, κύματα, ηλιακή ακτινοβολία) κατακερματίστηκαν σε μικρότερα κομμάτια. Ωστόσο στα μεγάλα αστικά κέντρα παραθαλάσσιων χώρων του βορείου ημισφαιρίου, τα μέγα και μακροπλαστικά συσσωρεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε πιο μεγάλες ποσότητες (Barnes et al. 2009)
- 3) Μεσοπλαστικά : Απορρίμματα με μέγεθος από 0,1 μέχρι 2,5 εκατοστά (cm) τα οποία ανιχνεύονται δια γυμνού οφθαλμού ή μέσω οπτικού μικροσκοπίου και συλλέγονται από την θάλασσα με δίχτυα (neuston nests) ή κόσκινα από την παράκτια ζώνη. Τα απορρίμματα που υπόκεινται σε αυτήν την κατηγορία χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Στα πρωτογενή συμπεριλαμβάνονται τα πλαστικά σφαιρίδια (pellets) και τα υμένια (φίλμ) τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά για την παραγωγή των πλαστικών προϊόντων. Αυτά τα πολυμερή έχουν

ευρεία χρήση με την μορφή υμενίων και χρησιμοποιούνται ευρύτατα σαν σακούλες, στην συσκευασία τροφίμων και άλλων εμπορευμάτων καθημερινής χρήσεως. Η χαμηλή τους πυκνότητα, ο μεγάλος βαθμός ευκαμψίας, η μεγάλη ευκαμψία στον εφελκυσμό και στην διάτμηση είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τα υμένια τόσο διαδεδομένα προϊόντα. Το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) είναι μερικά από τα πολυμερή που ακολουθούν αυτά τα κριτήρια και διατίθενται με την μορφή υμενίων (William D. Callister, 2004). Τα δευτερογενή μεσοπλαστικά προκύπτουν από τον κατακερματισμό πλαστικών μεγαλύτερου μεγέθους κατά την γήρανση τους στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον. Καθώς η γήρανση επιφέρει τη μείωση της δομικής τους ακεραιότητας τους και τα μετατρέπει σε πιο εύθραυστα υλικά. (Li, Tse, and Fok 2016).

- 4) Μικροπλαστικά : Απορρίμματα μεγέθους από 1 μικρόμετρο ( $\mu\text{m}$ ) σε 0,1 εκατοστό (cm) τα οποία ανιχνεύονται με μικροσκόπιο και συλλέγονται με μικροφίλτρα ή κόσκινα. Κατά όμοιο τρόπο κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ενώ τα δευτερογενή προκύπτουν με τη διαδικασία που προαναφέρθηκε. Το μεγαλύτερο μέρος των πλαστικών απορριμμάτων αποτελείται από μικροπλαστικά (Cozar et al. 2014) και τα είδη που κυριαρχούν είναι το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Anthony L. Andrady 2017)
- 5) Νανοπλαστικά : Απορρίμματα μεγέθους μικρότερου από 1 μικρόμετρο ( $\mu\text{m}$ ) τα οποία ανιχνεύονται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και συλλέγονται με την βοήθεια νανόφιλτρων. Η ποσότητα των νανοπλαστικών που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον παραμένει άγνωστη διότι η συλλογή τους είναι μια εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία.



Εικόνα 7 : Εύρος μεγέθους πλαστικών απορριμμάτων και σύγκριση τους με έμβιους οργανισμούς (GESAMP 2015)

### 1.3.1. Πιθανές πηγές ρύπανσης από πλαστικά απορρίμματα

Οι προτεινόμενες πηγές ρύπανσης από όπου μπορούν να καταλήξουν τα πλαστικά προϊόντα μετά το πέρας της χρήσης τους χωρίζονται σε 2 μεγάλες κατηγορίες, τις χερσαίες και τις θαλάσσιες πηγές. Από τις χερσαίες εκτιμάται πως προέρχεται το 80% των πλαστικών απορριμμάτων λόγω των πυκνοκατοικημένων κέντρων και των βιομηχανικών κέντρων που συναντώνται κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο, εν αντιθέσει με τις θαλάσσιες πηγές που συνεισφέρουν στο υπολειπόμενο 20% (Li, Tse, and Fok 2016). Να σημειωθεί πως οι συγκεκριμένες πηγές που θα αναφερθούν συμπεριλαμβάνουν όλες τις προαναφερθέντες κατηγορίες.

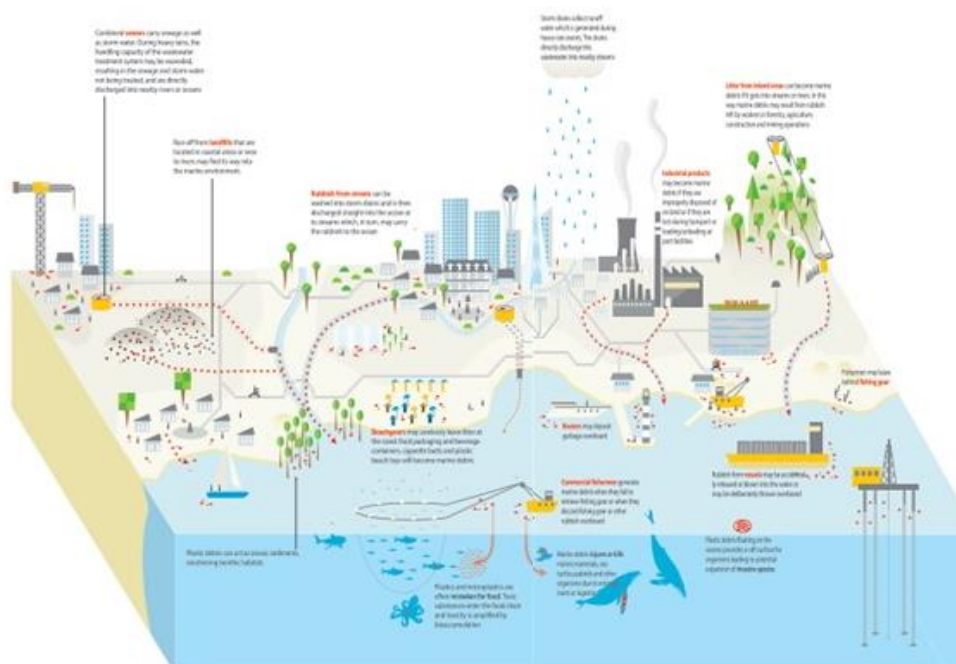
#### Χερσαίες πηγές

1. Ακτές και παραθεριστικός τουρισμός : Λουόμενοι μετά την επίσκεψη τους στις ακτές θα εναποθέσουν πλωτά πλαστικά απορρίμματα κυρίως συσκευασίας ή τον παραθεριστικό τους εξοπλισμό (πλαστικές καρέκλες, βατραχοπέδιλα κλπ.), που με την σειρά τους λόγω τον καιρικών συνθήκων θα παρασυρθούν στην θάλασσα
2. Εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και εκβολές ποταμών : Μέσω του αποχετευτικού συστήματος των πόλεων μεταφέρονται μικροπλαστικά και νανοπλαστικά που υπάρχουν σε πολλά ήδη προσωπικής φροντίδας (κρέμες, οδοντόκρεμες κλπ.) και απορρυπαντικά τα οποία δεν διαχωρίστηκαν κατά την επεξεργασία και μέσω της εκροής της εγκατάστασης, θα μεταφερθούν στις θάλασσες. Επίσης, ποτάμια και εκροές που καταλήγουν στην θάλασσα μπορούν να μεταφέρουν πλαστικά απορρίμματα που είτε κατέληξαν σε αυτά μέσω μιας άλλης εκροής είτε απορρίφθηκαν κατευθείαν σε αυτά
3. Χώροι υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), εγκαταστάσεις επεξεργασίας στερεών αποβλήτων και βιομηχανίες παραγωγής πλαστικού : Χυτά και εγκαταστάσεις στερεών αποβλήτων που βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές και δεν τηρούν τις ορθές μεθόδους λειτουργείας τους αφήνοντας εκτάσεις αποβλήτων ακάλυπτες. Τα πλαστικά μεταφέρονται στους αιγιαλούς λόγω ακραίων καιρικών συνθήκων όπως ισχυροί άνεμοι και βροχοπτώσεις. Συνάμα στραγγίσματα από τους ΧΥΤΑ που απορρέουν σε υπόγεια ύδατα δύναται να μεταφέρουν δευτερογενή μικροπλαστικά και νανοπλαστικά που δημιουργήθηκαν κατά την αποδόμηση μεγαλύτερου μεγέθους πλαστικών που λαμβάνει χώρα στην εγκατάσταση (Barnes et al. 2009). Επιπροσθέτως, άλλη μια πηγή ρύπανσης είναι τα ατυχήματα που συμβαίνουν κατά τη μεταφορά πλαστικού από και προς τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και παραγωγής πλαστικού, τα οποία θα τα διασκορπίσουν στο περιβάλλον και με τη σειρά τους θα καταλήξουν στους υδάτινους αποδέκτες
4. Οδοστρώματα και κτήρια : Κατά την κατασκευή κτιρίων και οδοστρωμάτων χρησιμοποιούνται υλικά που περιέχουν πλαστικά προϊόντα τα οποία αποτελούν το 6% των πλαστικών απορριμμάτων. Κατά την γήρανση τους λόγω της μακροχρόνιας έκθεσής τους στην ηλιακή ακτινοβολία, μεταφέρονται στην επιφάνεια και εκλύονται στο περιβάλλον μέσω των επιφανειακών απορροών.

#### Θαλάσσιες πηγές

1. Αλιευτικές δραστηριότητες : Συμπεριλαμβάνονται σε αυτήν την κατηγορία και η οργανωμένη αλιεία για εμπορικούς σκοπούς άλλα και η μεμονωμένη αλιεία όπου εκτιμάται πως τα πλαστικά απορρίμματα που προκύπτουν (πετονιές από νάιλον, δίχτυα κτλ.) αποτελούν έως και το 10% των συνολικών πλαστικών απορριμμάτων (Good et al. 2010)
2. Ναυσιπλοΐα : Μέσω των ακτοπλοϊκών δρομολογίων που εκτελούν μεταφορικά (cargo) και επιβατικά πλοία, μια πληθώρα πλαστικών απορρίπτονται στο θαλάσσιο αποδέκτη είτε με

απευθείας διάθεση σαν απόβλητο είτε ως αποτέλεσμα ατυχήματος. Στα είδη των απορριμμάτων συγκαταλέγονται από προϊόντα συσκευασίας μέχρι καθαρές ρητίνες και υμένια πολυμερών.



Εικόνα 8 : Πηγές και τρόποι μεταφοράς πλαστικών απορριμμάτων στον θαλάσσιο αποδέκτη (UNEP and GRID-Arendal 2016)

#### 1.4. Γήρανση πολυμερών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα πλαστικά τα οποία έχουν απορριφθεί στο υδάτινο περιβάλλον και στην παράκτια ζώνη είναι εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία (με μήκος κύματος να κυμαίνεται στα 300 νανόμετρα (nm)), στον άνεμο, σε οξειδωτικές συνθήκες, και στις θερμοκρασίες που επικρατούν εκείνη την στιγμή. Αυτές οι περιβαλλοντολογικές συνθήκες είναι υπεύθυνες για την γήρανση, συγκεκριμένα την φυσική γήρανση του πλαστικού η οποία με την σειρά της οδηγεί στην αποδόμηση του (Gewert et al. 2015; Ojeda et al. 2011). Ο όρος αποδόμηση ωστόσο υποδηλώνει την ολοκληρωτική αποδόμηση του υλικού και τη μετατροπή του σε μικρά μόρια, κυρίως σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  (Anthony L. Andrady 2017). Συχνά η αποδόμηση υποδηλώνει τη μερική χημική αλλαγή του πλαστικού ή των χαρακτηριστικών του σαν υλικό. Σαφώς ο ρυθμός της γήρανσης επηρεάζεται από τη θέση που βρίσκεται το απόρριμμα διότι αλλάζουν οι συνθήκες που είναι εκτεθειμένο. Επεξηγηματικά στην παράκτια ζώνη όπως είναι οι παραλίες η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι μεγαλύτερη γεγονός που επιταχύνει την γήρανση (Anthony L. Andrady 2011). Το πλωτό πλαστικό βρίσκεται στην επιφάνεια της θάλασσας, εκεί η θερμοκρασία είναι μικρότερη ενδέχεται να έχει αναπτυχθεί βιοφίλμ ή να συσσωρευτούν οργανικά σωματίδια στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ηλιακή ακτινοβολία να προσπίπτει στην επιφάνεια του (Weinstein et al. 2016; Ye and Andrady 1991). Όσον αφορά την γήρανση των πλαστικών που βρίσκονται στο πυθμένα όπου η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του διαθέσιμου οξυγόνου είναι μικρότερη, ο ρυθμός της γήρανσης είναι δραματικά μικρότερος. Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η διαθεσιμότητα των προαναφερθέντων συνθηκών με την θέση που βρίσκεται το πλαστικό.

Zone	Solar UVR	Sample temperature	Oxygen availability	Fouling
Beach	High	Very high	Very high	No
Surface water	High <sup>a</sup>	Low	High	Yes
Midwater-deepwater	No	Low	Low	No
Marine sediment	No	Very low	Very low	Yes

<sup>a</sup> Depends on the kinetics of fouling that shields solar UVR from the surface.

**Εικόνα 9 : σύνοψη παραγόντων υπεύθυνων για την γήρανση των πλαστικών ανάλογα με την θέση που βρίσκεται (Anthony L. Andrady 2017)**

Εκτός από τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο απαντάται, ο ρυθμός φυσικής γήρανσης ενός πολυμερούς επηρεάζεται από τη στερεοχημεία του, το μέγεθός του, και την ενεργό επιφάνειά του. Η γήρανση εν τέλει μετατρέπει το πολυμερές υλικό σε εύθραυστο με αποτέλεσμα να κατακερματίζεται σε μικρότερα κομμάτια (Anthony L. Andrady 2017). Η διαδικασία αυτή χωρίζεται σε 2 μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τη συμμετοχή μικροοργανισμών, στην αβιοτική και βιοτική γήρανση και ανάλογα με τον παράγοντα που την προκαλεί στο φυσικό περιβάλλον κατηγοριοποιείτε στις εξής κατηγορίες : την φώτο-αποδόμηση που ο κύριο παράγοντας είναι η ηλιακή ακτινοβολία, στην θέρμο-αποδόμηση λόγω των θερμοκρασιών που επικρατούν, στην βιο-αποδόμηση λόγω της δράσης των μικροοργανισμών και στην υδρόλυση όπου καταστρέφονται οι χημικοί δεσμοί του πολυμερούς με την παρουσία του νερού (Anthony L. Andrady 2011).

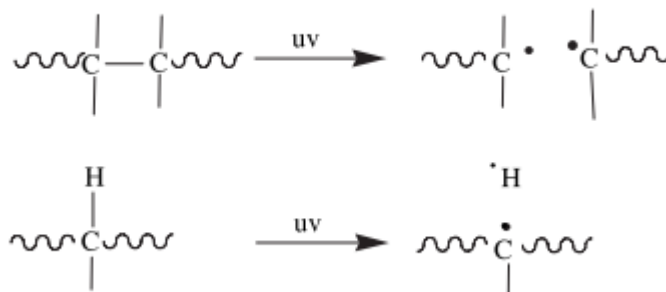
#### 1.4.1. Φώτο-αποδόμηση

Η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας της φυσικής γήρανσης του πολυμερούς, και ξεκινά την αυτοκαταλυτική θερμική οξείδωση η οποία είναι κυρίως υπεύθυνη για την διαδικασία της αποδόμησης (Anthony L. Andrady 2017). Μετά την έναρξη της φώτο-αποδόμησης μπορεί να ξεκινήσει η διαδικασία της βιο-αποδόμησης διότι το πολυμερές μετατρέπεται σε λιγότερο υδρόφοβο, μειώνεται το μοριακό του βάρος και αυξάνεται η ενεργός του επιφάνεια όπου με την σειρά της αυξάνει την βιοδιαθεσιμότητα του για τους μικροοργανισμούς (Ojeda et al. 2011). Επίσης η ενεργός επιφάνεια διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στον ρυθμό της γήρανσης, με άλλα λόγια τα μικροπλαστικά αποδομούνται ταχύτερα από τα μέσο και μακρο πλαστικά καθώς έχουν μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια. Τα πολυμερή απορροφούν μεγάλης ενέργειας μήκη κύματος με την έκθεση στην UV ακτινοβολία. Διαφορετικό μήκος κύματος επιδρά πιο καταλυτικά, για κάθε είδος πολυμερούς. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως για πολυαιθυλένιο (PE) αντιστοιχούν τα 300 νανόμετρα (nm) και για το πολυπροπυλένιο τα 370 νανόμετρα (nm) περίπου (Singh and Sharma 2008). Οι μηχανισμοί της φώτο-αποδόμησης περιλαμβάνουν την έναρξή (initiation), τον πολλαπλασιασμό (propagation) και τον τερματισμό (termination) και διαδραματίζονται κυρίως στα άνω στρώματα της επιφάνειας του υλικού ενώ με τον χρόνο προχωράει και στα κατωτέρα στρώματα (Tyler 2004; La Mantia and Gardette 2002). Αναλυτικότερα η φώτο-αποδόμηση λαμβάνει χώρα στα πρώτα 100 μm της επιφάνειας (Ter Halle et al. 2016)

#### Έναρξη (initiation)

Κατά το στάδιο της έναρξης απορροφάται ποσότητα UV ακτινοβολίας ικανή να διασπάσει τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα ή άνθρακα-υδρογόνου στην αλυσίδα του πολυμερούς με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν ελεύθερες ρίζες, όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 10. Είτε μέσω των χρωμοφόρων ομάδων που περιέχονται όπως καρβονυλικές ομάδες, διπλοί δεσμοί άνθρακα γίνεται η απορρόφηση

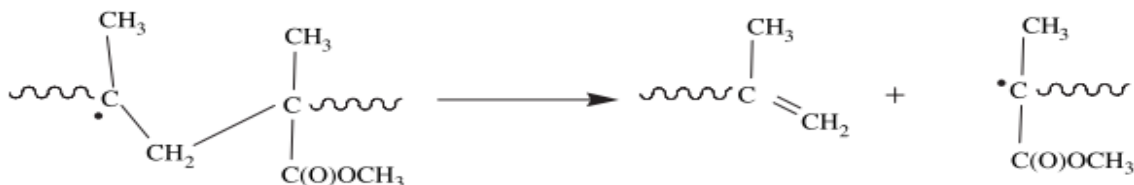
φωτονίων, είτε από εξωτερικές προσμίξεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού (νέφος, ίχνη καταλυτών και διαλυτών ) είτε από δομικές ανωμαλίες στην μοριακή του αλυσίδα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υποκατηγοριών πολυμερούς που δεν περιέχουν χρωμοφώρες ομάδες είναι το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) (Gewert et al. 2015) .



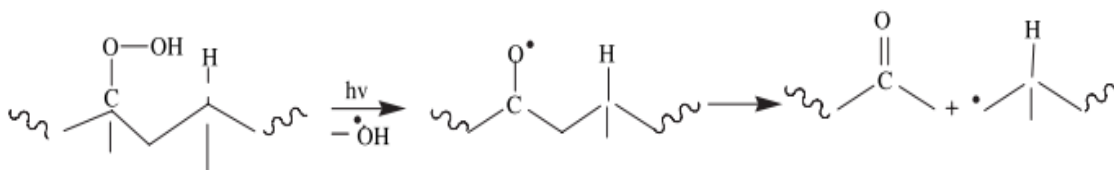
**Εικόνα 10 : Αντιδράσεις έναρξης της αποδόμησης (Singh and Sharma 2008)**

#### Πολλαπλασιασμός (propagation)

Το οξυγόνο που υπάρχει στο περιβάλλον αντιδρά με τις παραγόμενες ελεύθερες ρίζες και σχηματίζονται αρχικά τα υδροϋπεροξεία (ROOR') μέσω των αντιδράσεων της αυτοοξειδωσης, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 11. Σε δεύτερο στάδιο τα υδροϋπεροξεία διασπώνται και δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες (RO'), ένα γεγονός που μετέπειτα θα οδηγήσει στην διάσπαση την αλυσίδας άνθρακα-άνθρακα (chain scission) από τις αντιδράσεις τύπου Norrish I και Norrish II με αποτέλεσμα τον σχηματισμό 2 αλυσίδων που μπορούν να αναδιαρθρωθούν στο χώρο, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 12. Λόγων των φωτοχημικών αντιδράσεων παράγονται κετόνες χωρίς να είναι απαραίτητη η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων (Costa, Carpentieri, and Bracco 2008). Ο μηχανισμός της διάσπασης της αλυσίδας (chain scission) ο οποίος λαμβάνει χώρα στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, τείνει να αυξάνει την κρυσταλλικότητα του μορίου με την εξέλιξη της γήρανσης. Μέρη των αλυσίδων που έχουν δημιουργηθεί προσανατολίζονται και στοιβάζονται το ένα κοντά στο άλλο δημιουργώντας μια κανονική γραμμική διάταξη . Αυτές οι αλυσίδες όσο προχωράει η γήρανση μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους (cross-linking) μέσω ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών όπου πιθανώς να μειώνουν την ολική κρυσταλλικότητα του μορίου (Anthony L. Andraday 2017).



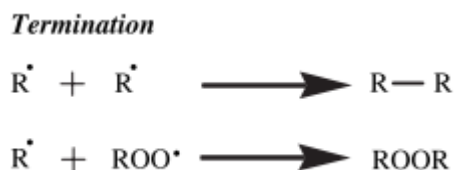
**Εικόνα 11 : Σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων (Singh and Sharma 2008)**



Εικόνα 12 : Διάσπαση υδροϋπεροξειδίων (Singh and Sharma 2008)

#### Τερματισμός (termination)

Η φώτο-αποδόμηση ολοκληρώνεται με την δημιουργία αδρανών προϊόντων μέσω των συνδυασμών που προκύπτουν από τις ρίζες υδροϋπεροξειδίου με άλλες ρίζες, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 13. Τα τελικά προϊόντα είναι χαρακτηριστικές χημικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως κετόνες στα αρχικά στάδια τις γήρανσης, εστέρες, καρβοξυλικά οξέα, ενώσεις βινυλίου και διπλοί ακόρεστοι δεσμοί που προέρχονται από την φωτόλυση των κετονών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μέσω των καρβοξυλικών ομάδων γίνεται η απορρόφηση UV ακτινοβολίας συνεπώς είναι υψίστης σημασίας η δημιουργία τους διότι επιταχύνεται η διαδικασία της γήρανσης. Τα ποσοστά τους ωστόσο στο πολυμερές καθιστά δείκτη γήρανσης. Στα τελικά στάδια της γήρανσης συμπεριλαμβάνεται και η μείωση στο συνολικό μοριακό βάρος (A. L. Andraday, Pegram, and Tropsha 1993) και η εξασθένηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Αναλυτικότερα το πολυμερές χάνει την δομική του ακεραιότητα με αποτέλεσμα να γίνεται εύθραυστο, να μειώνεται το ποσοστό εφελκυσμού του και να κατακερματίζεται με την επίδραση κάποια μηχανικής δύναμης όπως ο άνεμος και τα κύματα (Anthony L. Andraday 2011). Τα «θραύσματα» είναι κομμάτια σαφώς μικρότερου μεγέθους τα οποία ονομάζονται δευτερογενή μικροπλαστικά και έχουν μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια ελεύθερη για περαιτέρω αντιδράσεις.



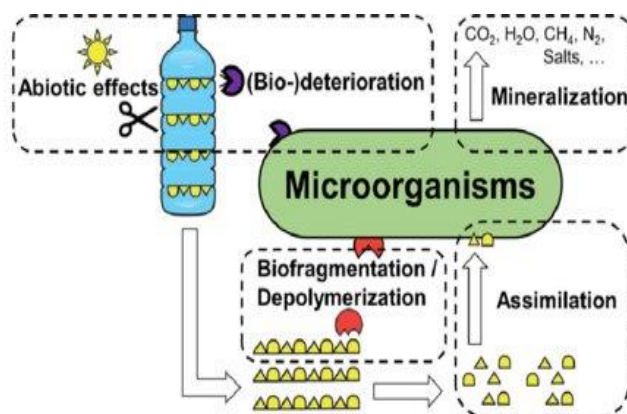
Εικόνα 13 : Αντιδράσεις σχηματισμού κατά το τελικό στάδιο της φώτο-αποδόμησης (Singh and Sharma 2008)

#### 1.4.2. Θέρμο-οξειδωτική αποδόμηση

Με το που ξεκινήσει ο μηχανισμός της φώτο-αποδόμησης μπορεί κάλλιστα να λάβουν χώρα αυτοκαταλυτικές αντιδράσεις μόνο με την παρουσία οξυγόνου χωρίς να είναι απαραίτητη η UV ακτινοβολία (Anthony L. Andraday 2011). Επισημαίνεται πως ο μηχανισμός της θερμοξειδωτικής αποδόμησης αναφέρεται για θερμοκρασία άνω των 100 °C (Gardette et al. 2013) όπου στο περιβάλλον, ειδικά στο θαλάσσιο είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Όπως και στη φώτο-αποδόμηση παράγονται οι ίδιες χαρακτηριστικές οξυγονούχες ομάδες αλλά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις λόγω του γεγονότος ότι δεν λαμβάνουν χώρα οι ίδιες αντιδράσεις. Επίσης εν αντιθέσει με την φώτο-αποδόμηση, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε όλο τον όγκο του υλικού όχι μόνο στην επιφάνεια.

#### 1.4.3. Βιο-αποδόμηση

Λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των πολυμερών, για να μπορέσει να ξεκινήσει ο μηχανισμός της βιο-αποδομής πρέπει να προηγηθεί ο μηχανισμός της φώτο-αποδόμησης. Κατά την διάρκεια του οποίου θα μειωθεί κυρίως το μοριακό βάρος, θα αυξηθεί η ενεργός επιφάνεια και τα κατακρημνίσματα που θα δημιουργηθούν θα είναι ικανά να περάσουν την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών ώστε να αποδομηθούν. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιώντας τον άνθρακα ως θρεπτικό συστατικό θα επιτεθούν στις αυξημένες συγκεντρώσεις των καρβονυλικών χαρακτηριστικών ομάδων τα οποία συνάμα αυξάνουν την υδροφιλία του πολυμερούς. Μέσω της μεταβολικής τους διαδικασίας παράγεται διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και ανόργανη ύλη (Albertsson, Andersson, and Karlsson 1987) και μειώνεται και το συνολικό βάρος του (Syranidou et al. 2017). Σαφώς περιβαλλοντολογικοί παράμετροι όπως το ποσοστό υγρασίας, ΡΗ, θερμοκρασία, θρεπτικά συστατικά, αλατότητα, λόγος άνθρακα άζωτου, διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην λειτουργία του μηχανισμού όπως και το είδος του πολυμερούς. Η μορφολογία του κάθε είδους επηρεάζει την δημιουργία βιοφιλμ στην επιφάνειά του, ένα γεγονός που είναι χαρακτηριστικό του μηχανισμού βιο-αποδόμησης. Αναφορικά τα στάδια που απαντώνται στη βιο-αποδόμηση είναι η δράση των μικροβιακών κοινοτήτων που εξασθενούν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, η βιο-κατακρήμνιση μέσω των καταλυτικών δράσεων που μετατρέπουν το πολυμερές σε μονομερή και ολιγομερή. Στην συνέχεια ακολουθεί η αφομοίωση των μορίων που μεταφέρονται στο κυτταρόπλασμα και η ολική αποδόμηση όπου περιλαμβάνει τα τελικά μεταβολικά προϊόντα όπως διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) άζωτο ( $\text{N}_2$ ), μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) αποτελεί το τελευταίο στάδιο. Στην εικόνα 14 παρουσιάζονται τα παραπάνω στάδια



Εικόνα 14 : Σχηματική απεικόνιση συνεργατικής δράσης αβιοτικής και σταδίων βιοτικής γήρανσης (Wei and Zimmermann 2017)

#### 1.4.4. Υδρόλυση

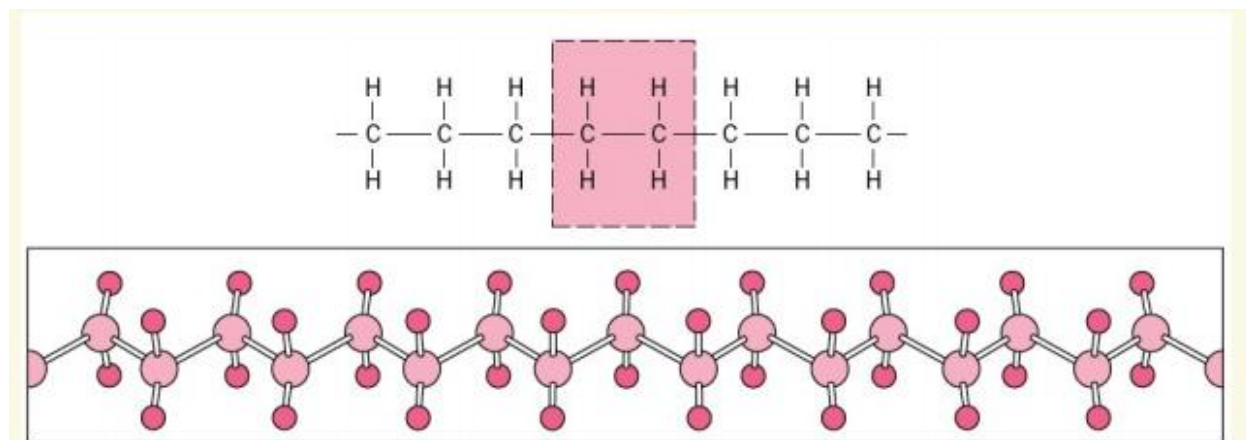
Η υδρόλυση είναι ένας μηχανισμός δευτερευούσης σημασίας διότι επιτυγχάνεται με πιο μικρούς ρυθμούς στο θαλάσσιο περιβάλλον. Κατά αυτήν τη διαδικασία, προστίθεται μόρια νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) στο μακρομόριο όπου λαμβάνει χώρα η υδρόλυση κυρίως των εστερικών ομάδων της άμορφης περιοχής του πολυμερούς με αποτέλεσμα να διασπάται η αλυσίδα του και να δημιουργούνται 2 οι περισσότερες αλυσίδες (Ioakeimidis et al. 2016)

Αξίζει μάλιστα να γίνει ξεχωριστή αναφορά στην μορφολογία, στις ιδιότητες και στην αβιοτική γήρανση του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), του πολυπροπυλενίου (PP) και του πολυαιθυλενικού

τερεφθαλικού εστέρα (PET) καθώς όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτελούν 3 από τις πιο διαδεδομένες υποκατηγορίες πολυμερών.

### 1.5. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

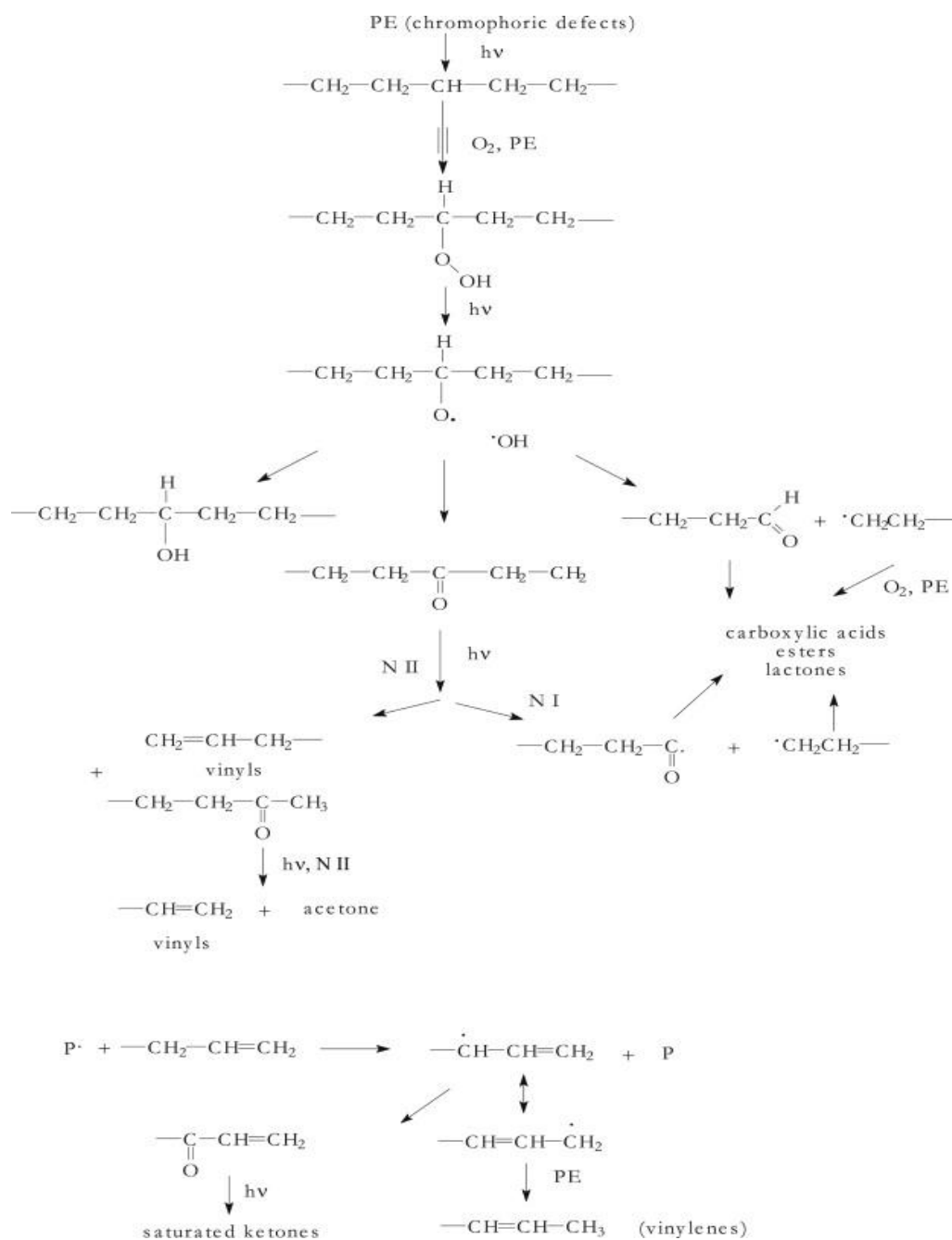
Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας αποτελεί το πιο απλό υμικρυσταλλικό πολυμερές καθώς η μακρομοριακή αλυσίδα του δημιουργήθηκε από τον πολυμερισμό υψηλής πίεσεως του αιθυλενίου όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 15. Ανήκει στην κατηγορία των ολεφίνων όπου η βασική τους αλυσίδα χαρακτηρίζεται από ομοιοπολικές ενώσεις άνθρακα-άνθρακα (C-C). Επίσης το πολυμερές περιλαμβάνει πολλούς μακρούς κλάδους



Εικόνα 15 : πολυμερές πολυαιθυλενίου και η στερεοχημική του διάταξη στον χώρο ([www.eclass.tuc](http://www.eclass.tuc))

Σαν υλικό έχει αντίσταση στα χημικά, είναι ηλεκτρικά μονωτικό ανθεκτικό με σχετικά χαμηλό συντελεστή τριβής καθώς έχει και χαμηλή αντίσταση στην UV ακτινοβολία και στις οξειδωτικές συνθήκες. Μεγάλη είναι η παραγωγή του με την μορφή υμενίων βρίσκοντας πληθώρα εμπορικών εφαρμογών (πλαστικές σακούλες, περιτυλίγματα συσκευασίας τροφίμων κτλ. ). Υπό αυτή τη μορφή το υλικό χαρακτηρίζεται από αντίσταση στην υγρασία και στα χημικά, υψηλή δομική αντοχή και ευκαμψία, ένα χαρακτηριστικό που δεν οφείλεται στην ύπαρξη προσθετικών ουσιών που θα το ενισχύσουν (V.R.Gowariker, 1986). Η πυκνότητα του ενδεικτικά κυμαίνεται από  $0,91-0,925 \text{ g cm}^{-3}$  και το ποσοστό κρυσταλλικότητας στα 30-50 % , μικρότερο από το αντίστοιχο της υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου λόγω των διακλαδώσεων που εμποδίζουν τις αλυσίδες να στοιβάζονται κοντά.

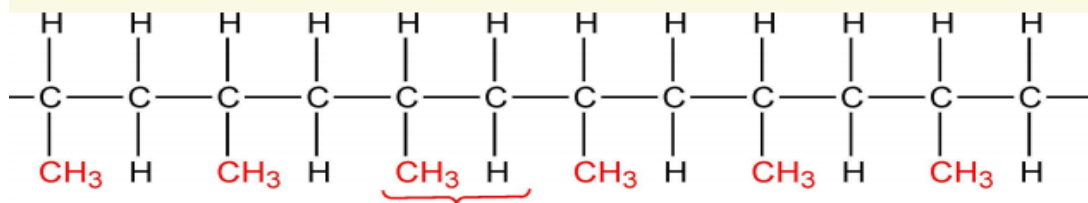
Κατά το στάδιο του πολλαπλασιασμού (μηχανισμό της φώτο-αποδόμησης), παράγονται αλιφατικά καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες και ενώσεις βινυλίου. Στην εικόνα 16 παρουσιάζονται και τα 3 στάδια της φώτο-αποδόμησης. Κατά το στάδιο της έναρξης δημιουργείται η ελεύθερη ρίζα με την απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου από το μέσο της αλυσίδας, ακολουθεί το στάδιο του πολλαπλασιασμού όπου παράγεται υδροϋπεροξειδίο το οποίο διεγείρεται και δημιουργεί ελεύθερη ρίζα υδροϋπεροξειδίου η οποία με την σειρά της θα παράξει κετόνες, καρβοξύλια, υδροξύλια, ενώσεις βινυλίου και εστέρες. Κατά το στάδιο του τερματισμού πιθανά προϊόντα είναι προπάνια, προπένια, αιθένια, αιθάνια και άλλα οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (Gardette et al. 2013).



Εικόνα 16 : Στάδια φώτο-αποδόμησης πολυαιθυλενίου (Gardette et al. 2013)

### 1.6. Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο αποτελεί ένα από τα πιο ελαφριά φτηνά ημικρυσταλλικά πολυμερή με το υψηλότερο ποσοστό παραγωγής. Δημιουργείται από το πολυμερισμό του μορίου του προπυλενίου όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 17 μέσω της κατάλυσης Ziegler-Natta. Ανήκει στην κατηγορία των ολεφίνων όπως και το πολυαιθυλένιο.

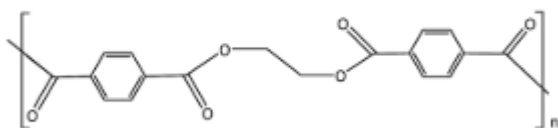


Εικόνα 17 : μακρομόριο του προπυλενίου ([www.eclass.tuc](http://www.eclass.tuc))

Σαν υλικό είναι ανθεκτικό στην παραμόρφωση λόγω θερμότητας, είναι σκληρό και χημικά αδρανές χαρακτηριστικά που το καθιστούν τόσο δημοφιλές με μία ευρεία γκάμα εμπορικών εφαρμογών (συσκευασίες τροφίμων συντήρησης, ηλεκτρικές συσκευές, βαλίτσες κτλ.). Αναφορικά η πυκνότητα του κυμαίνεται στα  $0,90 \text{ g cm}^{-3}$  και η κρυσταλλικότητα του κοντά στο 30-50%. Συνάμα παρουσιάζει λιγότερη αντοχή στις οξειδωτικές συνθήκες σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο για τον λόγο πως η ένωση του άνθρακα που βρίσκεται στον σκελετό της αλυσίδας με τον άνθρακα την μεθυλομάδας που αποτελεί την πλευρική ομάδα είναι λιγότερα ισχυρός από την ένωση άνθρακα-υδρογόνου (C-H) του πολυαιθυλενίου (Beyler, 2002). Για αυτό όταν απορροφήσει φωτόνια από τα ίχνη του καταλύτη, το μόριο θα διεγερθεί και θα μετατραπεί ευκολότερα σε ελεύθερη ρίζα κατά το στάδιο της έναρξης της φώτο-αποδόμησης. Ο μηχανισμός της φώτο-αποδόμησης του είναι παρόμοιος με αυτόν του πολυαιθυλενίου που αναφέρθηκε στο αμέσως προηγούμενο κεφάλαιο.

### 1.7. Πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (PET)

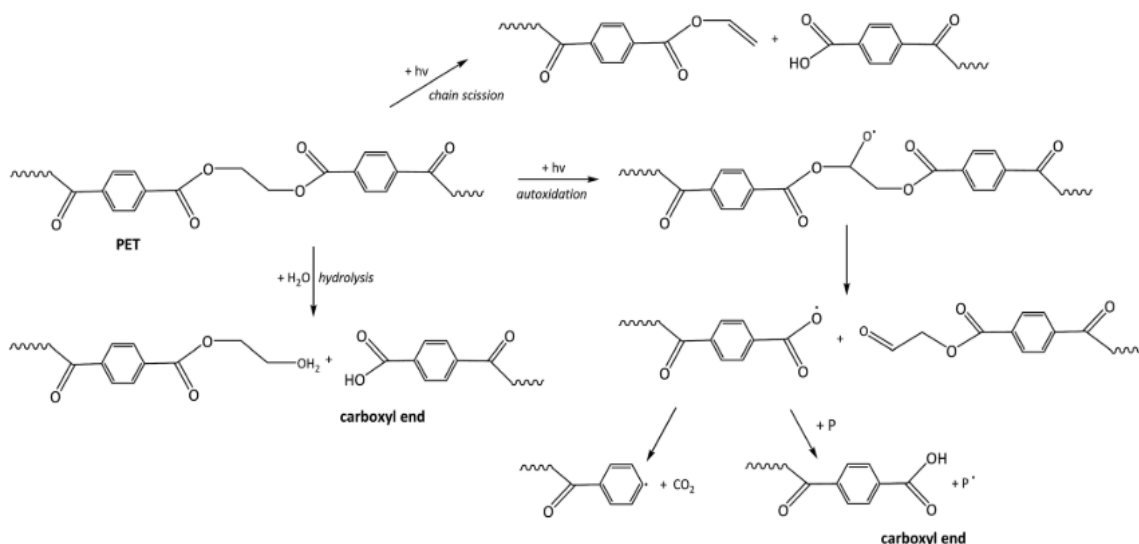
Ο πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές συμπύκνωσης που αποτελείται από τα μονομερή της αιθανοδιόλης και του διμεθυλεστέρα που ενώνονται με μία αντίδραση μετεστεροποίησης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 18. Ανήκει στην κατηγορία των πολυεστέρων. Αυτός ο αρωματικός δακτύλιος προσδίδει ακαμψία και δύναμη ειδικά όταν ευθυγραμμίζονται οι αλυσίδες που τα περιέχουν (S. Venkatachalam et al. 2012)



Εικόνα 18: πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (Wei and Zimmermann 2017)

Σαν υλικό χαρακτηρίζεται από υψηλή αντίσταση στην υγρασία, θερμότητα, στα χημικά και στην οργανική ύλη, από εξαιρετική αντοχή στην κόπωση και το σχισμό λόγω του σχετικά υψηλού μοριακού του βάρους. Συνάμα είναι ένα από τα ανθεκτικότερα υμένα, ένα χαρακτηριστικό που δεν οφείλεται απαραίτητα στην προσθήκη πλαστικοποιητών ή προσθετικών ουσιών. Εξαιτίας όλων των παραπάνω χαρακτηριστικών του βρίσκει ευρεία εμπορική εφαρμογή (μπουκάλια αναψυκτικών και νερού, ίνες συνθετικών υφασμάτων κτλ.). Εκτιμάται πως η πυκνότητα του κυμαίνεται στο  $1,29$  με  $1,40 \text{ g cm}^{-3}$  και η κρυσταλλικότητα του στα 10-30%. Ωστόσο δεν είναι τόσο ευαίσθητο στην UV ακτινοβολία και στις οξειδωτικές συνθήκες όπως το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο.

Κατά την αβιοτική γήρανση του στο θαλάσσιο περιβάλλον, το πολυμερές υπόκειται αρχικά στον μηχανισμό της φώτο-αποδόμησης και της υδρόλυσης όπου και στις 2 περιπτώσεις παράγονται καρβοξυλικά οξέα και χαρακτηριστικές ομάδες αλκοόλης όπως φαίνεται και στην εικόνα 19. Κατά την φώτο-αποδόμηση διασπάται ο δεσμός (chain scission) στην εστερομάδα που υπάρχει και δημιουργούνται καρβοξυλικά οξέα και ενώσεις βινυλίου όπου εύνουν την έναρξή του μηχανισμού της θερμο-όξειδωτικής αποδόμησης (S. Venkatachalam 2012). Επίσης, το πολυμερές μπορεί να ακολουθήσει και τον μηχανισμό που απαντάται στην φώτο-αποδόμηση των ολεφίνων, η οποία ξεκινά από την δημιουργία ελεύθερων ρίζων που οδηγεί στην δημιουργία υδροϋπεροξειδίων. Αυτοί οι μηχανισμοί έχουν ως αντίκτυπο την μείωση του μοριακού βάρους αλλά και τον αποχρωματισμό και αλλαγή του χρώματος επιφάνειας του πολυμερούς σε χρώματα κοντά στο κίτρινο λόγω των χρωμοφόρων ομάδων που δημιουργούνται. Εκτός από το γεγονός ότι το υλικό θα μετατραπεί σε πιο εύθραυστο όπως έχει προαναφερθεί, οι επιφάνειες των υμενίων του συγκεκριμένου υλικού θα αποκτήσουν ρωγμές.

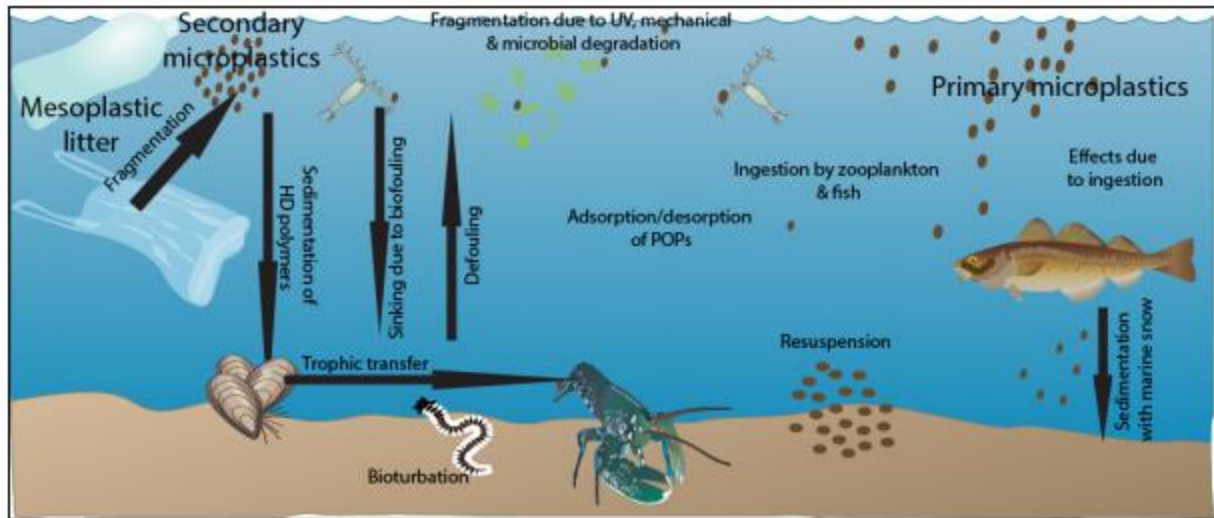


**Εικόνα 19 : Μηχανισμό φώτο-αποδόμησης και υδρόλυσης του πολυαιθυλενικού τereφθαλικού εστέρα (PET)**

### 1.8. Επιπτώσεις πλαστικής ρύπανσης στο περιβάλλον

Πάνω από 6 δεκαετίες τα πλαστικά απορρίμματα καταλήγουν και ρυπαίνουν κλειστές θάλασσες, παράκτιες ζώνες και ωκεανούς του πλανήτη, προκαλώντας ανυπολόγιστες συνέπειες στο έμβιο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον και θέτουν σε κίνδυνο μέσω της βιομεγεύθυνσης και τον άνθρωπο. Τα αποτελέσματα που προκαλεί η παρουσία τους ταξινομούνται με το κάτωθι τρόπο σε 3 κατηγορίες (Galgani et al. 2010) :

1. Οικολογικές συνέπειες : Οι οποίες υποκατηγοριοποιούνται σε έμμεσες και άμεσες επιπτώσεις στην χλωρίδα και στην πανίδα. Στην εικόνα 20 παρουσιάζονται μερικές εκ των άμεσων και έμμεσων επιπτώσεων συμπεριλαμβανομένου και του μηχανισμού δημιουργίας δευτερογενών πλαστικών.
2. Οικονομικές συνέπειες : Όπως οικονομικές χρεώσεις για την αποκατάσταση παράκτιας παραθεριστικής ζώνης, οικονομικές απώλειες στην εμπορική αλιεία και πολλά άλλα παραδείγματα που ζημιώνουν τις αρμόδιες αρχές
3. Κοινωνικές συνέπειες : Αισθητική υποβάθμιση τοπίου, δημόσια ασφάλεια



Εικόνα 20 : Διαδικασίες πιθανής πορείας και βιολογικές διεργασίες πλαστικών απορριμμάτων (Nerland et al. 2014)

#### 1.8.1. Έμμεσες οικολογικές επιπτώσεις

Το πλαστικό απόρριμμα κατά την απόρριψή του στο θαλάσσιο αποδέκτη, μέσω διάφορων φυσικών και χημικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, δύναται να προκαλέσει τοξικές επιπτώσεις οι οποίες δεν είναι άμεσα αντιληπτές και μπορούν να φανερώσουν τα αποτελέσματά τους σε βάθος χρόνου όταν αυτό ληφθεί σαν τροφή από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Σαφώς το είδος και το μέγεθος του πλαστικού επηρεάζουν την έκφανση των επιπτώσεων λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών τόσο στο είδος της μακρομοριακής αλυσίδας όσο και στην αυξημένη ενεργό επιφάνεια των μικροπλαστικών συγκρινόμενα με τα μάκρο και μέσο πλαστικά.

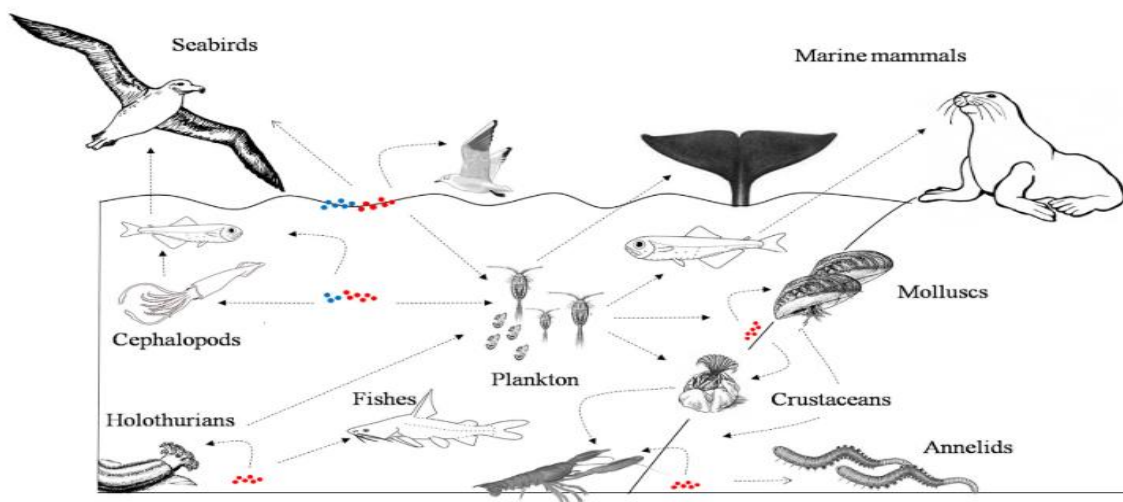
##### Έκλυση προσθετικών ουσιών

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πλαστικών είναι γενικά αβλαβής, ωστόσο οι προσθετικές ουσίες που διασκορπίζονται εντός της πολυμερικής μήτρας τους προκείμενου να βελτιωθούν οι επιθυμητές ιδιότητες προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις όταν ληφθούν ως τροφή από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Ένα από τα πιο διαδεδομένα είδη πλαστικοποιητών αποτελούν οι φθαλικές ενώσεις (DEHP, DIDP, DINP) οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες που παρεμβαίνουν στην ομαλή λειτουργία του ορμονικού συστήματος όπως η θυροειδής λειτουργία (Joerg Oehlmann<sup>1</sup>, 2009). Επιπροσθέτως επειδή χαρακτηρίζονται ως λυόφιλες ενώσεις, από την χρονική στιγμή που θα εισαχθούν στην τροφική αλυσίδα βιοσυσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς και μέσω της τροφικής αλυσίδας καταφθάνουν και στον άνθρωπο (Talsness et al. 2009).

##### Συσσώρευση και μεταφορά υδρόφοβων ανθρωπογενών ενώσεων (HOC)

Η προσρόφηση και η εκρόφηση υδρόφοβων ανθρωπογενών ρύπων από τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν βασικές διεργασίες που διέπουν την επιμονή και την οικολογική επίδραση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον (Teuten et al. 2009). Τέτοιοι ρύποι αποτελούν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και άλλοι επίμονοι οργανικοί ρύποι (POPs), που τείνουν να προσροφηθούν στα πλαστικά (κυρίως μικροπλαστικά) λόγω της μεγαλύτερης συνάφειας που έχουν μαζί τους, παρά σε φυσικά ιζήματα που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον (E. Teuten 2007). Όπως έχει ήδη προαναφερθεί μια επίπτωση της φυσικής αβιοτικής γήρανσης είναι η δημιουργία κατακρημνισμάτων τα οποία έχουν μικρότερο μέγεθος συνεπώς και μεγαλύτερη ενεργό

επιφάνεια η οποία ευνοεί την προσρόφηση υδρόφοβων ανθρωπογενών ενώσεων. Εκτός από το είδος του πλαστικού που διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στο φαινόμενο, ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζει εξίσου. Αναλυτικότερα οι υδρόφοβοι ανθρωπογενής ρύποι αποφεύγουν να συσσωρεύονται στα κρυσταλλικά μέρη του πλαστικού (Anthony L. Andrady 2017; E. L. Teuten et al. 2009). Εν τέλει, κατά την πρόσληψή του σαν τροφή από τους θαλάσσιους οργανισμούς μεταφέρονται στον ιστό τους, βιοσυσσωρεύονται και μεταπηδούν στα ανώτερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας σύμφωνα με τον μηχανισμό της βιομεγένθησης όπως φαίνεται και στην εικόνα 21.



**Εικόνα 21 : Μοντέλο εισαγωγής πλαστικών στην τροφική αλυσίδα όπου οι κόκκινες κουκίδες αναπαριστούν τα βυθιζόμενα και οι μπλε τα πλωτά πλαστικά (Ivar Do Sul and Costa 2014)**

### 1.8.2. Άμεσες οικολογικές και βιολογικές επιπτώσεις

Αναρίθμητα περιστατικά κατάποσης πλαστικών απορριμμάτων και παγίδευσης θαλάσσιων οργανισμών από αυτά, έχουν καταγραφεί από το 1980 (Moore 2008) παγκοσμίως οδηγώντας σε θάνατο, αστία, τραυματισμό και γενικά υποβάθμιση των συνθηκών διαβίωσης μελών των ανωτέρων και κατώτερων μελών της τροφικής αλυσίδας (GESAMP 2015).

#### Παγίδευση

Έχουν καταγραφεί πάνω από 100.000 περιστατικά παγίδευσης που οδήγησαν στο θάνατο θαλασσίων θηλαστικών έχουν καταγραφεί τη δεκαετία του 1980 (Shomura and Yoshida 1985) με κύριο υπαίτιο παραπροϊόντα αλιείας (πετονιές, δίκτια, καλάμια) τα οποία έχουν απορριφθεί τόσο στο θαλάσσιο όσο και στο παράκτιο περιβάλλον. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί (διάφορα είδη ψαριών, φώκιες, θαλάσσιες χελώνες κτλ.) εκτιμάται πως μπορούν να συνεχίσουν να αλιεύονται από τα απορρίμματα εμπορικής αλιείας (ghost fishing), καθώς είτε παγιδεύονται σε αυτά και στην προσπάθειά τους να ξεφύγουν τραυματίζονται και πεθαίνουν είτε, όταν δεν μπορούν να ξεφύγουν πεθαίνουν από αστία (Murray R. Gregory 2009). Μερικά παραδείγματα παγίδευσης απεικονίζονται στην εικόνα 22.



**Εικόνα 22 :** Παγίδευση φώκιας, πελαργού, και θαλάσσιας χελώνας σε πλαστικά απορρίμματα ([plasticsbiology.weebly.com](http://plasticsbiology.weebly.com)),([sailingtunas.wordpress.com](http://sailingtunas.wordpress.com)),([www.nature-photography.us](http://www.nature-photography.us))

#### Κατάποση

Όλοι οι θαλάσσιοι οργανισμοί που κατοικούν είτε στην παράκτια ζώνη (φώκιες, γλαροί, κτλ.) είτε σε μεσαία βάθη (διαφορά είδη ψαριών, θηλαστικών, πλακτόν κτλ.) είτε ακόμα και στο βυθό (μοϊάρες, σιλουροειδείς κτλ) είναι εκτεθειμένοι σε πλαστικά απορρίμματα όλων των μεγεθών τα οποία μπορούν να βρεθούν στις συγκεκριμένες θέσεις ανάλογα με την πυκνότητα τους ή με το γεγονός της ανάπτυξης βιοφίλμ και της συσσώρευσης ιζημάτων στην επιφάνεια που θα το οδηγήσουν στο βυθό (Weinstein, Crocker, and Gray 2016). Η κατάποση μπορεί να προκαλέσει στον οργανισμό μια πληθώρα δυσμενών επιπτώσεων όπως, εσωτερικά και εξωτερικά τραύματα, πληγές έλκους, έμφραξη του πεπτικού συστήματος που οδηγεί στον κορεσμό και επακολούθως στην ασιτία και στο θάνατο. Έχει διαπιστωθεί πως τα θαλασσοπούλια μπορεί να είναι ένα από τα πιο ευάλωτα είδη ως προς την προτίμηση πλαστικών ως τροφή τα οποία όπως φαίνεται και στην εικόνα 23 ανιχνεύονται με γυμνό οφθαλμό στο στομάχι του πτηνού ύστερα από νεκροτομή. Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί αυτό των θαλάσσιων χελωνών που αρκετές, εάν όχι όλες, τρέφονται με πλαστικές σακούλες οι οποίες μιμούνται τις θαλάσσιες μέδουσες και με την κατάποση φράζουν τον οισοφάγο τους.



**Εικόνα 23 : Μέγεθος πλαστικών απορριμμάτων που βρέθηκαν στο στομάχου του φουλμάρου (ebrary.net)**

### 1.8.3. Οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις

Ο τουρισμός, η ναυτιλία, η εμπορική αλιεία και υδατοκαλλιέργειες, τουριστικές επιχειρήσεις είναι λίγα παραδείγματα τομέων που πλήττονται οικονομικώς από τη θαλάσσια και παράκτια ρύπανση από πλαστικά απορρίμματα. Το γεγονός ότι τα απορρίμματα διασκορπίζονται εύκολα στο περιβάλλον καθιστά αρκετά δύσκολη διαδικασία τόσο τον εντοπισμό και την συλλογή τους όσο και ο προσδιορισμός των πηγών ρύπανσης. Αυτές σε πολλές περιπτώσεις δεν επιβαρύνονται οικονομικά για την αποκατάσταση της ρύπανσης που προκάλεσαν (UNEP and GRID-Arendal 2016). Εκτιμάται πως το κόστος που συνδέεται με τις επιπτώσεις της ρύπανσης ανέρχεται στα 8 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως συμπεριλαμβανομένης της απώλειας εσόδων των παραπάνω τομέων και του κόστους αποκατάστασης του φυσικού περιβάλλοντος (UNEP 2014). Εν παραλλήλω με τις οικονομικές επιπτώσεις, υπάρχουν και τεράστιων διαστάσεων κοινωνικές λόγω της υποβάθμισης του φυσικού τοπίου όπως απεικονίζονται στην εικόνα 24. Μία ρυπασμένη παράκτια ζώνη θα αποτρέψει τον παραθεριστή να λάβει μέρος σε ψυχαγωγικές δραστηριότητες (θαλάσσιο σκι, ιστιοπλοΐα) καθώς και τη γενική παραθέρισή του στις παραλίες. Εκτός από την ψυχολογία του που θα επιβαρυνθεί, ελλοχεύει μεγάλος κίνδυνος να επιβαρυνθεί η υγεία και η σωματική του ακεραιότητα από τραυματισμούς λόγω αιχμηρών απορριμμάτων καθώς και η μόλυνση από παθογόνους μικροοργανισμούς που έχουν πιθανώς αποικίσει στην επιφάνεια των απορριμμάτων (Caruso 2015).



**Εικόνα 24 :** Υποβάθμιση θαλάσσιου περιβάλλοντος από την ρύπανση από πλαστικά απορρίμματα ([www.greenpeace.org.uk](http://www.greenpeace.org.uk)), ([www.plastic-pollution.org](http://www.plastic-pollution.org)), ([www.sas.org.uk](http://www.sas.org.uk))

### 1.9. Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθεί ο μηχανισμός της αβιοτικής γήρανσης σε διαφορετικές κατηγορίες μέσο-πλαστικών υπό την έκθεση σε UV ακτινοβολία σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος και η μοντελοποίηση της. Για αυτόν τον λόγο κατασκευάστηκαν 2 διαφορετικές πειραματικές διατάξεις όπου η πρώτη προσομοιάζει το παράκτιο περιβάλλον και η δεύτερη το θαλάσσιο. Σε αυτές τοποθετήθηκαν υμένια πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τερεφθαλικού εστέρα (PET) απαλλαγμένα από προσθετικά που πρόκειται να επηρεάσουν την συμπεριφορά ως προς την UV ακτινοβολία ώστε να διερευνηθεί η επιρροή της ως προς το είδος και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε πολυμερικής αλυσίδας.

## 2. Υλικά και μέθοδοι

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει λόγος για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, για την πειραματική διάταξη που δημιουργήθηκε, για τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, και για τη μοντελοποίηση και την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

### 2.1. Υλικά

Πλαστικά υμένια χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα (PET) τα οποία ήταν απαλλαγμένα από προσθετικές ουσίες, κόπηκαν με ψαλίδι για την δημιουργία μικρότερων υμενίων με διαστάσεις 2 εκατοστά (cm) επί 2 εκατοστά (cm) όπως απεικονίζεται στην εικόνα 25. Τα χαρακτηριστικά του κάθε τύπου πλαστικού υμενίου παρουσιάζονται στον πίνακα 1



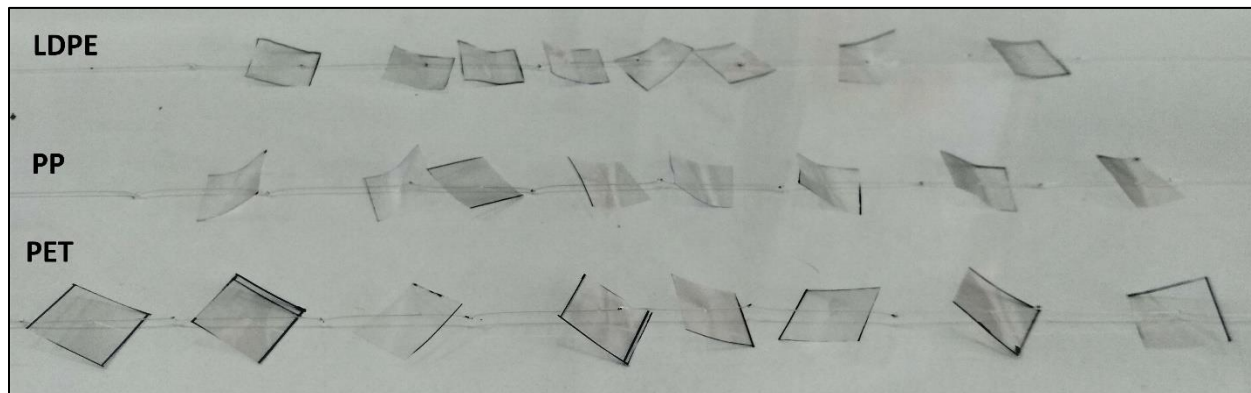
**Εικόνα 25 :** Υμένια πολυαιθυλενίου (LDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τερεφθαλικού εστέρα (PET)

**Πίνακας 1 :** Πυκνότητα και πάχος κάθε τύπου υμενίου

	Πυκνότητα ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	Πάχος ( $\mu\text{m}$ )
PET	1250	36
PP	905	35
LDPE	915	40

Στο κέντρο των υμενίων δημιουργήθηκε σχισμή με βελόνα ώστε να μπορεί να περάσει νάιλον πετονιά διαμέτρου 0,35 mm. Δημιουργήθηκαν συνολικά 720 υμένια που για κάθε τύπο πλαστικού αναλογούν 240. Έπειτα δημιουργήθηκαν 15 σχοινάκια για κάθε είδος πλαστικού που προορίζονται για την πειραματική διάταξη της άμμου, και 12 σχοινάκια για κάθε είδος πλαστικού που προορίζονται για την πειραματική διάταξη του ενυδρείου. Τα 15 σχοινάκια νάιλον πετονιάς έχουν μήκος 50 cm και περιλαμβάνουν 8 υμένια ίδιου είδους πλαστικού τα οποία έχουν απόσταση 3-4 cm μεταξύ τους ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος αλληλοεπικάλυψης. Κάθε σχοινάκι έχει περιθώριο 15 cm ώστε να τοποθετηθεί η

αρίθμηση τους σε αλουμινένιο περίβλημα όπως απεικονίζεται στην εικόνα 26. Τα 13 σχοινάκια κάθε είδους πλαστικού που τοποθετήθηκαν στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου έχουν μήκος 110 εκατοστά cm και παρομοίως το καθένα περιέχει 8 υμένια με την ίδια απόσταση ανάμεσα τους και περιθώριο 35 εκατοστά cm στην αρχή και στο τέλος, που περιλαμβάνει την αρίθμηση τους



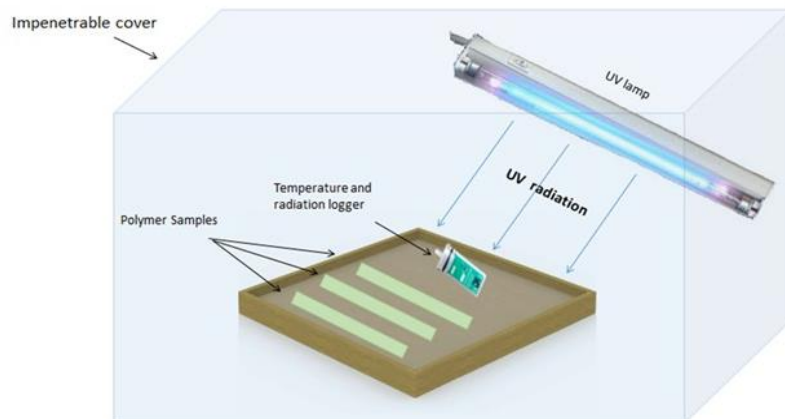
**Εικόνα 26 : Νάilon σχοινάκια πετονιάς κάθε είδους πλαστικού**

#### 2.1.1. Πειραματική Διάταξη άμμου

Σε 3 μεταλλικά δοχεία τοποθετήθηκε κοσκινισμένη άμμο που συλλέχθηκε από παραλία. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκαν 15 σχοινάκια που φέραν υμένια του ίδιου υλικού όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 27. Το κάθε δοχείο έχει πλάτος 30 εκατοστά, ύψος 15 cm και μήκος 60 cm. Τα σχοινάκια τοποθετήθηκαν οριζόντια ως προς το δοχείο και σταθεροποιήθηκαν με την βοήθεια μεταλλικών βεργών, ενώ τα υμένια είχαν τυχαίο προσανατολισμό. Τα δοχεία τοποθετήθηκαν κάτω από μεταλλική βάση που έφερε 5 λαμπτήρες UV ακτινοβολίας ώστε να λαμβάνει χώρα κάθετη ακτινοβολή στα υμένια όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 28. Η καταγραφή της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με το HOBO Temperature Light 3500 DP Logger που ήταν τοποθετημένος στο τέταρτο δοχείο.



**Εικόνα 27 : Πειραματική διάταξη άμμου**



**Εικόνα 28 :** Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της άμμου

Κατασκευάστηκε εξωτερικό περίβλημα από χαρτόνι που επενδύθηκε εσωτερικά με φύλλα αλουμινίου ώστε να μην υπάρχει διαφυγή ακτινοβολίας και η διάταξη να απομονωθεί πλήρως, όπως διακρίνεται στην εικόνα 29. Υπήρχε εξωτερικός διακόπτης οποίος απενεργοποιούσε τους λαμπτήρες ώστε να πραγματοποιείτε η δειγματοληψία υπό ασφαλές συνθήκες. Η δειγματοληψία λάμβανε χώρα μία φορά κάθε μήνα κατά τη διάρκεια των 180 ημέρων (6 μήνες), όπου αφαιρούνταν από την ακτινοβολή 1 σχοινάκι από κάθε τύπο πολυμερούς.



**Εικόνα 29 :** Έκθεση πλαστικών υμενίων σε UV ακτινοβολία

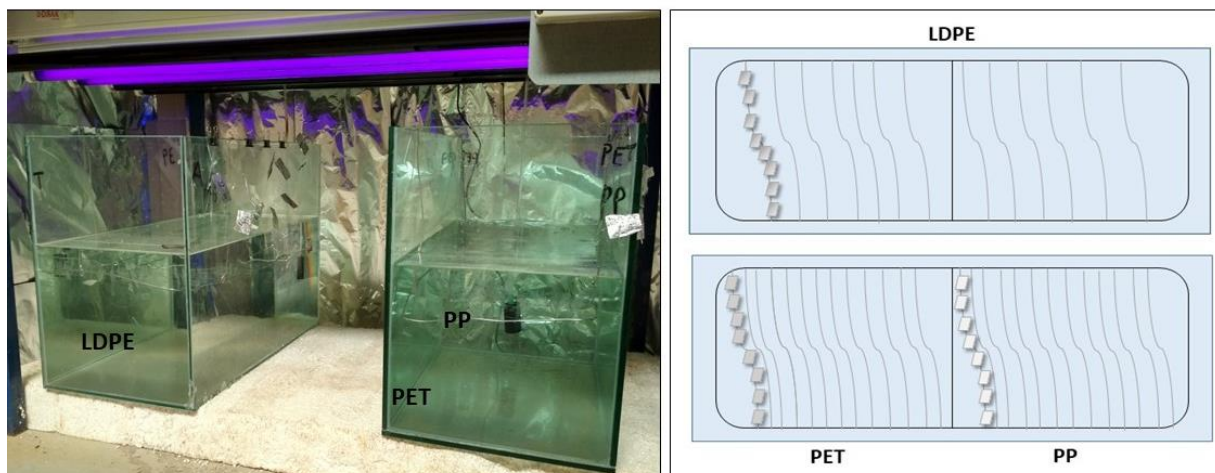
### 2.1.2. Πειραματική διάταξη ενυδρείου

Η διάταξη περιλαμβάνει 2 γυάλινα ενυδρεία ύψους 35 cm, πλάτους 30 cm και μήκους 60 cm. Αυτά τοποθετήθηκαν κάτω από μεταλλική βάση που φέρει 5 λαμπτήρες, ώστε να λαμβάνει χώρα κάθετη ακτινοβολήση. Στα ενυδρεία εισήχθη θαλασσινό νερό από τον κόλπο του Αγ. Ονουφρίου, που φιλτραρίστηκε με την βοήθεια δίκτυ πλανκτού με πορώδες 250 μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ). Η στάθμη του θαλασσινού νερού ανέρχεται στα 22 cm και ανανεωνόταν κάθε 3 μέρες λόγω του ότι εξατμιζόταν. Τα 13 σχοινάκια από κάθε υλικό στερεοποιήθηκαν σε μεταλλική βάση όπως φαίνεται στην εικόνα 30, η οποία βοηθούσε την εισαγωγή τους στα ενυδρεία και διευκόλυνε την διαδικασία της δειγματοληψίας.



**Εικόνα 30 :** Κάτοψη γυάλινου ενυδρείου που είναι τοποθετημένη μεταλλική βάση που φέρει τα σχοινάκια

Στα δοχεία είχαν τοποθετηθεί μηχανισμοί αερισμού όπου θα διευκόλυναν την κυκλοφορία του οξυγόνου που συμμετέχει στις οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Η καταγραφή της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με το HOBO Temperature Light 3500 DP Logger. Στο πρώτο δοχείο όπως φαίνεται στην εικόνα 36, φέρει μόνο τα υμένια της χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE) και το δεύτερο φέρει τα υμένια πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα (PET), που είχαν μεταλλικό διαχωριστικό ανάμεσά τους, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 31 μαζί με την κάτοψη τους. Η δειγματοληψία λάμβανε χώρα 1 φορά κάθε μήνα κατά την διάρκεια των 90 μερών (3 μήνες), όπου αφαιρούνταν από την ακτινοβολήση 1 σχοινάκι από κάθε τύπο πολυμερούς.



**Εικόνα 31 :** Στα αριστερά τα 2 ενυδρεία υπό την έκθεση της UV ακτινοβολίας, και στα δεξιά η κάτοψη των ενυδρείων

## 2.2. Μέθοδοι

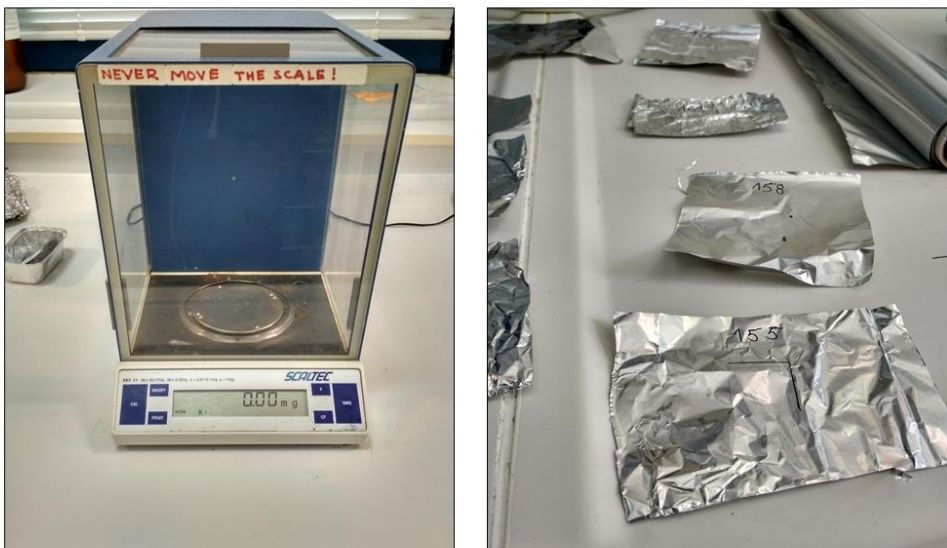
Πριν εκτεθούν τα υμένια που συμμετέχουν και στις 2 διατάξεις στην UV ακτινοβολία, γίνεται η εκτίμηση του βάρους τους, στη συνέχεια η εκτίμηση της ταχύτητας καθίζησης, και τελικώς μελετάται η χημική δομή της επιφάνειάς τους. Κατά τις δειγματοληψίες ακολουθείται ακριβώς η ίδια σειρά των μετρήσεων και για τους 3 τύπους των υμενίων.

### 2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων του ενυδρείου

Για την ορθή διαδικασία των μετρήσεων που θα ακολουθήσουν πρέπει να γίνει η σωστή προετοιμασία των δειγμάτων υμενίων που έχουν εξαχθεί από την πειραματική διάταξη του ενυδρείου. Τα υμένια καθαρίζονται από το βιοφίλμ της επιφάνειας για να προσδιοριστεί η γήρανση που οφείλεται μόνο στον αβιοτικό μηχανισμό της φώτο-αποδόμησης από την UV ακτινοβολία. Ο καθαρισμός επιτυγχάνεται για κάθε υμένιο ξεχωριστά με την χρήση του tween 80 που είναι ένα επιφανειοδραστικό μη ιονικό απορρυπαντικό κατάλληλο για βιολογικούς ρύπους. Έπειτα το υμένιο εμβαπτίζεται σε απιονισμένο νερό ώστε να ξεπλυθεί από το απορρυπαντικό, και με την χρήση μαλακής βούρτσας απομακρύνεται το υπόλοιπο προσκολλημένο βιοφίλμ. Η διαδικασία επαναλήφθηκε όταν χρειαζονταν. Στην συνέχεια τα δείγματα οδηγούνται σε επωαστήρα που παραμένουν για 24 ώρες στους 30 °C.

### 2.2.2. Προσδιορισμός μάζας

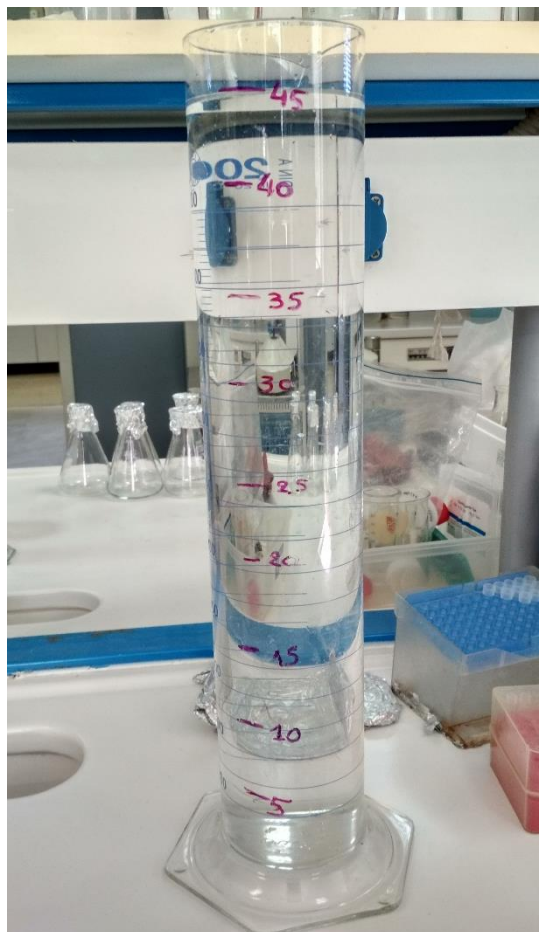
Πριν από την έναρξη της ακτινοβόλησης τα υμένια ζυγίστηκαν με ζυγαριά ακριβείας 2 δεκαδικών του χιλιογραμμαρίου(mg) και σφάλματός 1 χιλιοστού(mm) όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 32. Το κάθε υμένιο μετά από τον προσδιορισμό της μάζας τους σε mg αριθμείται και φυλάγεται σε αλουμινένιο περίβλημα για την μετέπειτα χρήση τους. Η μέτρηση πραγματοποιείται και καταγράφεται σε κάθε μηνιαία δειγματοληψία με τον ίδιο τρόπο



**Εικόνα 32 : Ζυγαριά ακριβείας 2 δεδακιδών και τρόπος αποθήκευσης των υμενίων**

### 2.2.3. Εκτίμηση ταχύτητας καθίζησης

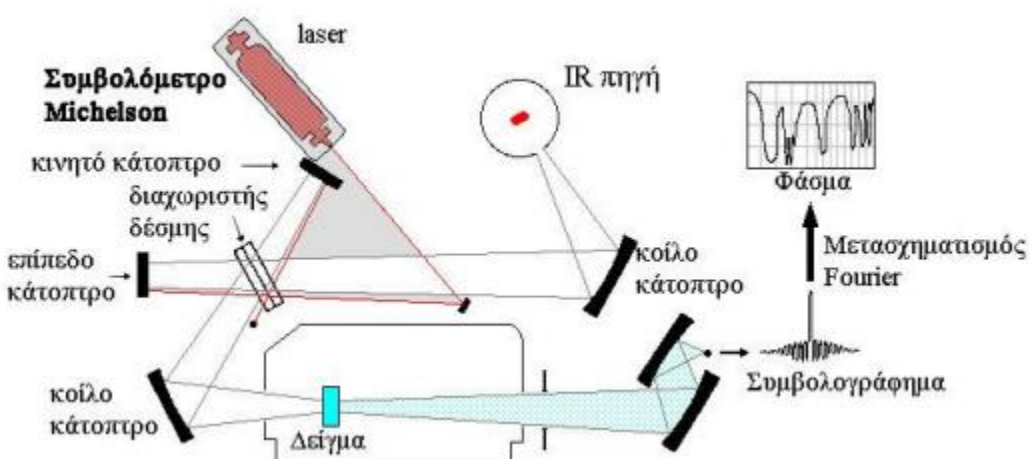
Πριν από την τοποθέτησή τους στις πειραματικές διατάξεις και σε κάθε δειγματοληψία, πραγματοποιήθηκε η εκτίμηση της ταχύτητας καθίζησης των υμενίων κάθε τύπου πλαστικού σύμφωνα με την διαδικασία που ακολουθήθηκε από τους (Kowalski, Reichardt, and Waniek 2016). Για να επιτευχθεί προσομοίωση με το θαλάσσιο περιβάλλον, χρησιμοποιήθηκε ως στήλη ύδατος ένας ογκομετρικός κύλινδρος όγκου 2 λίτρων (L). Θαλασσινό νερό που συλλέχθηκε από τον κόλπο του Αγ.Ονουφρίου, φιλτραρίστηκε σε φίλτρο με πορώδες 200 μm ώστε να απομακρυνθούν οργανικές ουσίες που επρόκειτο να επηρεάσουν την συμπεριφορά του υμενίου εντός του κυλίνδρου. Στον ογκομετρικό κύλινδρο εισήχθη το φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό και πάνω στην επιφάνεια του σχεδιάστηκαν 9 συνολικά σημεία ανά 5 cm που σηματοδοτούν το μήκος του κυλίνδρου όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 33. Με τη χρήση χρονομέτρου υπολογίστηκε ο χρόνος που απαιτείται ώστε το υμένιο να διελύσει και τα 9 αριθμημένα σημεία μέχρι να φτάσει στον πυθμένα του ογκομετρικού κυλίνδρου. Το υμένιο τοποθετήθηκε λίγο πιο κάτω από την επιφάνεια του νερού με οριζόντιο προσανατολισμό. Εν τέλει η ταχύτητα καθίζησης υπολογίστηκε με την χρήση του υπολογιστικού φύλλου Excel, εφαρμόζοντας απλή γραμμική παλινδρόμηση της γραμμικής συνάρτησης :  $Y = \alpha X + \beta$  όπου η εξαρτημένη μεταβλητή  $Y$  αποτελεί τα εκατοστά που διέλυσε το υμένιο, και η ανεξάρτητη μεταβλητή  $X$  αποτελεί τον χρόνο σε δευτερόλεπτα της διέλευσης. Ο συντελεστής  $\alpha$  οποίος αποτελεί της κλίση της ευθείας παλινδρομήσεως, αποτελεί την ταχύτητα καθίζησης σε μονάδες εκατοστά ανά δευτερόλεπτο ( $\text{cm sec}^{-1}$ ). Μετά το πέρας της μέτρησης, το κάθε υμένιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και παραμένει σε επωαστήρα για 24 ώρες στους 30 °C.



**Εικόνα 33 : Ογκομετρικός κύλινδρος όπου πραγματοποιείται η εκτίμηση της ταχύτητας καθίζησης**

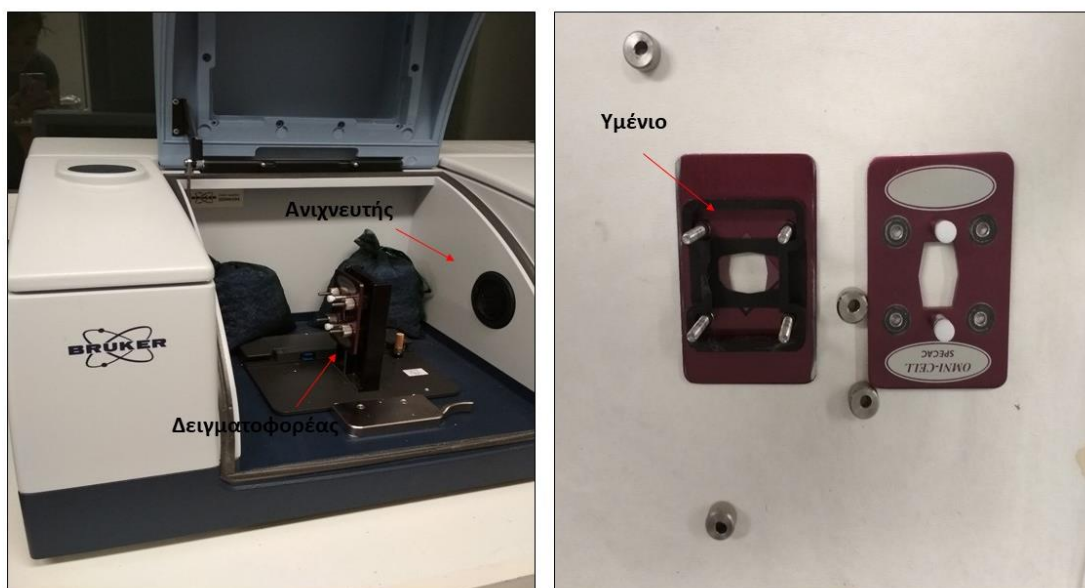
#### 2.2.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό υλικών, προσδιορίζοντας και ποσοτικοποιώντας τη χημική δομή της επιφάνειας του υλικού. Ωστόσο είναι και μία μέθοδος για την ανίχνευση των οξειδώσεων της επιφάνειας και για τον εντοπισμό της δημιουργίας καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων. Κάθε υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός ατόμων που δεν παράγουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας από την πηγή η οποία κατευθύνεται σε διαχωριστή δέσμης όπου και διαχωρίζεται σε 2 δέσμες που μετέπειτα συμβάλλουν. Μετά την συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος μέσω ενός κινούμενου κατόπτρου, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής καταγράφει τις απορροφήσεις του φάσματος από τα μόρια του δείγματος του φάσματος και την ένταση και την συχνότητα τους. Έπειτα υπάρχει συνδεδεμένος ηλεκτρονικός υπολογιστής που επεξεργάζεται αυτά τα δεδομένα, εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier και παρουσιάζει κανονικό φάσμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος του φάσματος σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Η συνδεσμολογία του φασματοσκοπίου απεικονίζεται στην εικόνα 34.



Εικόνα 34 : Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο ([www.kallipos.gr](http://www.kallipos.gr))

Είναι απαραίτητο η ατμόσφαιρα του φασματοφωτόμετρου να εκκενωθεί πλήρως και να αντικατασταθεί με άζωτο ώστε να μην υπάρχουν απορροφήσεις που οφείλονται στο διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και των υδρατμών, για αυτόν τον λόγο πριν την έναρξη των μετρήσεων πραγματοποιείτε εισαγωγή αερίου αζώτου ( $\text{N}_2$ ) περίπου για 30 δευτερόλεπτα. Η πρώτη μέτρηση που θα πραγματοποιηθεί είναι του υπόβαθρου (background scan) που είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας, και οι επόμενες μετρήσεις των δειγμάτων παρουσιάζονται αφού έχουν διορθωθεί με βάση τις κορυφές του αέρα. Το δείγμα τοποθετείται στον δειγματοφορέα που θα εισαχθεί στο φασματοφωτόμετρο όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 35.



Εικόνα 35 : Στα αριστερά της εικόνας παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο Bruker Tensor 27 και στα δεξιά ο δειγματοφορέας που φέρει επάνω του το δείγμα υμενίου

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από τα 370 έως τα 4.000 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ) και πραγματοποιούνται 128 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις με την ανάλυση σάρωσης στα

4 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ). Τα αποτελέσματα θα επεξεργαστούν με το λογισμικό OPUS DATA COLLECTION PROGRAMM όπου μέσω αυτού μπορούν να γίνουν διορθώσεις στο φάσμα ως προς τον οριζόντιο άξονα (baseline correction) και οι κορυφές να γίνουν ομαλότερες (smooth). Μέσω του λογισμικού Spectragryph v1.2.10 εξάγονται όλες οι τιμές της απορρόφησης συνάρτηση του μήκους κύματος με την μορφή πίνακα, όπου έχει γίνει η μέτρηση των εμβαδών των κορυφών (absorption peaks) που έχουν σχηματιστεί και μετέπειτα να γίνει η έκφρασή τους ως δείκτες κετόνης, εστέρας, μεθυλίου, δεσμού βινυλίου, και διπλού δεσμού (Anthony L. Andrady 2017; Albertsson, Andersson, and Karlsson 1987). Οι τιμές του μήκους κύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες για τα πολυμερή πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 2 : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR). Ο κυματοαριθμός του υδροξυλίου αναφέρεται μόνο για το πολυπροπυλένιο (PP)**

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός ( $\text{cm}^{-1}$ )
Κετόνη	(-CO-)	1715
Εστέρας	(-COO-)	1740
Μεθύλιο	(-CH <sub>3</sub> -)	1465
Ενώσεις βινυλίου	(H <sub>2</sub> C=C-)	1640
Διπλός δεσμός	(-CH=CH-)	908
Υδροξύλιο*	(-OH)	3340

Οι δείκτες των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων προκύπτουν έπειτα από εξαγωγή των τιμών της απορρόφησης (A) που αντιστοιχούν στους παραπάνω κυματοαριθμούς με το εξής κάτωθι τρόπο για το τύπο του πολυαιθυλενίου: (Albertsson, Andersson, and Karlsson 1987)

$$\text{Δείκτης κετόνης} = A_{(1715)} / A_{(1465)}$$

$$\text{Δείκτης εστέρα} = A_{(1740)} / A_{(1465)}$$

$$\text{Δείκτης ενώσεων βινυλίου} = A_{(1640)} / A_{(1465)}$$

$$\text{Δείκτης διπλού δεσμού} = A_{(908)} / A_{(1465)}$$

Το ποσοστό της κρυσταλλικότητας της επιφάνειας για το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) προκύπτει από την ποσοτική αξιολόγηση των άμορφων έναντι των κρυσταλλικών περιοχών, και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (Zerbi et al. 1989) :

$$\text{Κρυσταλλικότητα (\%)} = 100 - \left( \left( 1 - \frac{I_a(1,233 \cdot I_b)}{1 + \left( \frac{I_a}{I_b} \right)} \right) * 100 \right)$$

Όπου  $I_a$  και  $I_b$  είναι η απορρόφηση στα 730 και στα 720 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ) αντίστοιχα

Για τον υπολογισμό των δεικτών για τον τύπο του πολυπροπυλενίου (PP) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μόνο που όλες οι τιμές των απορροφήσεων διαιρούνται με την απορρόφηση (A) που αντιστοιχεί στον κυματοαριθμό  $974 \text{ cm}^{-1}$ . Επιλέγεται ως τιμή αναφοράς διότι παραμένει σταθερή κατά τη διαδικασία της γήρανσης (Rajakumar et al. 2009).

Ο δείκτης της κρυσταλλικότητας της επιφάνειας για το πολυπροπυλένιο (PP) υπολογίζεται από την κάτωθι εξίσωση (Lanyi et al. 2018) :

$$\text{Κρυσταλλικότητα} = \frac{h_{998}}{h_{974}}$$

Όπου  $h_{998}$  και  $h_{974}$  αντιστοιχούν στην απορρόφηση στα 998 και 974 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ) αντίστοιχα

Οι τιμές του μήκους κύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες για τα πολυμερές του πολυαιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα (PET) παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα (Ioakeimidis et al. 2016) :

**Πίνακας 3 : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για τον πολυαιθυλενικό τереφθαλικό εστέρα (PET)**

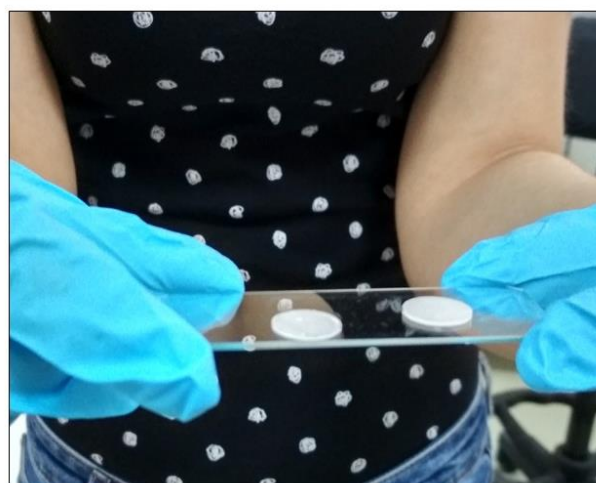
Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός ( $\text{cm}^{-1}$ )
Κετόνη	(-CO-)	1715
Αρωματικός δεσμός αιθέρα	(C-O)	1245
Αλιφατικός δεσμός αιθέρα	(C-O)	1100
Αρωματικός δακτύλιος	(C-O)	870
Αρωματικός δεσμός	(C-H)	730

Μέρος των μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν σε φασματοσκόπιο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) μοντέλου PERKIN ELMER SPECTRUM 1000 που ο δειγματοφορέας δεν υποστηρίζει δείγμα υμενίου με επιφάνεια 4 τετραγωνικά  $\text{cm}^2$ . Για αυτόν τον λόγο τα δείγματα κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια επιφάνειας περίπου 1 τετραγωνικό εκατοστό  $\text{cm}^2$  και δημιουργήθηκαν 2 δισκία βρωμιούχου καλίου (KBr), όπου το δείγμα τοποθετούνταν ανάμεσα τους. Τα δισκία είχαν μέγεθος ακριβώς με το μέγεθος του σημείου του δειγματοφορέα που τοποθετείται το δείγμα, και λειτουργούν ως ένα μη απορροφητικό πρότυπο αναφοράς το οποίο μετράτε σαν υπόβαθρο (background scan) πριν από τις μετρήσεις των δειγμάτων ώστε να πραγματοποιηθεί η απαραίτητη διόρθωση στα φάσματα των δειγμάτων. Για την παρασκευή ενός δισκίου απαιτούνται 0,2 γραμμάρια (g) βρωμιούχου καλίου, το οποίο τοποθετείται μεταξύ μεταλλικών κυλίνδρων και μετέπειτά οδηγείται σε αντλιοπρεσα. Για να επιτευχθεί η δημιουργία του εν λόγω δισκίου διαμέτρου 1 εκατοστό  $\text{cm}$ , εφαρμόζεται πίεση υπό κενό ίση με 10 τόνου με την βοήθεια μοχλού. Με το πέρας χρονικού διαστήματος 3 λεπτών απομακρύνεται το εξωτερικό περίβλημα που περικλείει τα μεταλλικά δισκία, όπου τα επανατοποθετούνται στην αντλιοπρεσα μαζί με ένα γυάλινο δακτύλιο που εξυπηρετεί την εξαγωγή του δισκίου βρωμιούχου καλίου. Ύστερά εφαρμόζεται μηχανική δύναμη στα μεταλλικά δισκία που είναι τοποθετημένα πάνω από τον γυάλινο δακτύλιο και πραγματοποιείται η εξαγωγή του δισκίου βρωμιούχου καλίου όπως διακρίνεται στην εικόνα 36



**Εικόνα 36 : Αντλιοπρεσα**

Τα δισκία είναι διάφανα και ενδεχομένως να φέρουν μικρές άσπρες κηλίδες, αποτέλεσμα όχι καλής ομογενοποίησης. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στα 2 δισκία, τοποθετούνται στον δειγματοφορέα, και εισάγονται στο φασματοσκόπιο όπως εικονίζεται στην εικόνα 37.

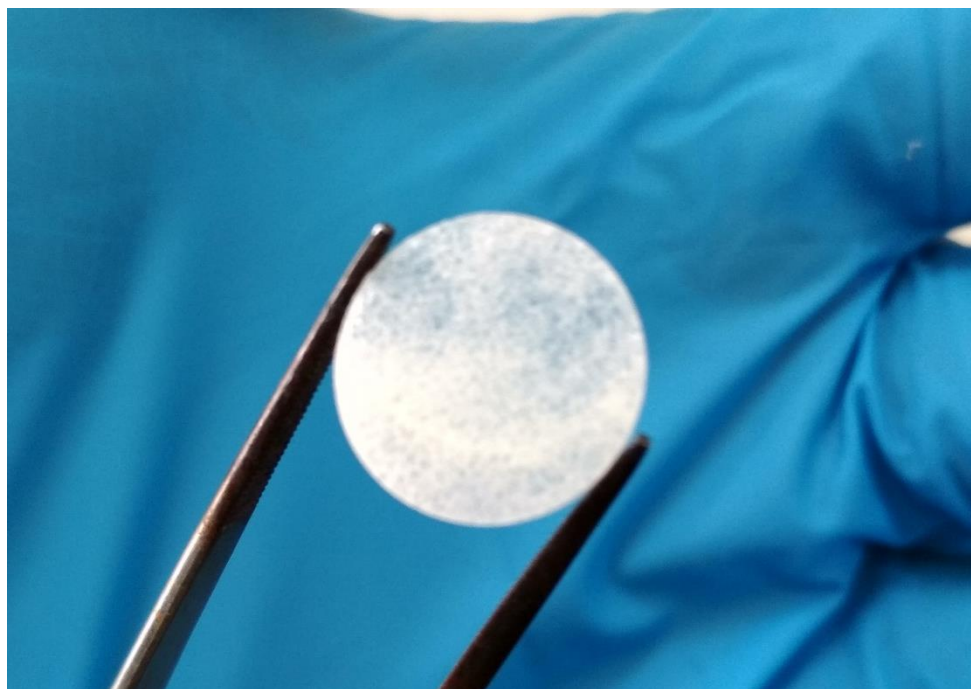


**Εικόνα 37 : Γυμένιο τοποθετημένο σε δισκίο βρωμιούχου καλίου πάνω στον δειγματοφορέα στα αριστερά, και 2 δισκία βρωμιούχου καλίου στα δεξιά**

Το φάσμα έχει εύρος 400 έως 4000 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ) και πραγματοποιούνται 20 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις με την ανάλυση σάρωσης στα 4 μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ). Οι πληροφορίες του φάσματος επεξεργάζονται με το λογισμικό Spectrum v5.0.1 όπου πραγματοποιούνται όλες οι απαραίτητες

διορθώσεις, του άξονα (baseline correction) και της ομάλυνσης των κορυφών του φάσματος (smooth line). Τα υμένια τοποθετούνται και από τις 2 πλευρές ώστε να υπάρχει η πληροφορία της χημικής δομής της επιφάνειας και από τις 2 πλευρές, διότι ο προσανατολισμός τους εντός των πειραματικών διατάξεων ήταν τυχαίος.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, υμένια πολυπροπυλενίου (PP) που εξάχθηκαν από την δειγματοληψία έπαψαν να έχουν την μορφή υμενίου και μετατράπηκαν σε εύθραυστους κυλίνδρους. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση και η δημιουργία του φάσματος, 15 έως 20 mg τοποθετούνταν σε γουδί όπου πραγματοποιούνταν ισχυρή θραύση με γουδοχέρι. Κάποιες φορές χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικά δείγματα πλαστικού (του ίδιου υλικού) ώστε να δημιουργηθούν 20 χιλιογραμμάρια. Στην συνέχεια τοποθετούνταν 0,2 γραμμάρια (g) βρωμιούχου καλίου ώστε να λάβει χώρα η ομογενοποίηση του μίγματος. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την δημιουργία του δισκίου είναι η ίδια με την προαναφερθείσα. Επίσης το δισκίο, το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 38, μετρήθηκε και από τις 2 πλευρές, άλλα και σε κάθε πλευρά τοποθετούνταν σε διαφορετικές θέσεις. Ο λόγος ήταν διότι μέσα στο δισκίο τα πλαστικά θραύσματα ήταν τυχαίος διασπαρμένα, και με την αλλαγή της θέσης του δισκίου στον δειγματοφορέα, επιτεύχθηκε η μέτρηση όσο περισσότερων πλαστικών θραυσμάτων.



**Εικόνα 38 : Δισκίο βρωμιούχου καλίου που φέρει στο εσωτερικό του πλαστικά θραύσματα**

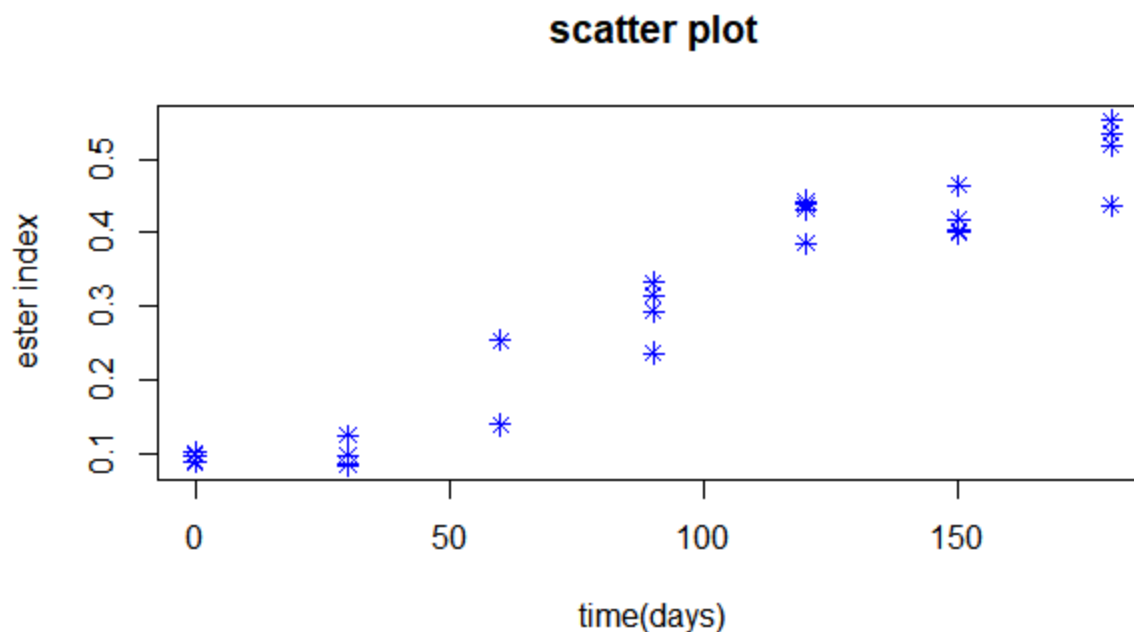
Πραγματοποιήθηκαν αρκετές μετρήσεις ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η μοντελοποίηση των οξειδώσεων της επιφάνειας. Λόγος ήταν πως πολλές απορρίφθηκαν σαν ακραίες (outliers), και κατά την κατασκευή του μοντέλου χρησιμοποιήθηκε το 80 % των συνολικών μετρήσεων. Η πρόβλεψη πραγματοποιήθηκε με το 100 % των μετρήσεων.

### 2.3. Ανάπτυξη μοντέλου με χρήση της R

Η R είναι μια γλώσσα προγραμματισμού ανοικτού κώδικα και ένα περιβάλλον που παρέχει την δυνατότητα για υπολογιστική στατιστική επεξεργασία και γραφήματα. Αρχικά οι δείκτες των χαρακτηριστικών ομάδων που πρόκειται να μοντελοποιηθούν εισάγονται στην R με την μορφή αρχείου excel. Δημιουργήθηκαν 2 excel αρχεία με το πρώτο να περιέχει το 100 % των μετρήσεων και το δεύτερο να περιέχει το 80 % προκειμένου να κατασκευαστεί το μοντέλο και η πρόβλεψη και έπειτα να εξεταστεί εάν εφαρμόζεται και στο 100 % των μετρήσεων. Παρακάτω θα χρησιμοποιηθεί σαν παράδειγμα κατασκευής του κώδικα ο δείκτης του εστέρα (ester) του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), και ο κώδικας που θα κατασκευαστεί θα εφαρμοστεί και για τους υπόλοιπους δείκτες και του πολυαιθυλενίου (LDPE) και του πολυπροπυλενίου (PP).

#### 2.3.1. Μοντέλο γραμμικής παλινδρόμησης

Το πρώτο βήμα που θα πραγματοποιηθεί είναι η κατασκευή ενός διαγράμματος διασποράς (scatterplot) το οποίο είναι κατάλληλο για την μελέτη της φύσης της σχέσης 2 συνεχών μεταβλητών, ιδιαίτερα εάν αποσκοπείται η δημιουργία ενός μοντέλου πρόβλεψης των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής. Στην προκειμένη περίπτωση εξαρτημένη (dependent) ή προβλέψιμη (predicted) μεταβλητή Y είναι ο δείκτης (Value), και ανεξάρτητη μεταβλητή (independent) ή προβλεπτική (predictive) μεταβλητή X καλείται ο χρόνος (Time) σε ημέρες (days).



**Διάγραμμα 1 : Διάγραμμα διασποράς (scatterplot)**

Από το γράφημα παρατηρείται ότι τα σημεία του διαγράμματος είναι κοντά σε ευθεία, που σημαίνει πως η εξίσωση παλινδρόμησης πρέπει να είναι γραμμικής φύσεως. Η γραμμική συσχέτιση επισημαίνεται για τον χαρακτηρισμό του υποδείγματος ως προς τις παραμέτρους και όχι ως προς τις μεταβλητές. Η γραμμική παλινδρόμηση είναι ένα εργαλείο που ασχολείται με την περιγραφή και την αξιολόγηση των σχέσεων μεταξύ μιας εξαρτημένης μεταβλητής (dependent) ή προβλέψιμη (predicted) και μίας ανεξάρτητης (independent) ή προβλεπτική (predictive). Η εξαρτημένη, στην προκειμένη περίπτωση η τιμή του δείκτη (value), ελέγχεται με μετρήσεις που διεξάγονται, το αποτέλεσμα των οποίων αναμένεται να διαπιστωθεί επί της ανεξάρτητης μεταβλητής που στην προκειμένη περίπτωση είναι ο χρόνος (time).

Η εξαρτημένη σχέση των μεταβλητών καλείται παλινδρόμηση και η ανάλυση της είναι μια στατιστική μέθοδος που αποσκοπεί στον προσδιορισμό ενός μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή ή και την πρόβλεψη των τιμών της εξαρτημένης ως προς την ανεξάρτητη μεταβλητή.

Η σχέση που συνδέει τις 2 μεταβλητές είναι στατιστική και όχι ντετερμινιστική. Επεξηγηματικότερα, στην στατιστική σχέση για κάθε μια τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής υπολογίζεται μία θεωρητική τιμή της εξαρτημένης, ενώ η πραγματική τιμή της βρίσκεται μέσα σε ένα εύρος τιμών το οποίο περιέχει την θεωρητική τιμή. Προκειμένου όμως να κατασκευαστεί το μοντέλο, το πρώτο βήμα είναι η επιλογή ντετερμινιστικών μοντέλων που θα προσεγγίζουν την γραμμική φύση της σχέσης. Στα μοντέλα προσθέτονται οι όροι των σφαλμάτων των παραμέτρων και της κλίσης ώστε να προκύψουν στοχαστικά μοντέλα που συνδέουν την ντετερμινιστική σχέση με την στατιστική. Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα μοντέλα που εξετάστηκαν είναι τα εξής κάτωθι :

1. Γραμμικό μοντέλο τύπου :

$$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X_i + e_i$$

2. Πολυωνυμικό μοντέλο 5 βαθμού τύπου :

$$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + a_5 X^5 + e_i$$

3. Πολυωνυμικό μοντέλο 6 βαθμού τύπου:

$$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + a_5 X^5 + a_6 X^6 + e_i$$

4. Εκθετικό μοντέλο τύπου :

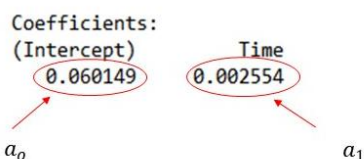
$$\hat{Y}_i = a_0 + e^{X_i a_1}$$

5. Γραμμικό μοντέλο τύπου :

$$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 e^{X_i}$$

Οι συντελεστές  $\hat{Y}_i$  αποτελούν τις εκτιμώμενες τιμές του πληθυσμού  $Y_i$  και  $X_i$  ο πληθυσμός της ανεξάρτητης μεταβλητής. Τα σφάλματα της παλινδρόμησης καλούνται κατάλοιπα και υπολογίζονται ως  $e_i = Y_i - \hat{Y}_i$ . Οι συντελεστές  $\alpha$  των μοντέλων υπολογίζονται με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων όπου επιλέγονται οι συντελεστές αυτοί που ελαχιστοποιούν το άθροισμα των τετραγώνων των κατάλοιπων  $e_i$  μεταξύ του πληθυσμού των τιμών και των εκτιμωμένων.

Με την δοκιμή του πρώτου γραμμικού μοντέλου τυπώνεται ο παρακάτω πίνακας όπως απεικονίζεται στην εικόνα 39 όπου περιλαμβάνει τις παραμέτρους της προσαρμοσμένης συνάρτησης  $a_0$  και  $a_1$



**Εικόνα 39 : Ο τυπωμένος πίνακας που προκύπτει από την δοκιμή του πρώτου μοντέλου στην R**

Υπάρχει δυνατότητα να τυπωθεί και η εκτενέστερη κατάσταση των παραμέτρων όπου περιλαμβάνει τους κατάλληλους στατιστικούς δείκτες με τους οποίους θα γίνει η αξιολόγηση για την επιλογή του μοντέλου το οποίο έχει την καλύτερή προσαρμογή. Ο πίνακας που τυπώνεται για το πρώτο γραμμικό γραμμικό μοντέλο, παρουσιάζεται στην εικόνα 40.

Παράμετροι συνάρτησης

εκτιμήσεις των τυπικών σφαλμάτων

t- test

F- test

Coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.0601492	0.0157042	3.83	0.000692 ***
Time	0.0025539	0.0001476	17.31	3.84e-16 ***

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.04765 on 27 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.9173, Adjusted R-squared: 0.9143  
F-statistic: 299.6 on 1 and 27 DF, p-value: 3.837e-16

Εικόνα 40 : Ο τυπωμένος πίνακας που φέρει εκτενέστερη κατάσταση των παραμέτρων και στατιστικούς δείκτες

Μετάπειτα εφαρμόζεται ο έλεγχος της ανάλυσης διασποράς (Analysis of Variance, ANOVA) στο δείγμα, όπου τυπώνεται ο αντίστοιχος πίνακας που παρουσιάζεται στην εικόνα 41. Ο πίνακας φέρει στατιστικούς δείκτες για την αξιολόγηση της προσαρμογής του δείγματος στο εφαρμοζόμενο μοντέλο.

Analysis of Variance Table

Response: Value

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Time	1	0.68015	0.68015	299.59	3.837e-16 ***
Residuals	27	0.06130	0.00227		

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

SSE

MSE

Εικόνα 41 : Τυπωμένος πίνακας ανάλυσης διασποράς

### 2.3.2. Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της προσαρμογής

Οι παραπάνω τυπωμένοι πίνακες δίνουν την πληροφορία μέσω των στατιστικών δεικτών που φέρουν ώστε να γίνει η σωστή επιλογή του μοντέλου με την καλύτερη προσαρμογή στο δείγμα. Το δείγμα περιλαμβάνει το 80 % των συνολικών μετρήσεων.

#### Ανάλυση Διασποράς (Analysis of Variance, ANOVA)

Αποτελεί μια μέθοδο στατιστικού ελέγχου υποθέσεων που αναφέρονται σε περισσότερους από δυο πληθυσμούς. Με όρους στατιστικής σημαίνει ότι επιδιώκεται η ερμηνεία της διασποράς της ανεξάρτητης μεταβλητής γύρω από το αριθμητικό μέσο. Στην προκειμένη περίπτωση εφαρμόζεται σε έναν μόνο πληθυσμό ώστε να γίνει έλεγχος εάν το εφαρμοζόμενο γραμμικό μοντέλο επιτυγχάνει να εξηγήσει την σχέση μεταξύ εξαρτημένης και ανεξάρτητης μεταβλητής. Ο έλεγχος, F-test, πραγματοποιείται μέσω της 2 υποθέσεων :

- 1) Μηδενική υπόθεση, δηλαδή δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ  $Y$  και  $X$   
 $H_0: a_0 = 0$
- 2) Εναλλακτική υπόθεση, δηλαδή υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ  $Y$  και  $X$   
 $H_0: a_0 \neq 0$

Ο έλεγχος πραγματοποιείται σε επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha = 5\%$  (κρίσιμη περιοχή) όπου υπολογίζεται ο αριθμός της ελεγχουσυνάρτησης F, που εκφράζεται ως :

$$F = \frac{MSR}{MSE}$$

με το MSR να ισούται με το μέσο άθροισμα των τετραγώνων των επεμβάσεων της παλινδρόμησης, και το MSE ισούται με το μέσο τετραγωνικό σφάλμα των κατάλοιπων της παλινδρόμησης, δηλαδή των τιμών που παραμένουν ανερμήνευτες. Εάν η πιθανότητα p-value να εμφανιστεί ο αριθμός F στην κρίσιμη περιοχή είναι μικρότερη από το επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha$ , δηλαδή  $p < 0,05$  απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση πως το μοντέλο δεν μπορεί να ερμηνεύσει την σχέση μεταξύ ανεξάρτητης και εξαρτημένης μεταβλητής, συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο. Προτιμάται το μοντέλο με την μικρότερη τιμή του δείκτη MSE.

Ένας αντίστοιχος έλεγχος καλούμενος t-test εφαρμόζεται και στους συντελεστές (coefficients) των γραμμικών πολυωνυμικών μοντέλων  $\alpha$ , όπου ελέγχεται εάν υπάρχει σχέση εξάρτησης μεταξύ τους. Εάν η τιμή p-value είναι μεγαλύτερη από το 5% σημαίνει πως ισχύει η πρώτη υπόθεση πως οι συντελεστές δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους, γεγονός που είναι επιθυμητό όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 42

Έλεγχος t-test  
συντελεστών

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)    9.312e-02  1.972e-02   4.721 9.32e-05 ***
poly(Time, 5, raw = TRUE)1  4.984e-04  3.251e-03   0.153   0.879
poly(Time, 5, raw = TRUE)2 -5.228e-05  1.403e-04  -0.373   0.713
poly(Time, 5, raw = TRUE)3  2.019e-06  2.159e-06   0.935   0.359
poly(Time, 5, raw = TRUE)4 -1.728e-08  1.367e-08  -1.264   0.219
poly(Time, 5, raw = TRUE)5  4.440e-11  3.041e-11   1.460   0.158
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.03947 on 23 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9517,    Adjusted R-squared:  0.9412
F-statistic: 90.59 on 5 and 23 DF, p-value: 2.36e-14

```

Έλεγχος F-test  
μοντέλου

**Εικόνα 42 : Τυπωμένος πίνακας παλινδρόμησης πολυωνυμικού μοντέλου 5 βαθμού**

#### Συντελεστής Προσδιορισμού $R^2$

Ο συντελεστής εκφράζει το μέτρο προσαρμογής που έχει το γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης στο δείγμα. Εκφράζει το ποσοστό της διασποράς της εξαρτημένης μεταβλητής που ερμηνεύεται από την παλινδρόμηση και ισούται με το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης του Pearson, r. Ορίζεται σε εύρος τιμών του διαστήματος [0,1] και το μοντέλο με την υψηλότερη τιμή έχει την καλύτερη προσαρμογή. Όμως προτιμάται να λαμβάνεται υπόψιν ο προσαρμοσμένος συντελεστής προσδιορισμού (adjusted R-squared) που δεν επηρεάζεται άμεσα από τον αριθμό των ανεξάρτητων μεταβλητών και λαμβάνει υπόψη τους βαθμούς ελευθερίας. Ο υπολογισμός του διορθωμένου συντελεστή γίνεται μέσω του τύπου :

$$Radj.^2 = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p}\right) \frac{SSE}{SST}$$

Οπού SSR ισούται με το άθροισμα των τετραγώνων των επεμβάσεων δηλαδή η απόσταση ή απόκλιση μεταξύ των πειραματικών παρατηρήσεων της  $Y_i$ , από την μέση αναμενομένη τιμή που υπολογίζει το μοντέλο. SSE ορίζεται ως το άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων που εκφράζει την απόκλιση από τον μέσο όρων των παρατηρήσεων που δεν περιλαμβάνονται στην ερμηνεία που δίνει το μοντέλο. Όσο μικρότερος είναι ο αριθμός SSE από το SSR τόσο καλύτερη είναι η προσαρμογή του δείγματος στο μοντέλο. Ο δείκτης SST ορίζεται ως :  $SST = SSR + SSE$

*Κατάλοιπα του τυπικού σφάλματος (Residuals Standard errors)*

Κατά την εφαρμογή του μοντέλου μέσω της παλίνδρομης υπολογίζονται οι υποθετικές τιμές που θα είχαν οι πειραματικές παρατηρήσεις σύμφωνα με το μοντέλο. Η διαφορά μεταξύ αυτών των υποθετικών τιμών μεταξύ των πραγματικών πειραματικών τιμών καλείται ως κατάλοιπο τυπικού σφάλματος. Όσο μικρότερη είναι αυτή η τιμή τόσο καλύτερα μπορεί να προβλέψει το μοντέλο τις πειραματικές τιμές μετέπειτα. Συνεπώς ο δείκτης ανεξάρτητα με το γεγονός ότι υπολογίζεται μόνο με το 80 % του δείγματος, δίνει και μία σημαντική πληροφορία εάν το εφαρμοζόμενο μοντέλο είναι κατάλληλο για πρόβλεψη.

### 2.3.3. Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της πρόβλεψης

Ο στόχος της μοντελοποίησης είναι η εύρεση του κατάλληλου μοντέλου πρόβλεψης των πειραματικών τιμών συνάρτηση του χρόνου. Για να επιτευχθεί αυτό γίνεται εφαρμογή του 100 % του δείγματος των μετρήσεων ώστε να εξετασθεί εάν τα μοντέλα που δημιουργήθηκαν με το 80% ερμηνεύουν ικανοποιητικά με το 100 %. Να σημειωθεί ότι η πρόβλεψη είναι ασφαλής με την προϋπόθεση ότι θα συνεχιστεί η τάση των προτεινόμενων πληθυσμιακών συναρτήσεων πρόβλεψης.

*Κριτήριο πληροφόρησης του Akaike (AIC)*

Ένα από τα κριτήρια με τα οποία η R αποφασίζει το στατιστικό μοντέλο με την καλύτερη πρόβλεψη χρονοσειράς είναι το κριτήριο πληροφόρησης του Akaike. Αποτελεί ένα από ευρέως διαδεδομένο εργαλεία πλέον, και προτιμάται έναντι των υπολοίπων ελέγχων όταν εφαρμόζονται σε μία χρονοσειρά. Το κριτήριο προσπαθεί να εξηγήσει ποσό καλά το ήδη εφαρμοζόμενο μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί στα καινούργια δεδομένα. Συνεπώς καθορίζει πιο μοντέλο δύναται να κάνει την καλύτερη πρόβλεψη (Rob J Hyndman, 2018). Το κριτήριο δίνει πόση πληροφορία χάνεται από το μοντέλο, συνεπώς προτιμάται αυτό που έχει την μικρότερη τιμή (Akaike and Mathematics 1998). Ο αριθμός που υπολογίζεται είναι συνήθως αρνητικός.

*Έλεγχος συσχέτισης (Correlation test)*

Αρχικά υπολογίζονται οι προβλεπόμενες τιμές του εφαρμοζόμενου μοντέλου που έχει κατασκευαστεί. Ο έλεγχος συσχέτισης του Pearson εφαρμόζεται μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών μεταξύ των πραγματικών του δείγματος και η τιμή του συντελεστή Pearson ορίζεται στο διάστημα [-1,1] όπου προτιμάται το μοντέλο που έχει την μεγαλύτερη τιμή συντελεστή. Συμπερασματικά αυτό το μοντέλο κάνει την καλύτερη πρόβλεψη.

*Ακρίβεια μέγιστης και ελάχιστης τιμής (Min-max accuracy)*

Υπολογίζεται η ακρίβεια του μοντέλου ως προς την πρόβλεψη μέσω της εξίσωσης :

$$MinMaxAccuracy = mean \left( \frac{amin-pmin}{amax-pmax} \right)$$

Όπου υπολογίζεται ο μέσος όρος της διαίρεσης της διαφοράς της ελάχιστης πραγματικής τιμής με την ελάχιστη προβλεπόμενη, προς την διαφορά της μέγιστης πραγματικής τιμής με την μέγιστη προβλεπόμενη τιμή. Προτιμάται το μοντέλο με την μεγαλύτερη τιμή.

#### *Μέσο Απόλυτο Ποσοστιαίο Σφάλμα (MAPE)*

Ο δείκτης εξετάζει τη συμπεριφορά της απόλυτης τιμής του σφάλματος της πρόβλεψης σε σχέση με την πραγματική τιμή του δείγματος της χρονοσειράς. Ορίζεται ως η διαφορά του μέσου όρου της απόλυτης τιμής των προβλεπόμενων τιμών με των πραγματικών της πρόβλεψης προς τις αντίστοιχες πραγματικές τιμές. Προτιμάται το μοντέλο με την μικρότερη τιμή. Υπολογίζεται μέσω του τύπου :

$$MAPE = mean \left( \frac{|a-p|}{a} \right)$$

#### *Ρίζα του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE)*

Ορίζεται ως η ρίζα του δείκτη του μέσου σφάλματος των τετραγώνων MSE. Προτιμάται το μοντέλο με την μικρότερη τιμή του δείκτη. Υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης

$$RMSE = \sqrt{MSE}$$

#### 2.3.4. Εύρεση Κατωφλίου (Threshold)

Μέσω της μοντελοποίησης δίνεται η δυνατότητα για την εύρεση του κατωφλίου, δηλαδή του χρονικού σημείου που ξεκινά η επίδραση της γήρανσης και αρχίζει η δημιουργία των καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων. Παρατηρώντας τα φάσματα των απορροφήσεων που εξάχθηκαν από το φασματοφωτομετρο FTIR, η απορρόφηση συνεπώς και η συγκέντρωση των χαρακτηριστικών ομάδων αυξήθηκε μετά το πέρας των 30 ημερών ακτινοβολήσης. Για να διαπιστωθεί η παρατήρηση πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πληθυσμών των πειραματικών τιμών των δεικτών των χαρακτηριστικών ομάδων, πρώτα μεταξύ των τιμών πριν την ακτινοβολήση και των 30 ημερών ακτινοβολήσης. Όταν δεν υπήρχε στατιστική σημαντική διαφορά, έγινε σύγκριση των πληθυσμών πριν την ακτινοβολήση και των πληθυσμών μετά τις 60 μέρες ακτινοβολήσης. Η διαφορά μεταξύ των πληθυσμών εξετάστηκε με την ανάλυση της διασποράς (ANOVA), και όταν δεν μπορούσε να εφαρμοστεί, τον μη παραμετρικό έλεγχο των Kruskal-Wallis

#### *Ανάλυση διασποράς (ANOVA)*

Αποτελεί μια στατιστική μεθοδολογία για που ελέγχει εάν υπάρχει στατιστική διαφορά ανάμεσα στην μέση τιμή 2 πληθυσμών. Περιλαμβάνει το f-test και βασίζεται στο έλεγχο των 2 υποθέσεων με επίπεδο σημαντικότητας (κρίσιμη περιοχή)  $\alpha = 5\%$

- 1) Μηδενική υπόθεση, δηλαδή οι μέσες τιμές προέρχονται από τον ίδιο πληθυσμό

$$H_0 : \mu_i = \mu_j$$

- 2) Εναλλακτική υπόθεση, δηλαδή οι μέσες τιμές προέρχονται από διαφορετικούς πληθυσμούς

$$H_0 : \mu_i \neq \mu_j$$

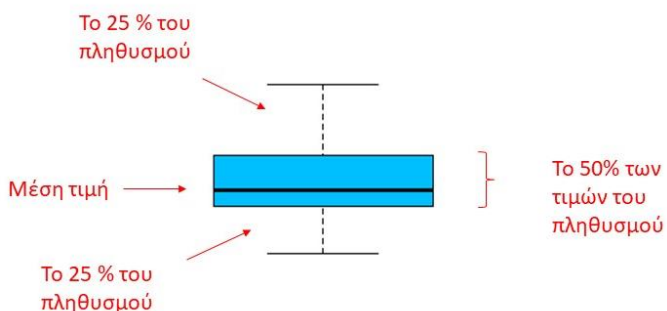
Εάν η πιθανότητα p-value να εμφανιστεί ο αριθμός της ελεγχουσυνάρτησης F στην κρίσιμη περιοχή είναι μικρότερη από το επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha$ , δηλαδή  $p < 0,05$  απορρίπτετε η πρώτη υπόθεση πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στους 2 πληθυσμούς. Πριν την εφαρμογή του τεστ,

πρέπει να γίνει έλεγχος των προϋποθέσεων της ANOVA. Η πρώτη προϋπόθεση είναι οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής να έχουν κανονική κατανομή, που ελέγχεται με το διάγραμμα Normal Q-Q και το διάγραμμα των καταλοίπων του μοντέλου έναντι των προσαρμοσμένων τιμών. Η δεύτερη προϋπόθεση που πρέπει να πληρείται είναι οι πληθυσμοί να έχουν κοινή διασπορά, δηλαδή να υπάρχει ομοσκεδαστικότητα. Ο έλεγχος της πραγματοποιείται με το Bartlett's test όπου υπολογίζεται ο συντελεστής  $k$  και η πιθανότητα  $p$  να εμφανιστεί στην κρίσιμη περιοχή. Εάν προκύψει ότι  $p < 0,05$  τότε απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση ότι δεν υπάρχει ομοσκεδαστικότητα

#### *Μη παραμετρικός έλεγχος των Kruskal-Wallis*

Αποτελεί την μη παραμετρική εκδοχή της ANOVA και εφαρμόζεται όταν δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις της. Εν γένει έχει μικρότερη ισχύ από τους παραμετρικούς ελέγχους και βασίζεται και αυτή στον έλεγχο των υποθέσεων. Εάν ο συντελεστής chi-squared που υπολογίζεται έχει πιθανότητα  $p$  να εμφανιστεί στην κρίσιμη περιοχή μικρότερη του 5% τότε απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση πως τα μέσα των πληθυσμών είναι ίδια.

Επίσης η διαφορά των μέσων τιμών των διαφορετικών πληθυσμών του κάθε δείκτη μπορεί να εξεταστεί μέσω των διαγραμμάτων box plot, που η ερμηνεία του παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα



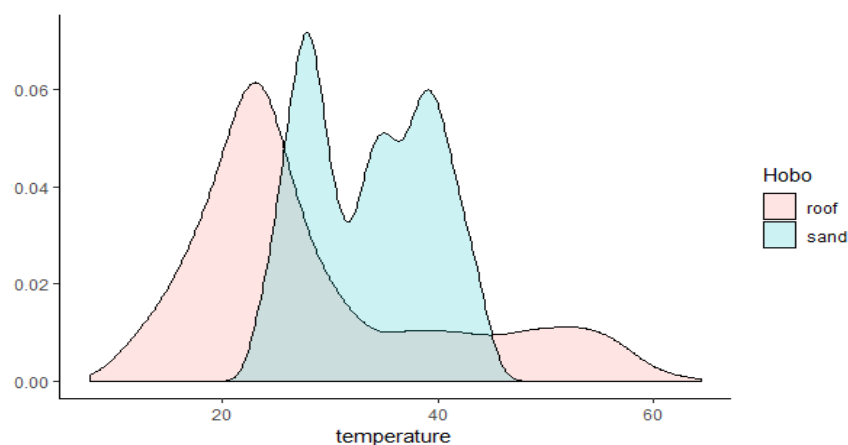
**Εικόνα 43 : Ερμηνεία διαγράμματος boxplot**

### 3. Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις που διαμορφώθηκαν κατά την διαδικασία της δειγματοληψίας που λάμβανε χώρα κάθε 30 μέρες.

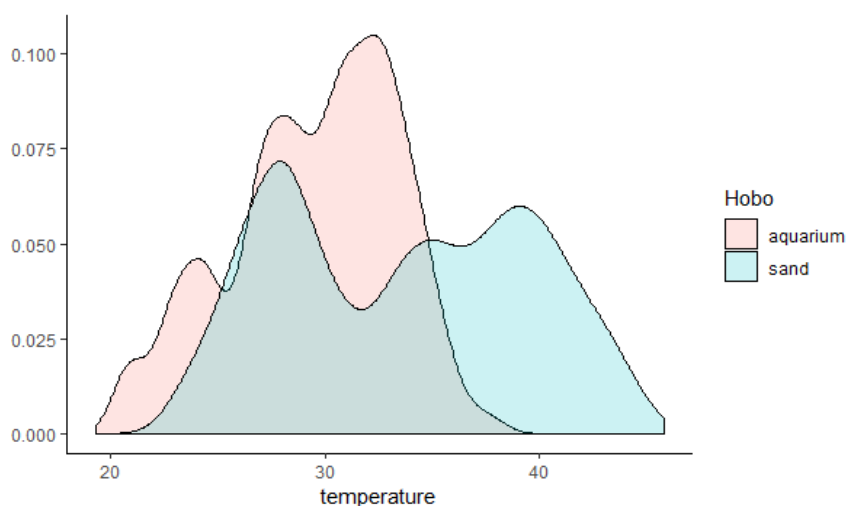
#### 3.1. Θερμοκρασία και αθροιστική ακτινοβολία πειραματικών διατάξεων

Σε κάθε πειραματική διάταξη τοποθετήθηκε μετρητής HOBO Temperature Light 3500 DP Logger, που κατέγραφε κάθε μια ώρα την θερμοκρασία σε βαθμούς κελσίου ( $^{\circ}\text{C}$ ), και την ένταση της ακτινοβολίας σε μονάδες LUX. Ένας ίδιος μετρητής τοποθετήθηκε στον εξώστη του κτηρίου K2 ώστε να γίνει σύγκριση με τις πραγματικές περιβαλλοντολογικές συνθήκες. Στο παρακάτω διάγραμμα τύπου density plot παρουσιάζεται το εύρος των θερμοκρασιών της πειραματικής διάταξης της άμμου και του εξώστη που καταγράφηκαν από τις 26/3/18 μέχρι το πέρας της ακτινοβολήσης στις 26/9/18.



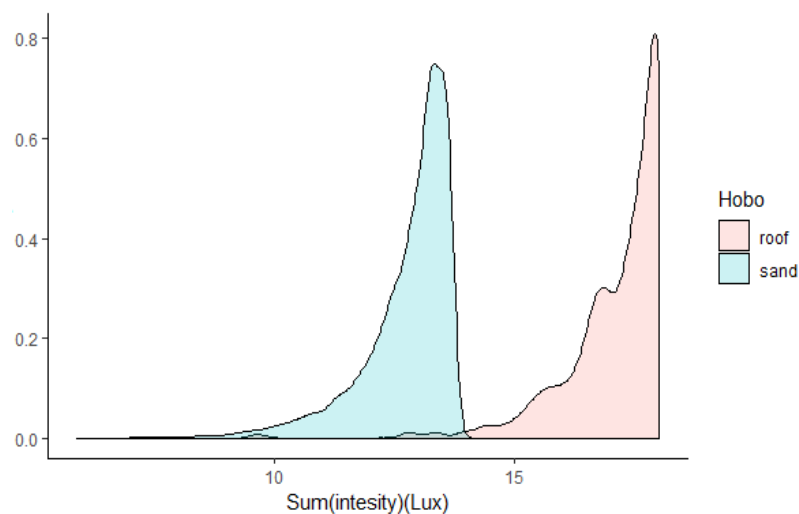
**Διάγραμμα 2 : Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και εξώστη**

Σύγκριση με την μορφή του ίδιου διαγράμματος πραγματοποιήθηκε και για την θερμοκρασία της πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου, που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3. Η σύγκριση αφορά το χρονικό διάστημά ακτινοβολήσης της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου που διήρκησε από τις 6/7/18 έως 6/10/18

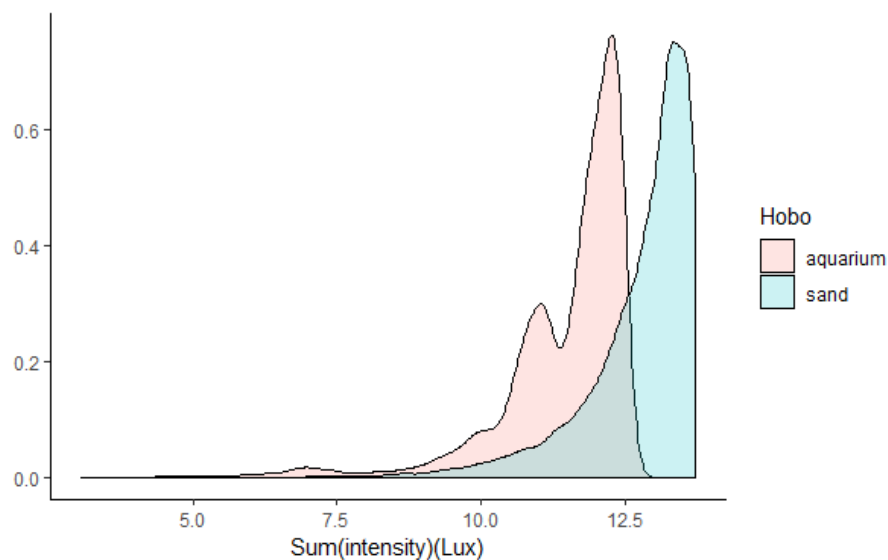


**Διάγραμμα 3 : Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου**

Μέσω υπολογιστικού φύλλου excel υπολογίστηκε η αθροιστική ένταση της ακτινοβολίας των πειραματικών διατάξεων και του εξώστη. Η σύγκριση της πειραματικής διάταξης της άμμου και του εξώστη απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα density plot. Το διάγραμμα 5 αφορά την αθροιστική ακτινοβολία άμμου και ενυδρείου.



**Διάγραμμα 4 :** *Density plot* αθροιστικής πειραματικής διάταξης άμμου και εξώστη



**Διάγραμμα 5 :** *Density plot* αθροιστικής πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου

### 3.2. Δειγματοληψία πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου

#### 3.2.1. Πειραματική διάταξη άμμου

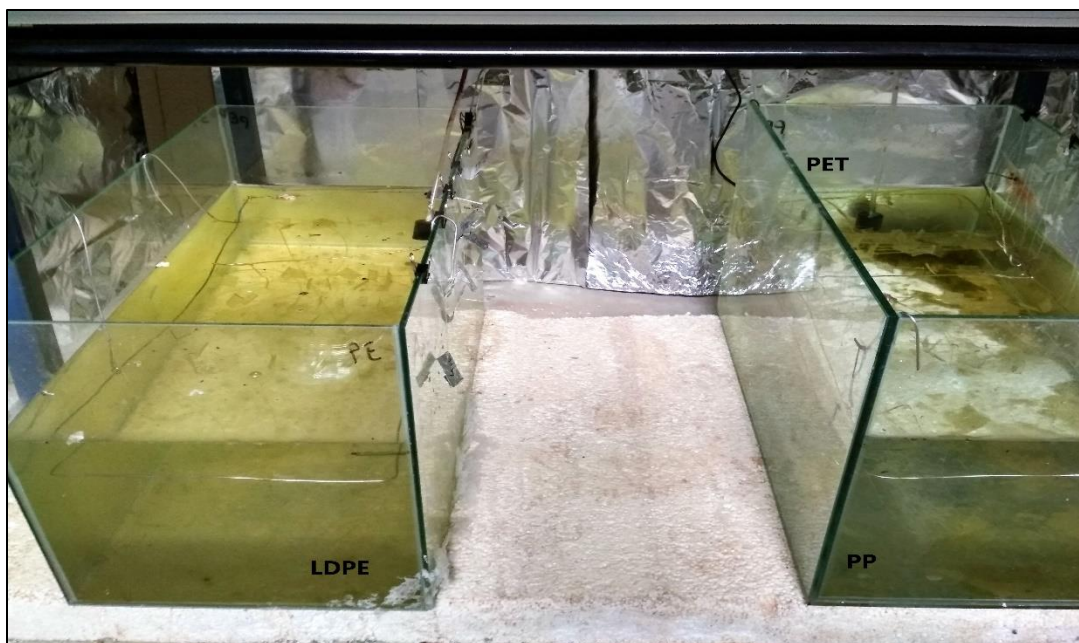
Κατά την δειγματοληψία των υμενίων από τον θάλαμο ακτινοβολήσης της άμμου που πραγματοποιήθηκε μετά τις 120 ημέρες ακτινοβολήσης, παρατηρήθηκε πως τα υμένια του LDPE αρχίσαν ελαφρώς να παρουσιάζουν κάποιες διαταραχές στην επιφάνειά τους χωρίς όμως να γίνονται εύθραυστα και να χάνουν την αντοχή τους σαν υλικό. Τα υμένια της κατηγορίας PET μέχρι το τέλος της ακτινοβολήσης στις 180 ημέρες δεν παρουσίασαν καμία αλλοίωση στην επιφάνεια τους ούτε και εξασθένηση της αντοχής τους. Παρόλα αυτά, αρχίζουν σταδιακά να εμφανίζουν ελαφριά θολερότητα-κιτρίνισμα καθώς πριν από την ακτινοβολήση ήταν διαυγές. Συγκριτικά την μεγαλύτερη αλλαγή στο σχήμα αλλά και στην αντοχή, παρουσίασαν τα υμένια τύπου PP που μετά από 120 ημέρες ακτινοβολήσης αρχίσαν να χάνουν την τετραγωνική τους επιφάνεια και να σχηματίζουν κυλίνδρους γύρω από την πετονιά που ήταν στερεωμένα. Όσο αυξανόταν η διάρκεια της ακτινοβολήσης η ευθραυστότητα τους αυξανόταν. Οι νεοσχηματισμένοι κύλινδροι θρυμματιζόντουσαν εύκολα. Οι παρατηρήσεις διακρίνονται στην παρακάτω εικόνα που λήφθηκε μετά τις 120 ημέρες ακτινοβολήσης.



**Εικόνα 44 : Δειγματοληψία υμενίων μετά από 120 ημέρες ακτινοβολήσης**

#### 3.2.2. Πειραματική διάταξη ενυδρείου

Εντός των ενυδρείων άρχισε να αναπτύσσετε βιοφίλμ και να συσσωρεύονται οργανικές ενώσεις πάνω στην επιφάνεια των υμενίων και στα τοιχώματα του ενυδρείου, όπως διακρίνεται στην εικόνα 45.



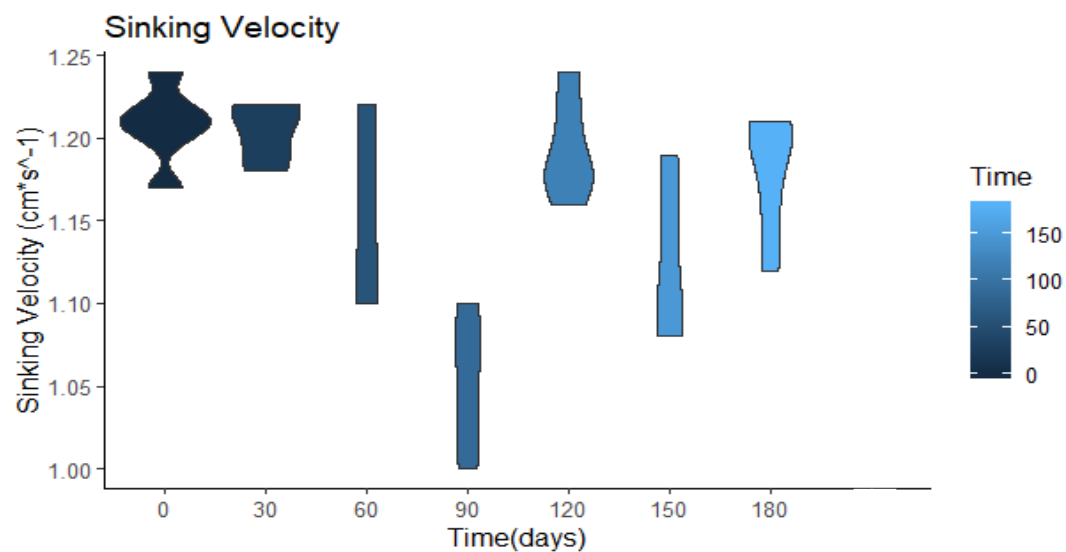
*Εικόνα 45 : Πειραματική διάταξη ενυδρείων κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης*

### 3.3. Ταχύτητα καθίζησης

Σε κάθε δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της ταχύτητας ξεχωριστά των 8 υμενίων που ανήκαν στο ίδιο νάιλον σχοινάκι πετονιάς ξεχωριστά . Η ταχύτητα που προσδιορίστηκε αποτελεί των μέσο όρο των 8 ταχυτήτων. Ο σκοπός αυτής της μέτρησης ήταν να παρατηρηθούν τυχόν αλλαγές στην πυκνότητα των υλικών. Από τις 3 κατηγορίες υλικών μόνο το PET μπορούσε να βυθιστεί, γεγονός που οφείλεται ότι η πυκνότητα του είναι μεγαλύτερη από αυτή του θαλασσινού νερού

#### 3.3.1. Ταχύτητα καθίζησης πειραματικής διάταξης άμμου

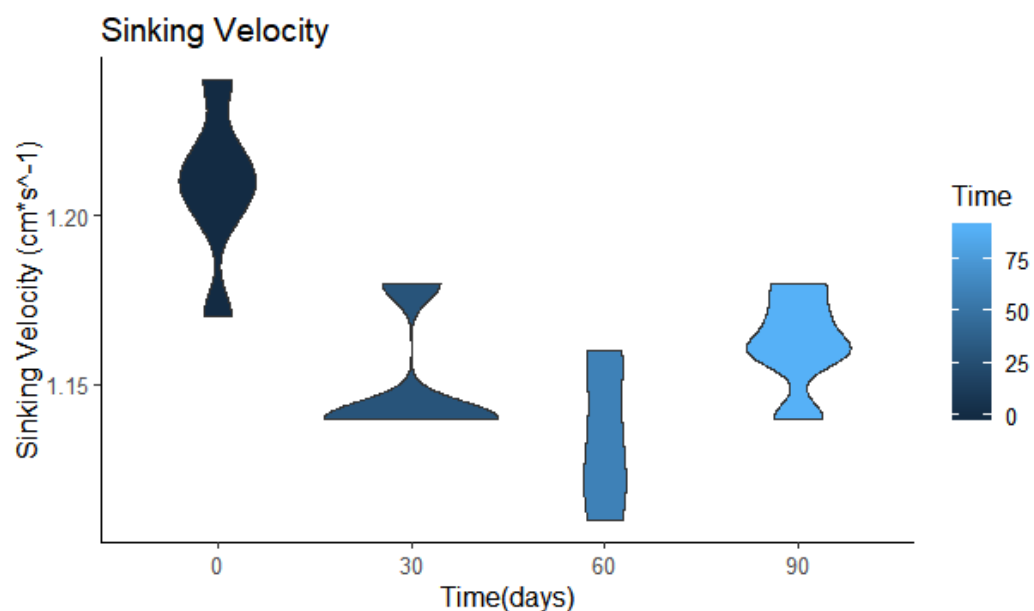
Στο παρακάτω διάγραμμα violin plot παρουσιάζονται οι ταχύτητες καθίζησης που προσδιορίστηκαν για τα υμενία τύπου PET. Τα σχήματα violin που αντιστοιχούν σε κάθε δειγματοληψία, εμπεριέχουν και τις 8 ταχύτητες καθίζησης των υμενίων της ίδιας δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 6 : Violin plot ταχύτητας καθίζησης υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου

### 3.3.2. Ταχύτητα καθίζησης πειραματικής διάταξης άμμου

Όπως και στην πειραματική διάταξη της άμμου, τα υμένια τύπου PET αρνητική πλευστότητα. Πριν τη μέτρηση, τα υμένια προετοιμάστηκαν και καθαρίστηκαν καταλλήλως από το βιοφίλμ που είχε αναπτυχθεί στην επιφάνια τους ώστε η ταχύτητα καθίζησης να μην επηρεαστεί από την αύξηση βάρους των υμενίων λόγω του βιοφίλμ (Morét-ferguson et al. 2010; Ye and Andradý 1991). Στο διάγραμμα 7 απεικονίζονται οι ταχύτητες καθίζησης.



Διάγραμμα 7 : Violin plot ταχύτητας καθίζησης υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου

### 3.4. Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

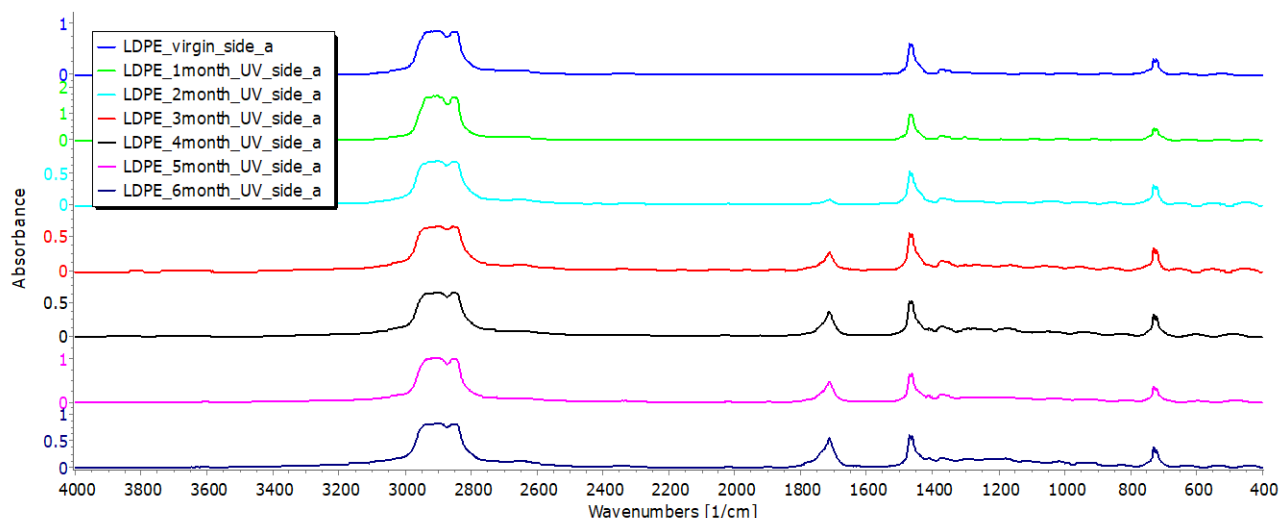
Ο σκοπός της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι ο προσδιορισμός και η ποσοτικοποίηση της χημικής δομής της επιφάνειας του υλικού. Ωστόσο είναι και μία μέθοδος για την ανίχνευση των οξειδώσεων της επιφάνειας και για τον εντοπισμό της δημιουργίας καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων κατά τη διαδικασία της γήρανσης (Andrady 2017). Ο συγκεκριμένος προσδιορισμός λάμβανε χώρα σε κάθε δειγματοληψία των 3 τύπου πολυμερούς ώστε να παρατηρηθούν οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των χαρακτηριστικών ομάδων που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένους κυματοαριθμούς, μέσω της αλλαγής στην απορρόφησή τους.

#### 3.4.1. Φάσματα πειραματικής διάταξης άμμου

Λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των υμενίων εντός της πειραματικής διάταξης της άμμου, και με γνώμονα ότι η φωτο-αποδόμηση διαδραματίζεται στα πρώτα πρώτα 100 μικρόμετρα (μm) της επιφάνειας (Ter Halle et al. 2016), προσδιορίστηκε η χημική δομή επιφάνειας από τις 2 πλευρές του φιλμ. Το ελεύθερο λογισμικό Spectragryph v1.2.10 έδωσε την δυνατότητα να επεξεργαστούν καταλλήλως τα φάσματα εφαρμόζοντας διορθώσεις στον άξονα (baseline correction).

##### Φάσμα υμενίων LDPE

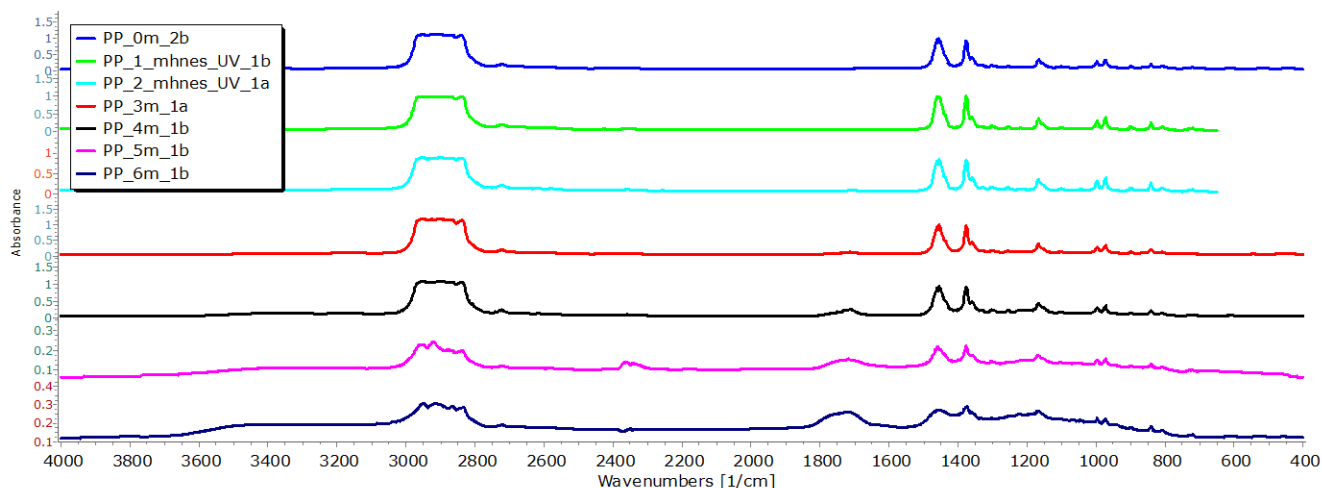
Το παρακάτω φάσμα περιέχει 7 διαφορετικά φάσματα που αντιστοιχούν στις 7 διαφορετικές χρονικές στιγμές που λήφθηκαν.



**Διάγραμμα 8 : Φάσμα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου**

##### Φάσμα υμενίων PP

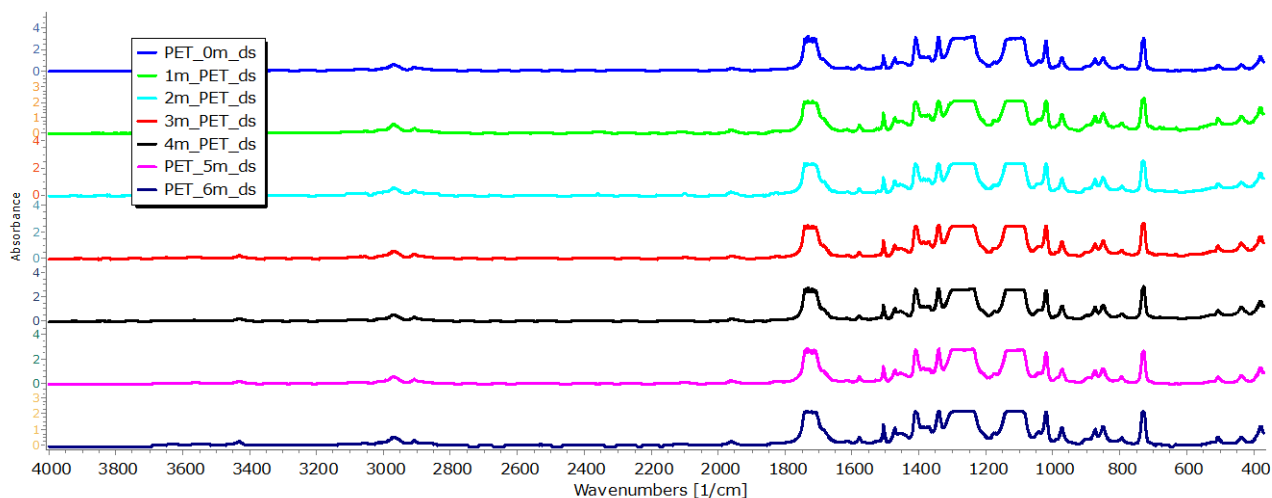
Κατά την δειγματοληψία των 150 και 180 ημέρων ακτινοβόλησης, η χημική δομή επιφανείας μετρήθηκε υπό την μορφή πέλλετ διότι τα πολυμερή έπαψαν να έχουν τη μορφή υμενίων και μετατράπηκαν σε ευθραύστους κυλίνδρους. Τα υπόλοιπα μετρήθηκαν κανονικά με την μορφή υμενίων. Στο διάγραμμα 9 αναρτώνται τα 7 διαφορετικά φάσματα, ώστε να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες συγκρίσεις.



**Διάγραμμα 9 : Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου**

Φάσμα υμενίων PET

Το διάγραμμα 10 περιέχει τα φάσματα των υμενίων του τύπου PET



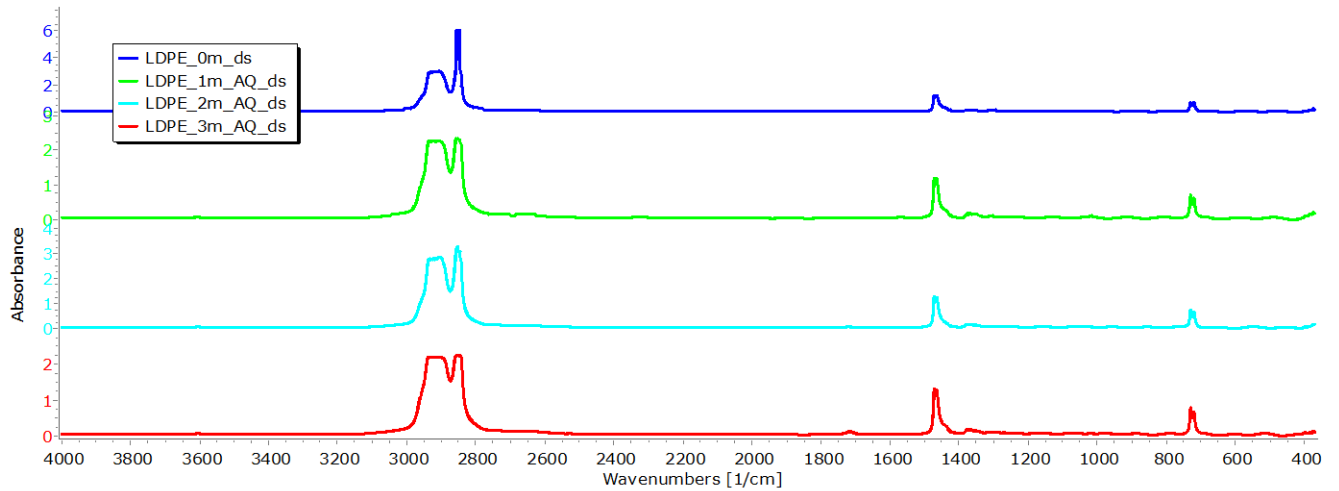
**Διάγραμμα 10 : Φάσμα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου**

### 3.4.2. Φάσματα πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Ένας από τους σκοπούς της εν λόγω διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση του μηχανισμού γήρανσης των πολυμερών υμενίων, μεταξύ των 2 διαφορετικών πειραματικών διατάξεων. Η σύγκριση τους πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων που εξήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο FTIR. Η διαδικασία της επεξεργασίας μέσω του ελεύθερου λογισμικού Specragryph v1.2.10 ήταν ακριβώς η ίδια. Τα υμένια προετοιμάστηκαν και καθαρίστηκαν καταλλήλως από τις οργανικές ουσίες που είχαν συσσωρευτεί στην επιφάνειά τους, γεγονός που απέτρεπε να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη μέτρηση. Να σημειωθεί πως η σύγκριση αφορά μόνο τις 30 ημέρες ακτινοβολήσης που είναι κοινές στις 2 διαφορετικές διατάξεις.

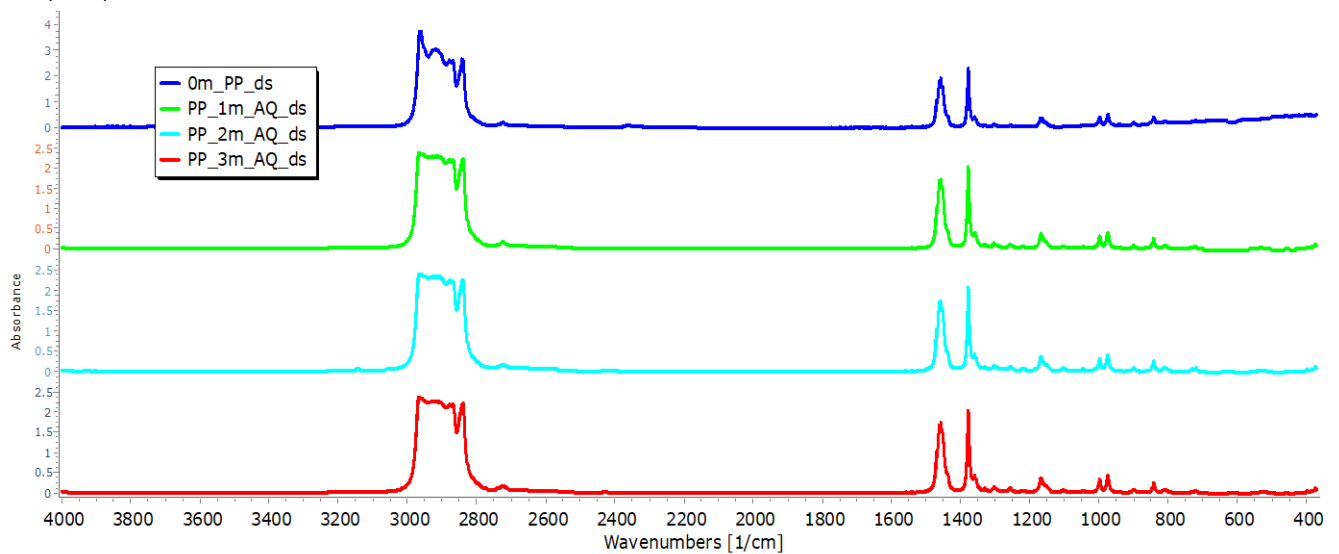
### Φάσμα υμενίων LDPE

Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμπεριέχονται τα 3 φάσματα ανά 30 μέρες ακτινοβόλησης μαζί με το πρότυπο φάσμα του υμενίου πριν την ακτινοβόληση.



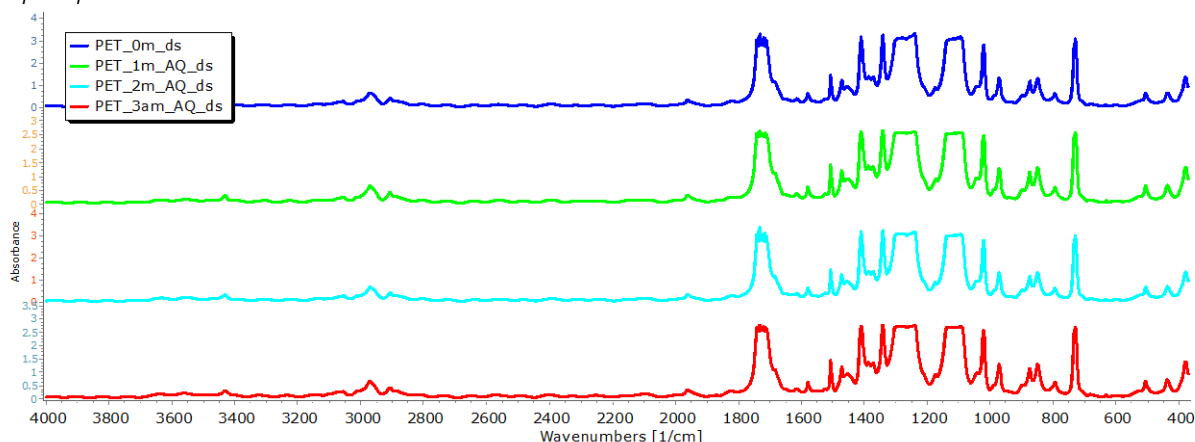
**Διάγραμμα 11 : Φάσμα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου**

### Φάσμα υμενίων PP



**Διάγραμμα 12 : Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου**

### Φάσμα υμενίων PET



**Διάγραμμα 13 : Φάσμα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου**

### 3.5. Μοντελοποίηση δεικτών χαρακτηριστικών ομάδων με χρήση της R

Ο προσδιορισμός του ρυθμού γήρανσης που υφίστανται στην πειραματική διάταξη της άμμου, προσδιορίστηκε μέσω των δεικτών των καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων που δημιουργήθηκαν μέσω των αλυσιδωτών αντιδράσεων οξειδωσης. Η μοντελοποίηση αφορά μόνο τους δείκτες των υμενίων τύπου LDPE και PP. Επιπρόσθετα, η χρονική διάρκεια των 90 ημέρων ακτινοβολήσης της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου θεωρείται ανεπαρκής για την μοντελοποίηση των δεικτών. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα επιλεγόμενα μοντέλα προσαρμογής και πρόβλεψης κάθε δείκτη. Η επιλογή των μοντέλων πραγματοποιήθηκε μέσω της στατιστικής σύγκρισης όλων των δεικτών και των ελέγχων που εφαρμόστηκαν. Στο παράρτημα εμπεριέχονται οι συνολικοί πίνακες που φέρουν όλους τους στατιστικούς δείκτες και ελέγχους που εφαρμόστηκαν σε κάθε δείκτη ξεχωριστά. Συνάμα, παρουσιάζονται και τα διαγράμματα που φανερώνουν την προσαρμογή των επιλεγόμενων μοντέλων στα δεδομένα. Στα διαγράμματα διακρίνεται γραμμοσκιασμένο το διάστημα εμπιστοσύνης 95 %. Εκτός από τα συγκεκριμένα διαγράμματα, κατασκευάστηκαν και διαγράμματα των υπολειμμάτων τιμών που δεν εφαρμόζουν στο μοντέλο ώστε να διαπιστωθεί ότι δεν εμφανίζουν κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο που να καθιστά μη έγκυρη την επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου.

#### 3.5.1. Εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE

Τα εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής στα δείγματα των δεικτών κετόνης, εστέρα και κρυσταλλικότητας και οι προσαρμοσμένες συναρτήσεις παλινδρόμησης που προέκυψαν από την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι τα εξής :

Δείκτης κετόνης (ketone index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,782e^{-2} - 1,329e^{-2}X + 8,807e^{-4}X^2 - 1,807e^{-5}X^3 + 1,944e^{-7}X^4 - 9,853e^{-10}X^5 + 1,891e^{-12}X^6$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,9704$

Δείκτης Εστέρα (ester index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 9,413e^{-2} - 1,089e^{-2}X + 7,123e^{-4}X^2 - 1,597e^{-5}X^3 + 1,744e^{-7}X^4 - 9,010e^{-10}X^5 + 1,752e^{-12}X^6$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης : adj.R<sup>2</sup> = 0,9448

Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 9,125e^1 - 2,575e^{-1}X + 2,072e^{-2}X^2 - 4,728e^{-4}X^3 + 4,804e^{-6}X^4 - 2,256e^{-8}X^5 + 3,993e^{-11}X^6$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης : adj.R<sup>2</sup> = 0,868

Εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση των 5 προτεινόμενων μοντέλων στα δεδομένα του δείκτη ενώσεων βινυλίου και διπλού δεσμού, διαπιστώθηκε πως και τα 5 μοντέλα δεν είναι κατάλληλα να ερμηνεύουν την φύση της σχέσης μεταξύ της ανεξάρτητης και εξαρτημένης μεταβλητής.

### 3.5.2. Προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης των δεικτών LDPE

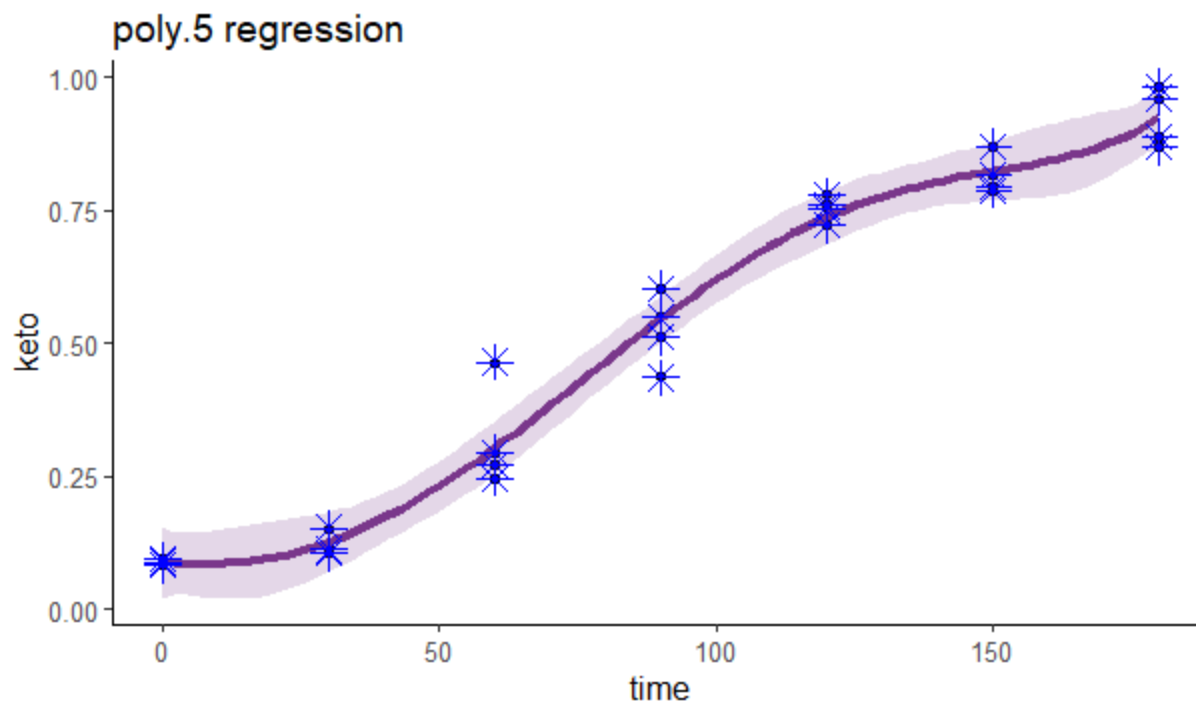
Για τον καθορισμό των προτεινόμενων μοντέλων πρόβλεψης αυξημένη σημασία δόθηκε στο συντελεστή AIC του κριτηρίου πληροφόρησης του Akaike που είναι κατάλληλος για την γραμμική παλινδρόμησης χρονοσειρών διότι εμπεριέχει και το μήκος της και την πολυπλοκότητα του μοντέλου. Κρίνεται ιδανικός για την σύγκριση μοντέλων πρόβλεψης. Η πρόβλεψη θεωρείται ασφαλής με την προϋπόθεση ότι θα συνεχιστεί η τάση των προτεινόμενων μοντέλων. Οι προτιμώμενες προσαρμοσμένες συναρτήσεις πρόβλεψης καθώς και τα διαγράμματα της παλινδρόμησης με γραμμοσκιασμένο το διάστημα εμπιστοσύνης 95 % είναι τα εξής :

Δείκτης Κετόνης (ketone index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,638e^{-2} - 8,035e^{-4}X + 4,877e^{-5}X^2 + 1,061e^{-6}X^3 - 1,297e^{-8}X^4 + 3,612e^{-11}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = -150,98



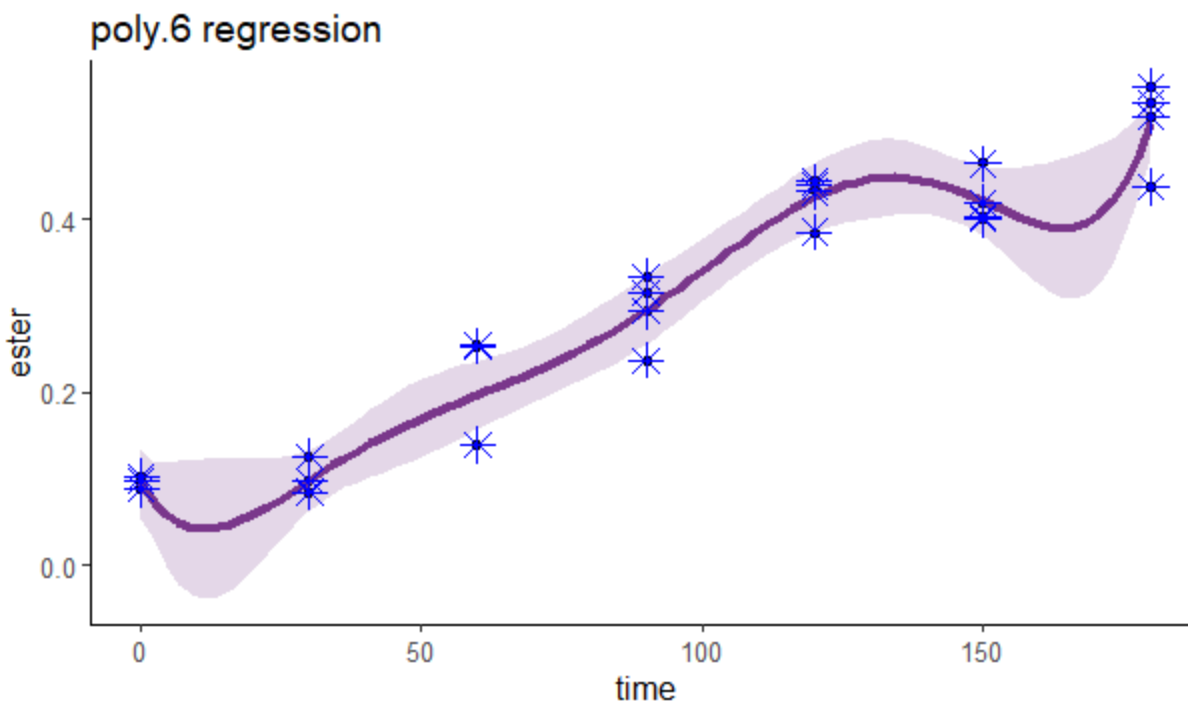
Διάγραμμα 14 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη κετόνης LDPE

Δείκτης Εστέρα (Ester Index )

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 9,413e^{-2} - 1,089e^{-2}X + 7,123e^{-4}X^2 - 1,597e^{-5}X^3 + 1,744e^{-7}X^4 - 9,010e^{-10}X^5 + 1,752e^{-12}X^6$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = -183,34



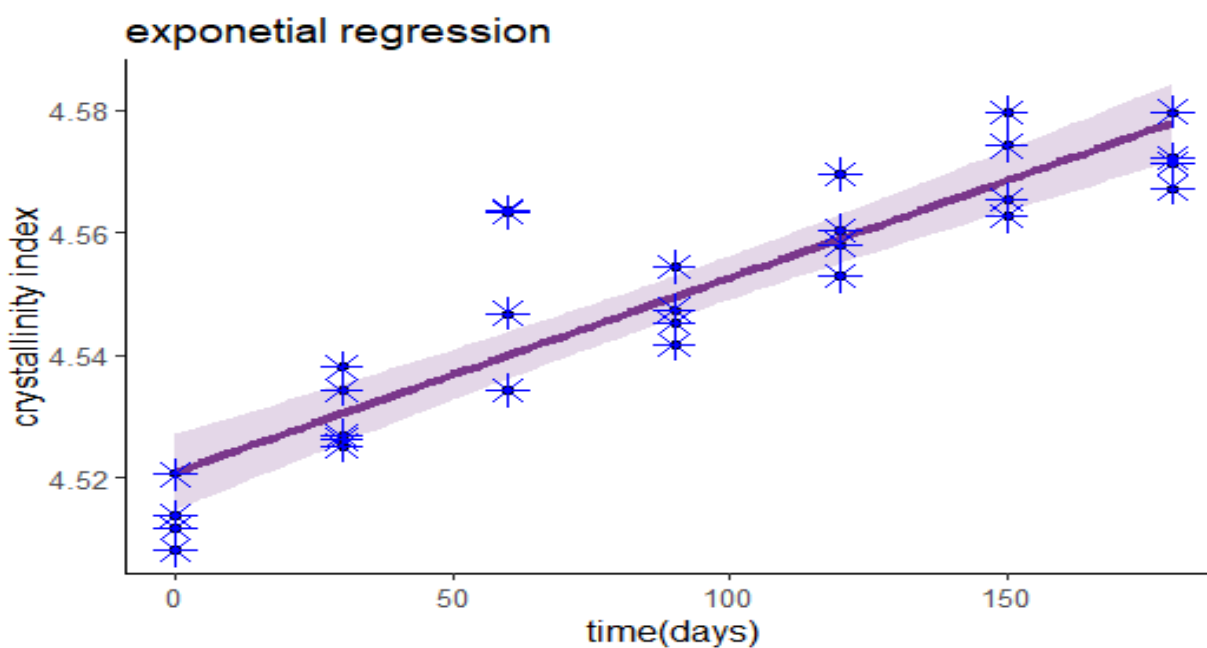
Διάγραμμα 15: Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη εστέρα LDPE

Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Εκθετικό γραμμικό μοντέλο της μορφής :

$$\hat{Y}_i = 4,521 + e^{3,166 \cdot 10^{-4} X_i}$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = -270,38



Διάγραμμα 16 : Γραμμική εκθετική παλινδρόμηση του δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE

### 3.5.3. Εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής δεικτών PP

Εκτός από τους κοινούς δείκτες με το τύπο του LDPE που μοντελοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε και η μοντελοποίηση του δείκτη του υδροξυλίου. Επίσης εν αντίθεση με το LDPE, στον δείκτη του δεσμού βινυλίου και του διπλού δεσμού εκτιμήθηκε μοντέλο προσαρμογής και πρόβλεψης επιτυχώς μέσω της γραμμικής παλινδρόμησης. Λόγω του ότι οι μετρήσεις της χημικής δομής επιφανείας για τις 180 ημέρες ακτινοβολήσης δεν επαρκούσαν, δεν λήφθηκαν υπόψιν στην μοντελοποίηση. Συνεπώς δεν εφαρμόστηκε γραμμική παλινδρόμηση με την πολυωνυμική συνάρτηση 6<sup>ου</sup> βαθμού. Τα εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής στα δείγματα των δεικτών και οι προσαρμοσμένες συναρτήσεις παλινδρόμησης που προέκυψαν από την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι τα εξής :

*Δείκτης Υδροξυλίων (hydroxyl index)*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 5,157e^{-2} - 4,382e^{-3}X + 5,665e^{-4}X^2 - 1,292e^{-5}X^3 + 1,121e^{-7}X^4 - 3,241e^{-10}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,9148$

*Δείκτης Κετόνης (ketone index)*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 5,387e^{-2} + 1,011e^{-2}X - 3,459e^{-4}X^2 + 5,054e^{-6}X^3 - 2,593e^{-8}X^4 + 4,000e^{-10}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,7965$

*Δείκτης Εστέρα (ester index)*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 3,638e^{-2} - 5,525e^{-3}X + 6,551e^{-4}X^2 - 1,562e^{-5}X^3 + 1,431e^{-7}X^4 - 4,340e^{-10}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,8292$

*Δείκτης Διπλού Δεσμού (internal index)*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 1,319e^{-1} + 2,746e^{-4}X + 1,650e^{-4}X^2 - 3,561e^{-6}X^3 + 2,674e^{-8}X^4 - 6,121e^{-11}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,7195$

*Δείκτης Δεσμού Βινυλίου (vinyl index)*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,677e^{-2} + 1,830e^{-3}X + 1,128e^{-4}X^2 - 3,545e^{-6}X^3 + 3,391e^{-8}X^4 - 9,720e^{-11}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,8772$

*Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας*

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,288e^{-1} - 7,210e^{-4}X + 8,823e^{-5}X^2 - 1,971e^{-6}X^3 + 1,768e^{-8}X^4 - 5,335e^{-11}X^5$$

Προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης :  $adj.R^2 = 0,8681$

### 3.5.4. Προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης των δεικτών PP

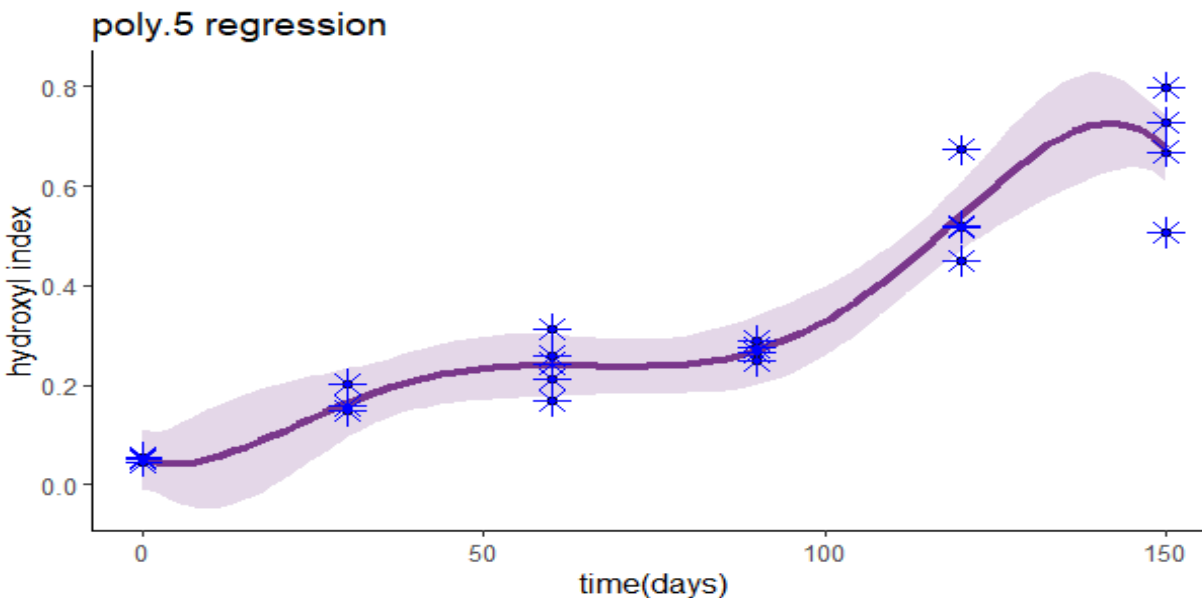
Τα προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης, οι προσαρμοσμένες συναρτήσεις καθώς και τα διαγράμματα της γραμμικής παλινδρόμησης με γραμμοσκιασμένο το διάστημα εμπιστοσύνης 95 % είναι τα εξής :

Δείκτης Υδροξυλίων (*hydroxyl index*)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 5,157e^{-2} - 4,382e^{-3}X + 5,665e^{-4}X^2 - 1,292e^{-5}X^3 + 1.121e^{-7}X^4 - 3.241e^{-10}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike:  $AIC = -136.09$



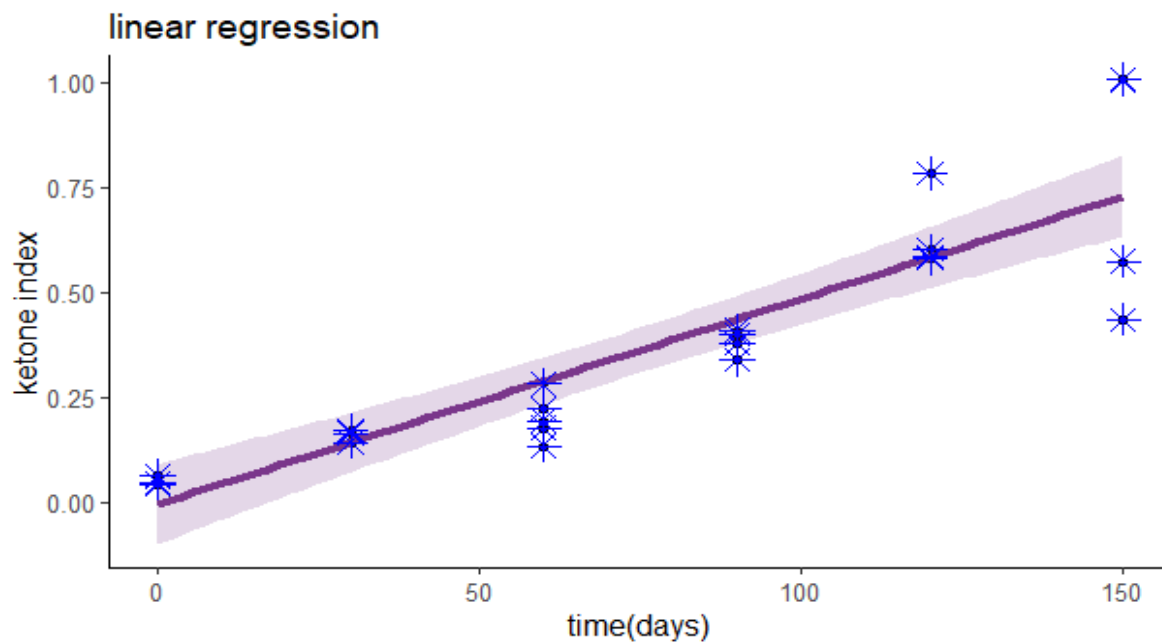
**Διάγραμμα 17: Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη υδροξυλίων PP**

Δείκτης Κετόνης (*ketone index*)

Γραμμικό μοντέλο 1<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = -0,0050074 + 0,0048990X$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike:  $AIC = -100,23$



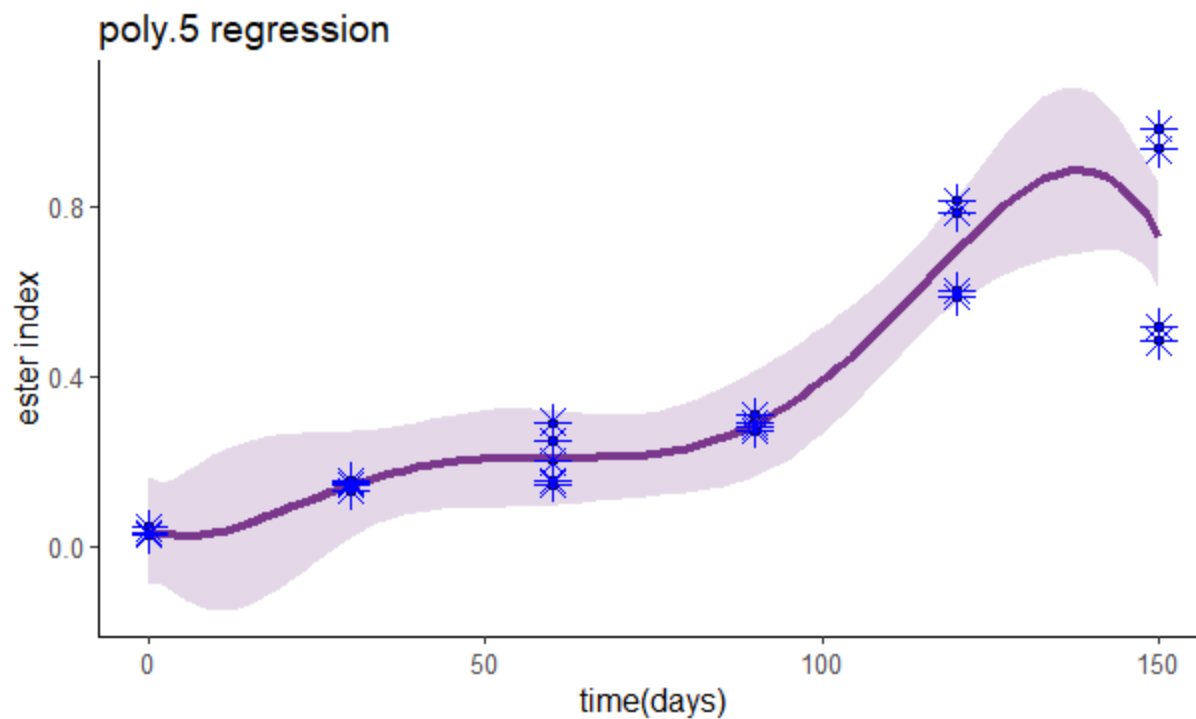
**Διάγραμμα 18 : Γραμμική παλινδρόμηση του δείκτη κετόνης PP**

Δείκτης Εστέρα (ester index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 3,638e^{-2} - 5,525e^{-3}X + 6,551e^{-4}X^2 - 1,562e^{-5}X^3 + 1,431e^{-7}X^4 - 4,340e^{-10}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = - 101,1



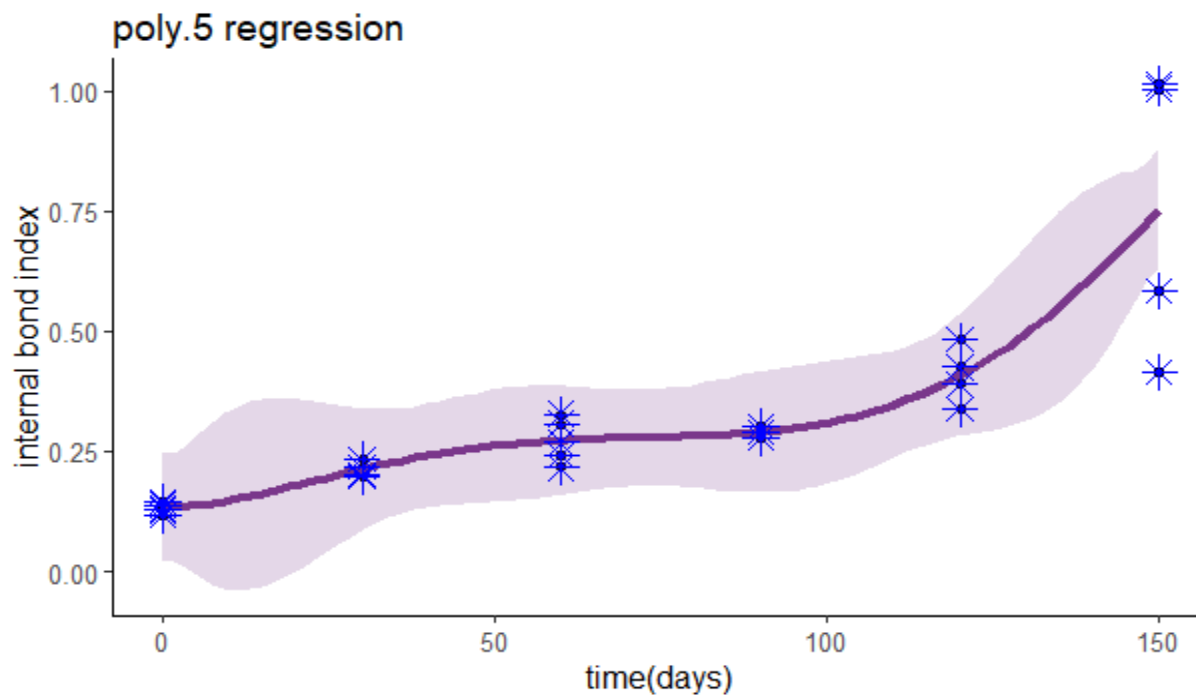
**Διάγραμμα 19 :** Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη εστέρα PP

Δείκτης Διπλού Δεσμού (*internal index*)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 1,319e^{-1} + 2,746e^{-4}X + 1,650e^{-4}X^2 - 3,561e^{-6}X^3 + 2,674e^{-8}X^4 - 6,121e^{-11}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = - 104,5



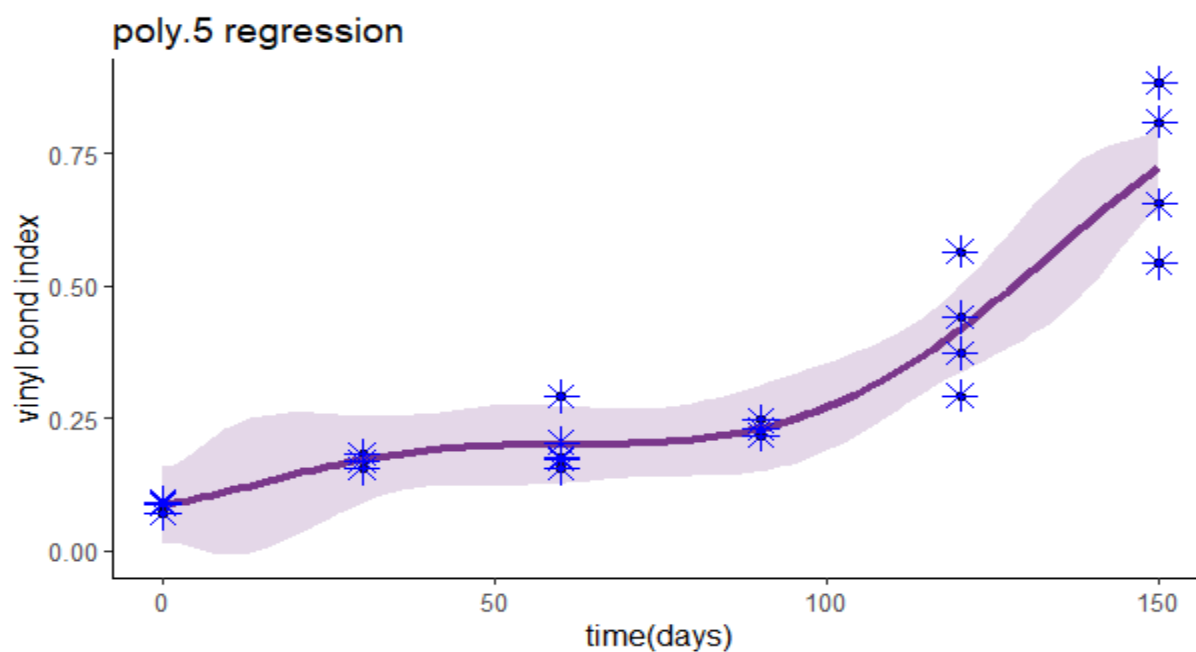
Διάγραμμα 20 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη διπλού δεσμού PP

Δείκτης Δεσμού Βινυλίου (vinyl index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,677e^{-2} + 1,830e^{-3}X + 1,128e^{-4}X^2 - 3,545e^{-6}X^3 + 3,391e^{-8}X^4 - 9,720e^{-11}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = - 127,19



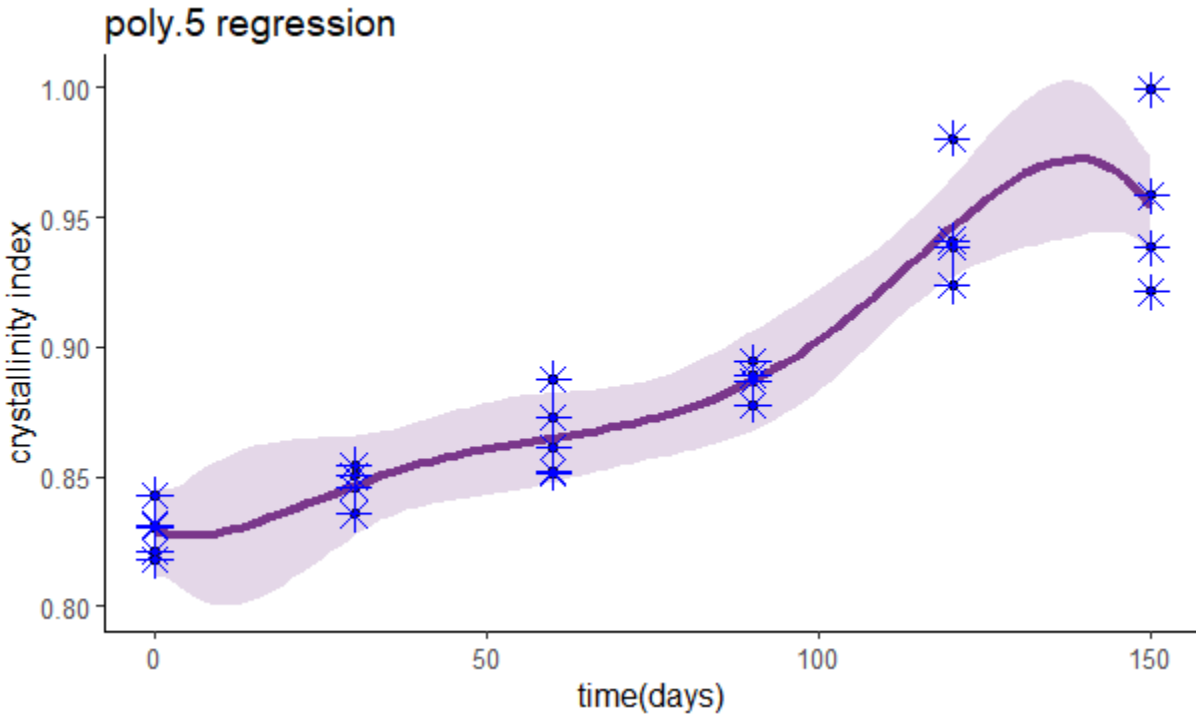
Διάγραμμα 21 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη δεσμού βινυλίου PP

Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5<sup>ου</sup> βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,288e^{-1} - 7,210e^{-4}X + 8,823e^{-5}X^2 - 1,971e^{-6}X^3 + 1,768e^{-8}X^4 - 5,335e^{-11}X^5$$

Δείκτης κριτηρίου πληροφόρησης Akaike: AIC = - 202,36



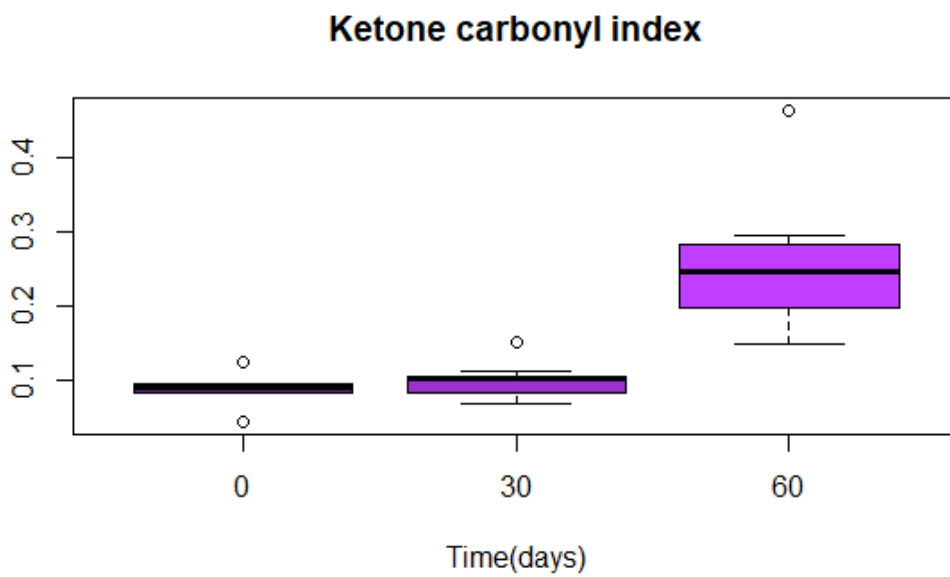
Διάγραμμα 22 : Γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού του δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP

### 3.5.5. Εύρεση κατωφλίου (Threshold) δεικτών LDPE

Με τον έλεγχο ανάλυσης διασποράς (ANOVA), διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των πληθυσμών των δεικτών των χαρακτηριστικών ομάδων πριν την ακτινοβόληση και των δεικτών μετά το πέρας των 30 ημερών ακτινοβόλησης. Όταν δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις της ANOVA εφαρμόστηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος των Kruskal-Wallis. Τα αποτελέσματα των ελέγχων παρατίθενται στο παράρτημα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης των πληθυσμών πριν και μετά το πέρας των 60 ημερών ακτινοβόλησης. Επίσης παρουσιάζονται τα διαγράμματα τύπου boxplot ώστε να γίνει οπτικά εμφανές το κατώφλι.

Δείκτης Κετόνης (ketone index)

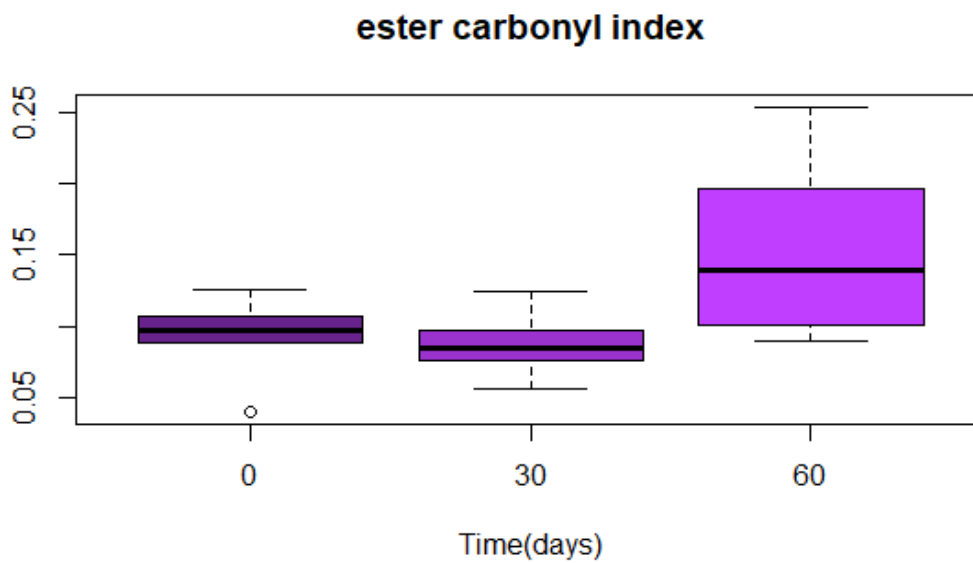
ANOVA: pvalue = 0,000216



Διάγραμμα 23 : Box plot κατωφλίου δείκτη κετόνης LDPE

Δείκτης Εστέρα (ester index)

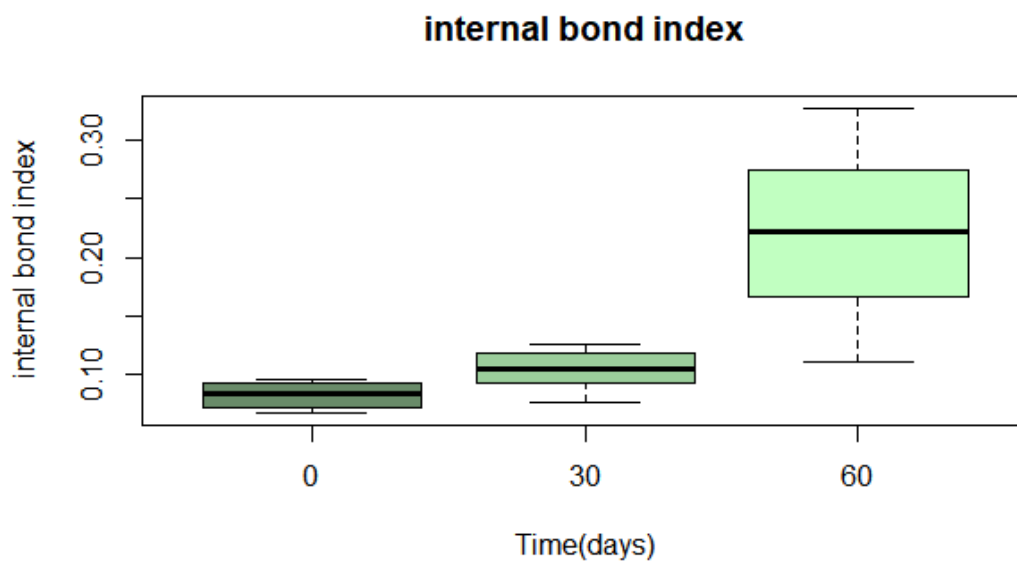
ANOVA: pvalue = 0,0259



Διάγραμμα 24 : Box plot κατωφλίου δείκτη εστέρα LDPE

Δείκτης Διπλού Δεσμού (internal index)

ANOVA: p-value = 0.0259

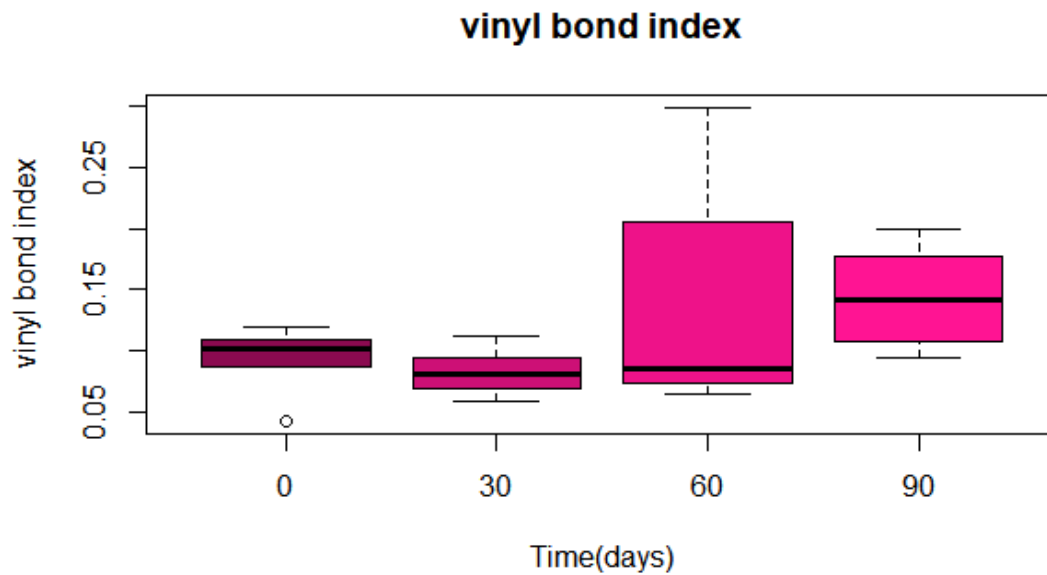


Διάγραμμα 25 : Box plot κατωφλίου δείκτη διπλού δεσμού LDPE

Δείκτης Δεσμού Βινυλίου (vinyl index)

ANOVA: p-value = 0.144

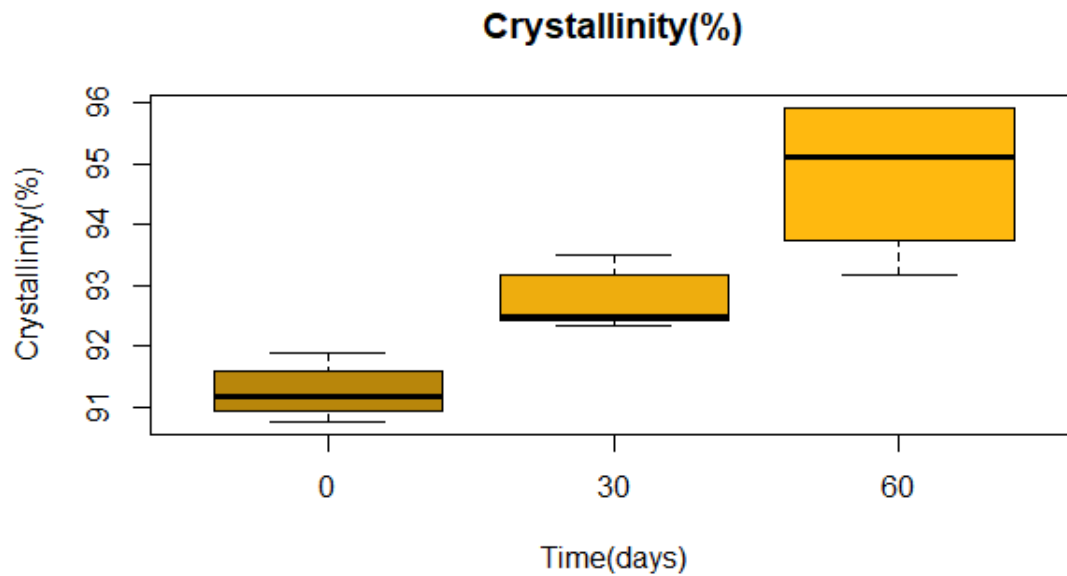
Δεν υπάρχει στατιστική διαφορά ανάμεσα στις μέσες τιμές των δύο πληθυσμών, γεγονός που είναι και οπτικά εμφανές στο παρακάτω boxplot



Διάγραμμα 26 : Box plot κατωφλίου δείκτη δεσμού βινυλίου LDPE

Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Kruskal-Wallis: pvalue = 0,008176



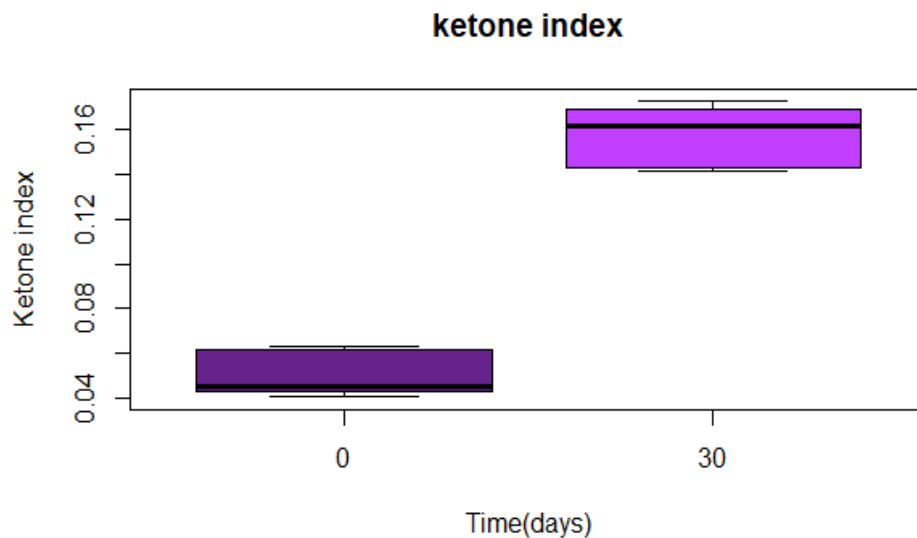
Διάγραμμα 27 : Box plot κατωφλίου δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE

### 3.5.6. Εύρεση κατωφλίου (Threshold) δεικτών PP

Για τους δείκτες των υμενίων τύπου PP διαπιστώθηκε, μέσω των ελέγχων, πως η χρονική διάρκεια των 30 ημερών ακτινοβολήσης, είναι επαρκής για την δημιουργία καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων λόγω της γήρανσης. Παρακάτω διατίθενται τα αποτελέσματα των ελέγχων μαζί με τα αντίστοιχα διαγράμματα box plot.

Δείκτης Κετόνης (ketone index)

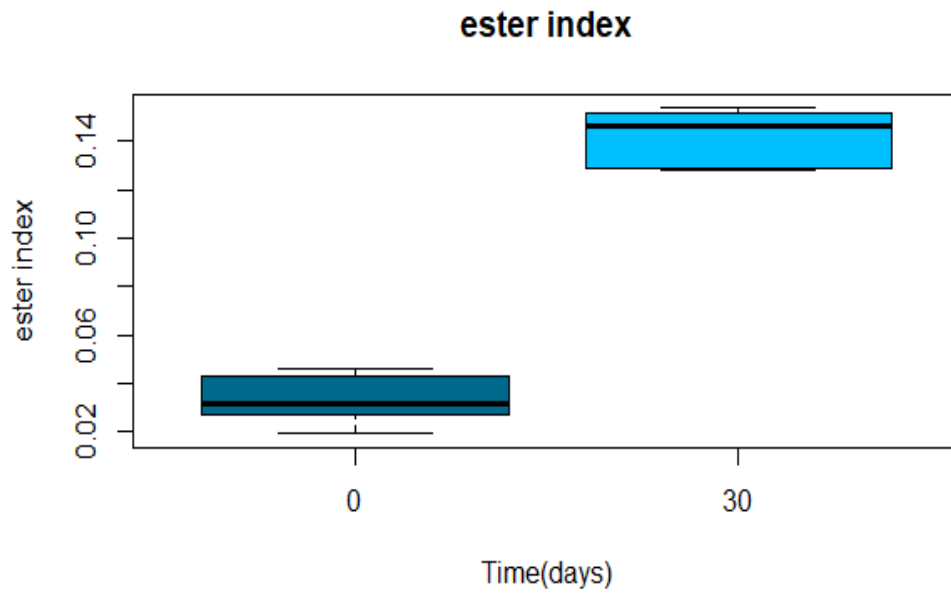
Kruskal-Wallis: p-value = 0,001946



Διάγραμμα 28 : Box plot κατωφλίου δείκτη κετόνης PP

Δείκτης Εστέρα (ester index)

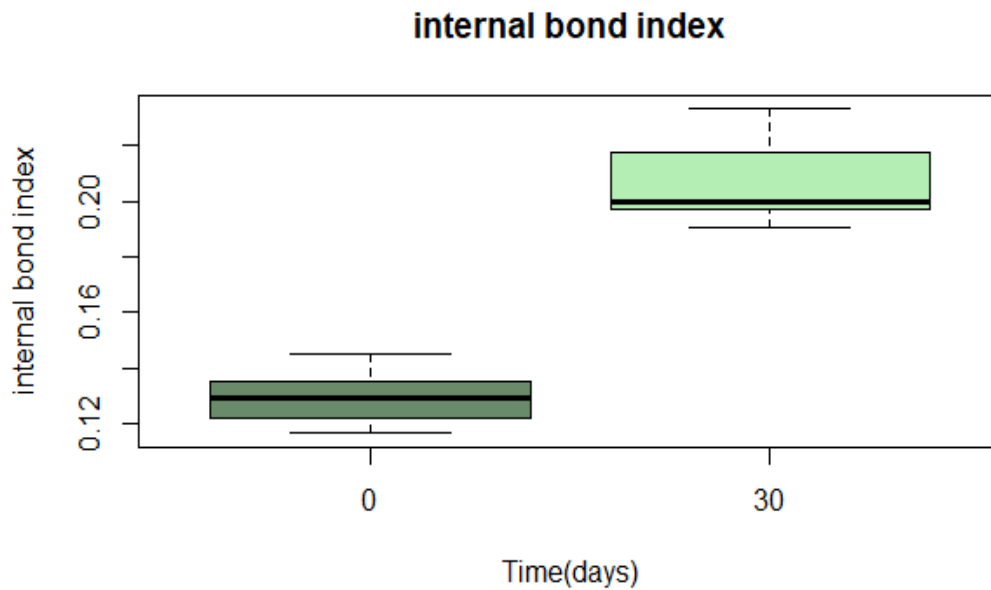
Kruskal-Wallis: p-value = 0,001946



Διάγραμμα 29 : Box plot κατωφλίου δείκτη εστέρα PP

Δείκτης Διπλού Δεσμού (internal index)

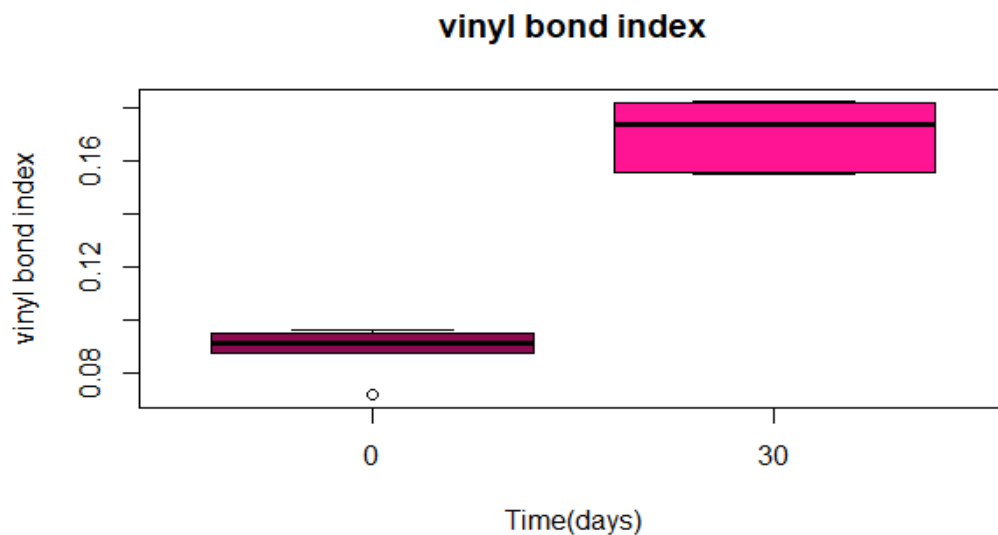
Kruskal-Wallis: p-value = 0,001463



Διάγραμμα 30 : Box plot κατωφλίου δείκτη διπλού δεσμού PP

Δείκτης Δεσμού Βινυλίου (vinyl index)

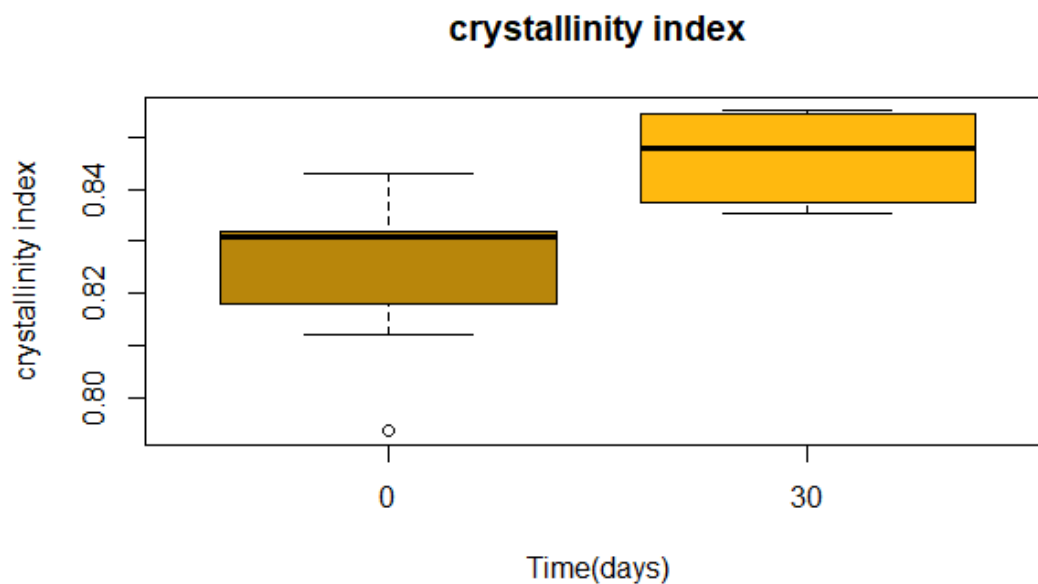
Kruskal-Wallis: p-value = 0,001946



Διάγραμμα 31 : Box plot κατωφλίου δείκτη δεσμού βινυλίου PP

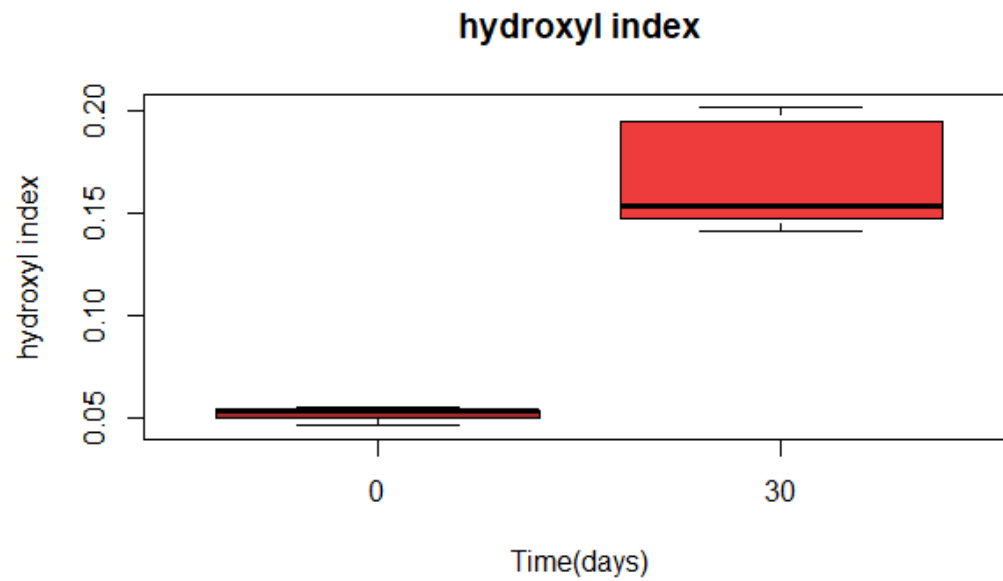
Δείκτης Ποσοστού Κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Kruskal-Wallis: p-value = 0,004678



Διάγραμμα 32 : Box plot κατωφλίου δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP

Δείκτης Υδροξυλίων (*hydroxyl index*)  
Kruskal-Wallis: p-value = 0,001463



**Διάγραμμα 33 : Box plot κατωφλίου δείκτη υδροξυλίου PP**

#### 4. Συζήτηση

##### 4.1. Σύγκριση πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου

##### 4.1.1. Θερμοκρασία και ακτινοβολία

Η θερμοκρασία στην πειραματική διάταξη της άμμου ξεκινάει από τους 22 °C μέχρι τους 46 °C όπως διακρίνεται στα διαγράμματα 2 και 3. Η αύξηση της οφείλεται στην μετάδοση θερμότητας από τους λαμπτήρες UV ακτινοβολίας και δευτερευόντως στην επικρατούσα θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος. Στην επιφάνεια των υμενίων της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης, η θερμοκρασία με την πάροδο του χρόνου συνεχώς αυξάνεται με αποτέλεσμα να ξεπεράσει την θερμοκρασία που επικρατεί στο περιβάλλοντα αέρα εντός της διάταξης. Αντιθέτως οι θερμοκρασίες που επικρατούν εντός του ενυδρείου είναι ελαφρώς μικρότερες και ξεκινούν από τους 19 °C μέχρι τους 38 °C. Ο λόγος που είναι μικρότερες οφείλεται στο γεγονός πως το ιζώδες του θαλασσινού νερού παρεμποδίζει την μεταφορά της θερμότητας. Τα υμένια του ενυδρείου δεν αναπτύσσουν τόσο μεγάλες θερμοκρασίες στην επιφάνεια τους με αποτέλεσμα ο ρυθμός γήρανσης να είναι μικρότερος (Pegram 1989). Συμπεραίνεται λοιπόν πως η παράκτια ζώνη είναι καταλληλότερο περιβάλλον για να επιτευχθεί ένας γρηγορότερος ρυθμός γήρανσης που πυροδοτείται από την UV ακτινοβολία (Andrady 2011).

Οι αλλαγές που πραγματοποιούνται στην πολυμερική αλυσίδα, και κατά επέκταση στη χημική δομή της επιφάνειας του υλικού, εξαρτώνται από την εκλαμβανομένη δόση της UV ακτινοβολίας (Anthony L. Andrady 2017). Η μέγιστη τιμή της αθροιστικής ακτινοβολίας στο αμμώδες περιβάλλον, όπως διακρίνεται και από το διάγραμμα 5, είναι περίπου 903786,6 Lux, εν αντίθεση με του ενυδρείου που είναι αρκετά μικρότερη και φθάνει μόλις τα 258543,7 Lux. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάκλαση της ακτινοβολίας, η διάχυσή της και η εκτροπή της είναι χαμηλότερες στο θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα τα εξασθενούν την ακτινοβολία που απορροφούν τα υμένια (Cai et al. 2018).

##### 4.1.2. Δημιουργία Βιοφίλμ

Η θερμοκρασία και η ακτινοβολία δεν είναι οι μοναδικοί παράγοντες που καθιστούν παράκτιο περιβάλλον ως το ιδανικότερο. Κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης που λαμβάνανε χώρα στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου, παρατηρήθηκε η δημιουργία βιοφίλμ τόσο στα τοιχώματα όσο και στην επιφάνεια των βυθιζόμενων υμενίων, όπως διακρίνεται και στην εικόνα 45. Η θερμοκρασία, η μερική επικοινωνία με το εξωτερικό περιβάλλον, και το οξυγόνο που παρέχεται από τους τοποθετημένους ανεμιστήρες ευνοούν την ανάπτυξη βιοφίλμ. Γενικά όλα τα πολυμερή που απαντώνται στο θαλάσσιο περιβάλλον υφίστανται πάντα συσσώρευσή οργανικών ουσιών στην επιφάνεια τους (Ye and Andrady 1991). Οι μικροοργανισμοί αποικίζουν τα πλαστικά με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός αδιαπέραστου οπák στρώματος άλγης που παρεμποδίζει την επιφάνεια του υμενίου να απορροφήσει την ακτινοβολία. Συμπεραίνατε λοιπόν πως ο ρυθμός της φώτο-αποδόμησης είναι σαφώς βραδύτερος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά (Brandon, Goldstein, and Ohman 2016; Cai et al. 2018; Weinstein, Crocker, and Gray 2016; A. L. Andrady, Pegram, and Tropsha 1993).

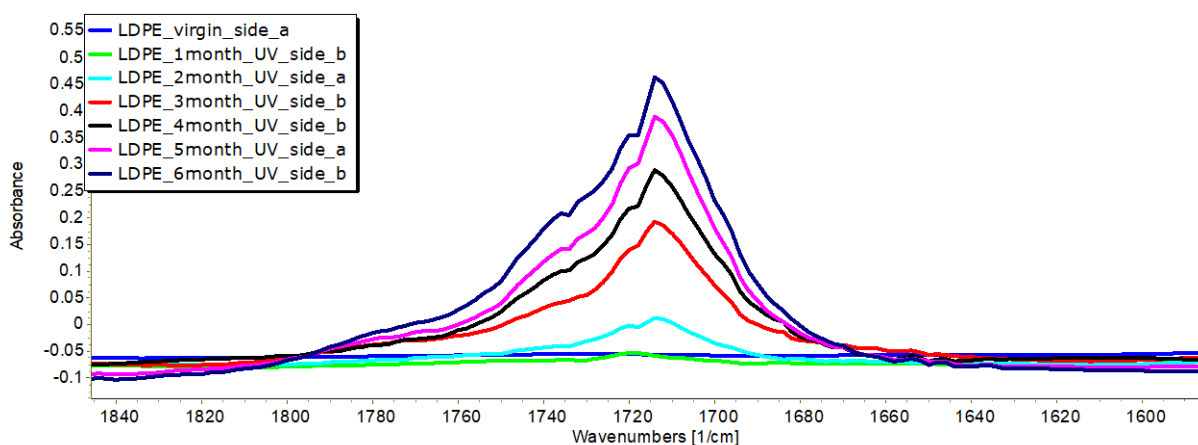
##### 4.2. Ανάλυση Φάσματος FTIR υμενίων LDPE

Οι οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον μηχανισμό της φώτο-αποδόμησης δημιουργούν καινούργιες χαρακτηρίστηκες ομάδες στην δομή της πολυμερικής αλυσίδας του LDPE. Η πρώτη χαρακτηριστική ομάδα που δημιουργείται από την διάσπαση της αλυσίδας λόγω της διέγερσης και τη συμμετοχή του οξυγόνου είναι τα υδροϋπεροξείδια. Μετέπειτα ακολουθεί η δημιουργία κετονών

και εστέρων χωρίς να είναι απαραίτητη η παύση της δημιουργίας των υδρουπεροξειδίων. Αφού δημιουργηθούν αυτές μέσω των αντιδράσεων τύπου Norish II σχηματίζονται ενώσεις διπλού δεσμού και ενώσεις βινυλίου (Gardette et al. 2013). Αυτή σειρά γίνεται αντιληπτή και από την εικόνα 16. Τα φάσματα που εξήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο FTIR, έδωσαν την δυνατότητα για να παρατηρηθεί ο βαθμός αυτών των αλλαγών στην πολυμερική αλυσίδα. Παράλληλα έγινε αντιληπτό και μέχρι ποιο στάδιο προχώρησε η γήρανση του LDPE μετά από 180 ημέρες ακτινοβολήσης στη πειραματική διάταξη της άμμου, και μετά από 90 ημέρες ακτινοβολήσης στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου.

#### 4.2.1. Φάσμα FTIR υμενίων LDPE της πειραματικής διάταξης της άμμου

Στο διάγραμμα του φάσματος που ακολουθεί παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή του εύρους του μήκους κύματος που παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αλλαγή στην απορρόφηση.

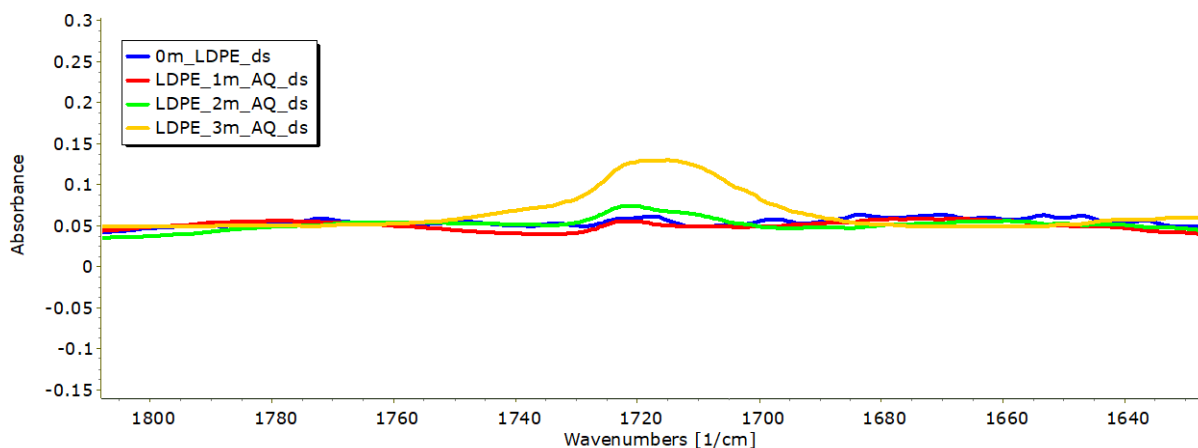


**Διάγραμμα 34 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου**

Σύμφωνα με τους κυματοαριθμούς του πίνακα 2 το παραπάνω φάσμα αντιστοιχεί στην περιοχή της χαρακτηριστική ομάδας της κετόνης και του εστέρα. Δεν παρατηρήθηκαν τόσο αξιοσημείωτη αύξηση στη απορρόφηση της ένωσης βινυλίου και ακόρεστου διπλού δεσμού. Επίσης οι κετόνες και οι εστέρες αυξάνονται κάθε 30 ημέρες ακτινοβολήσης, γεγονός που σημαίνει ότι είναι οι πρώτες χαρακτηριστικές ομάδες που παράγονται συνεχώς κατά την αβιοτική γήρανση υμενίων (Gardette et al. 2013; Cai et al. 2018; Ojeda et al. 2011; Meriam et al. 1998). Όμως η αύξηση τους τις πρώτες 60 ημέρες δεν είναι τόσο μεγάλη. Μετά τις 60 ημέρες εμφανίζουν μεγάλη αύξηση (Rajakumar et al. 2009)

#### 4.2.2. Φάσμα FTIR υμενίων LDPE της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου

Όπως συζητήθηκε και στο υποκεφάλαιο 4.1, η πειραματική διάταξη της άμμου και κατά επέκταση το παράκτιο περιβάλλον, αποτελούν ένα πιο ευνοϊκό περιβάλλον για την αβιοτική γήρανση του LDPE. Παρόλα αυτά, όπως διακρίνεται και στο διάγραμμα 35, παρατηρήθηκε αύξηση στις απορροφήσεις των κυματοαριθμών που αντιστοιχούν στις χαρακτηρίστηκες ομάδες της κετόνης και του εστέρα σε υμένια LDPE εκτεθειμένα σε προσομοιωμένο θαλάσσιο περιβάλλον. Όμως αυτή η αύξηση δεν είναι τόσο εμφανής στις 90 ημέρες ακτινοβολήσης, όπως συμβαίνει στην πειραματική διάταξη της άμμου. Παρόλα αυτά, υπάρχει αλλαγή στην χημική δομή της επιφάνειας λόγω της φώτο-αποδόμησης και στο θαλάσσιο περιβάλλον άλλα με βραδύτερους ρυθμούς, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες εύρυνες (Cai et al. 2018; Pegram 1989)



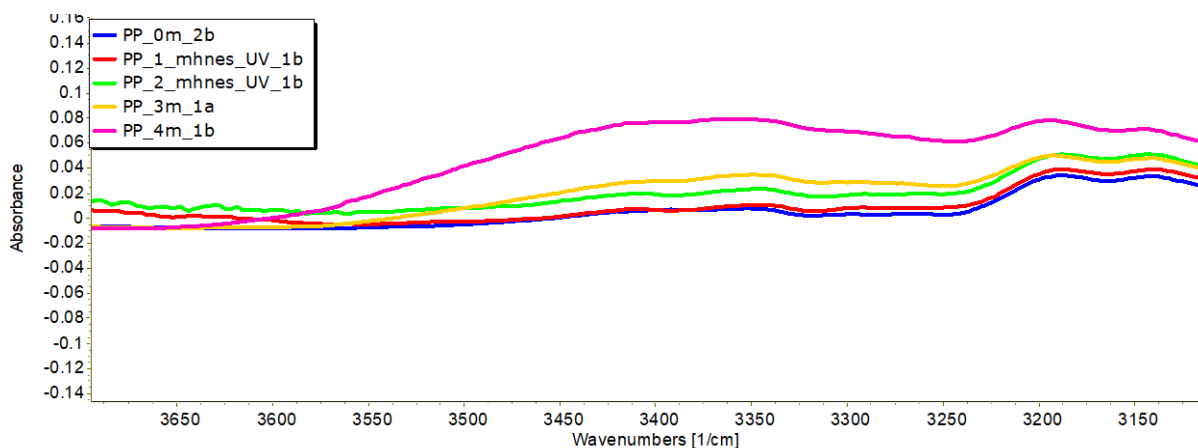
**Διάγραμμα 35 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου.**

#### 4.3. Φάσμα FTIR υμενίων PP

Τα υμένια του PP ανήκουν στην κατηγορία των ολεφίνων όπως του LDPE συνεπώς οι οξειδωτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι παρόμοιες. Δηλαδή μελετήθηκαν οι ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες συν αυτής του υδροξυλίου. Όμως λόγω του ότι το PP είναι πιο ευάλωτο στην UV ακτινοβολία, ο ρυθμός παραγωγής των υδροξυλίων είναι γρηγορότερος εφόσον ο εσωτερικός δεσμός του μεθυλίου διασπάται ευκολότερα (Ojeda et al. 2011)

##### 4.3.1. Φάσμα FTIR υμενίων PP της πειραματικής διάταξης της άμμου

Είναι εμφανές από το διάγραμμα 9 πως η μεγαλύτερη αύξηση στην απορρόφηση είναι στο εύρος των κυματοαριθμών 1780 με 1680 nm που αντιστοιχούν στην κετόνη και στον εστέρα. Γεγονός που θεωρείται αναμενόμενο εφόσον δημιουργούνται στα πρώτα στάδια της φωτο-αποδόμησης (Gardette et al. 2013) Επίσης, όπως διακρίνεται και στην μεγέθυνση του παρακάτω φάσματός του διαγράμματος 36, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απορρόφησης του κυματοαριθμού που αντιστοιχεί στο υδροξύλιο, μετά από 120 ημέρες ακτινοβολήσης. Η συγκεκριμένη χαρακτηριστική ομάδα είναι από την πρώτες που δημιουργούνται. Οι αυξήσεις στις συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες εκτός από το ότι αναμένονται θεωρητικά επιβεβαιώνονται και πειραματικά (Rajakumar et al. 2009; Cai et al. 2018; Brandon, Goldstein, and Ohman 2016).



**Διάγραμμα 36 : Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου**

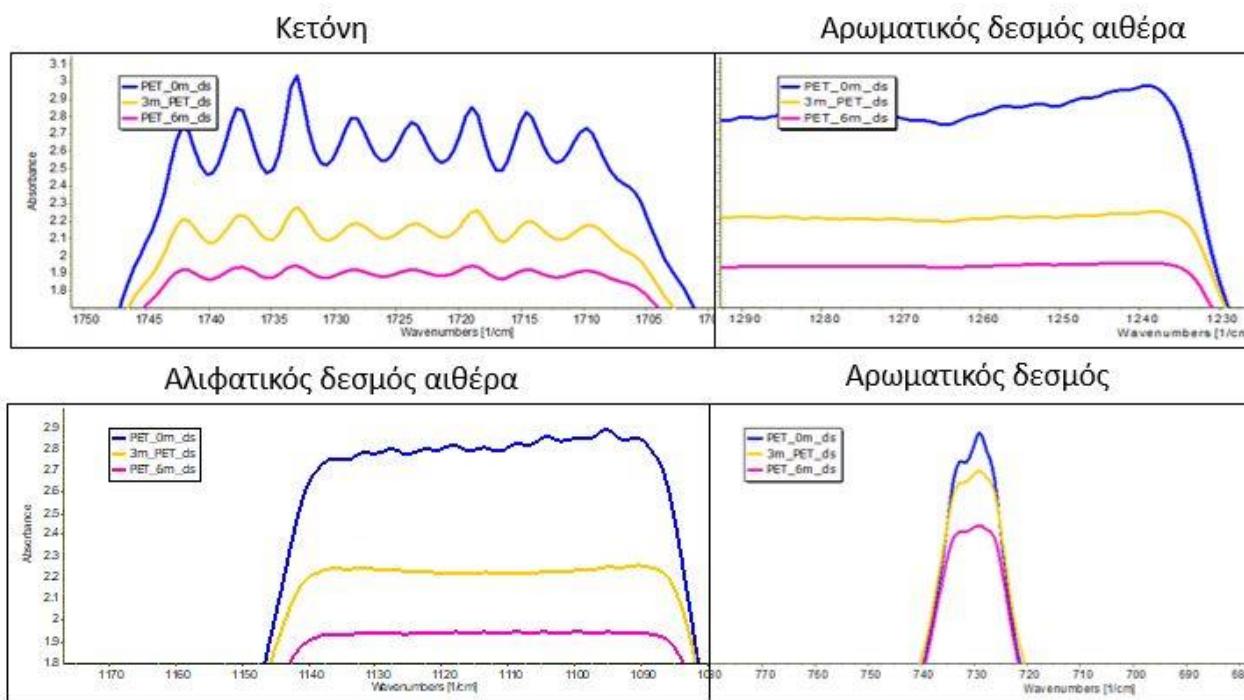
4.3.2. Φάσμα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης του ενυδρείου  
Μελετώντας τα φάσματα και των 90 ημερών ακτινοβολήσης, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στις απορροφήσεις συγκριτικά με το πρότυπο φάσμα. Παρόλα αυτά ο μηχανισμός της φώτο-αποδόμησης είναι ικανός να προξενήσει αλλαγές στην χημική δομή της επιφάνειας ακόμα και στο θαλάσσιο περιβάλλον (Ojeda et al. 2011). Όμως η φωτο-αποδόμηση διαδραματίζεται στα πρώτα 100 μm της επιφάνειας (Ter Halle et al. 2016) και η εκτιθέμενη πλευρά έχει διαφορετική χημική δομή από την μη εκτιθέμενη (Meriam et al. 1998). Για αυτούς τους λόγους εικάζεται, πως τα φάσματα προέρχονται από της μη εκτιθέμενες πλευρές.

#### 4.4. Φάσματα FTIR υμενίων PET

Ο μηχανισμός φώτο-αποδόμησης των υμενίων τύπου PET δεν ακολουθεί την ίδια πορεία των 2 προηγούμενων τύπων. Αρχικά διασπάται ο δεσμός του διμεθυλεστέρα ο οποίος οδηγεί στην μείωση της χαρακτηριστικής ομάδας της κετόνης, του αρωματικού δεσμού του αιθέρα, του αλιφατικού δεσμού αιθέρα και του αρωματικού δεσμού (Ioakeimidis et al. 2016; S. Venkatachalam et al. 2012;).

##### 4.4.1. Φάσμα FTIR υμενίων PET της πειραματικής διάταξης της άμμου

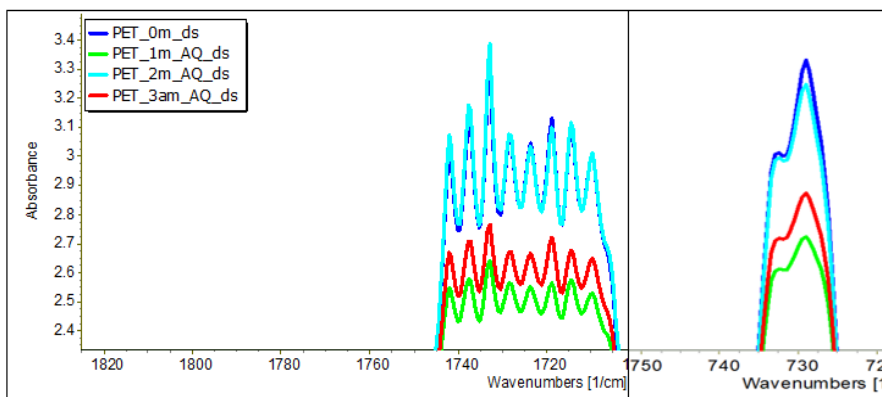
Όπως παρουσιάζεται και στις παρακάτω μεγεθύνσεις των φασμάτων οι 180 ημέρες ακτινοβολήσης ήταν επαρκές διάστημα ώστε να παρατηρηθούν μειώσεις στην απορρόφηση των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών ομάδων. Οι μεγεθύνσεις στους συγκεκριμένους κυματοαριθμούς πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τον πίνακα 3. Αυτές οι παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία με μετρήσεις FTIR που διεξάχθηκαν σε μπουκάλια PET που συλλέχθηκαν από παράκτιο περιβάλλον (Ioakeimidis et al. 2016). Άρα η πειραματική διάταξη που σχεδιάστηκε με στόχο να προσομοιάσει όσο το δυνατόν καλύτερα τις πραγματικές παράκτιες συνθήκες, θεωρείται επιτυχής.



**Διάγραμμα 37 :** Μεγεθύνσεις φασμάτων FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου

4.4.2. Φάσμα FTIR υμενίων PET της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου

Μέσω της παρατήρησης του φάσματος του διαγράμματος 13, παρατηρήθηκε μείωση της απορρόφησης των κυματοαριθμών που αντιστοιχούν μόνο στην χαρακτηριστική ομάδα του αρωματικού δεσμού και του αλιφατικού δεσμού του αιθέρα. Ενώ στην πειραματική διάταξη της άμμου παρατηρήθηκε μείωση και στις χαρακτηριστικές ομάδες της κετόνης και του αρωματικού δεσμού. Στο παρακάτω διάγραμμα εικονίζονται σε μεγέθυνση οι κυματοαριθμοί που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ομάδες που μειώνονται. Επομένως επιβεβαιώνεται άλλη μια φορά πειραματικά πως, ο βαθμός φώτο-αποδόμησης στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι βραδύτερος.



**Διάγραμμα 38 :** Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου για τον αρωματικό δεσμό και την κετόνη

#### 4.5. Μοντελοποίηση των δεικτών του LDPE και του PP

Τα φάσματα που εξήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο FTIR είναι απλά μια απεικόνιση του βαθμού γήρανση όχι όμως με μεγάλη ακρίβεια. Πραγματοποιείται μεν σύγκριση ανάμεσα σε φάσματα του ίδιου υλικού ώστε να σχηματιστεί κάποιο συμπέρασμα για τις αλλαγές στην χημική δομή της επιφάνειας. Όμως το σημαντικότερο που πρέπει να προσδιοριστεί είναι η τάση με την οποία αλλάζει η κάθε χαρακτηριστική ομάδα αλλάζει και αυτό δε μπορεί να προσδιοριστεί μέσω παρατήρησης των φασμάτων. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση των δεικτών, που όχι μόνο προσδιοριστικές η τάση άλλα προτάθηκαν και μοντέλα πρόβλεψης για κάθε δείκτη.

##### 4.5.1. Μοντελοποίηση των δεικτών του LDPE

Η αλλαγή των δεικτών συναρτήσει του χρόνου αναμενόταν να είναι γραμμικής φύσεως (A. L. Andraday et al. 1993) Η εξεταζόμενη χρονοσειρά έχει 7 κόμβους που αντιστοιχούν στις 7 διαφορετικές χρονικές στιγμές που μετρήθηκαν οι δείκτες. Έστω ότι ο αριθμός των κόμβων καλείται  $n$ , τα εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής και των τριών εξεταζόμενων δεικτών, της κετόνης, του εστέρα και της κρυσταλλικότητας, είναι της μορφής πολυωνύμου 6<sup>ου</sup> βαθμού. Αυτό συμβαίνει διότι, μέσω της εφαρμογής της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων ο βαθμός της γραμμικής συνάρτησης που θα προσαρμόζεται καλύτερα στα δεδομένα είναι πάντα  $n - 1$ . Επίσης η κλήση των προτεινόμενων μοντέλων πρόβλεψης της κετόνης και του εστέρα είναι θετική που υποδηλώνει την αυξητική τους τάση με το πέρασμα του χρόνου ακτινοβολήσης, με την προϋπόθεση ότι θα ακολουθήσουν την προτεινόμενη τάση. Εξάλλου όσον αφορά την αυξητική τάση στον δείκτη της κετόνης, είναι γνωστόν πως η παραγωγή των κετονών μπορεί να πραγματοποιηθεί ανεξάρτητα χωρίς την συμμετοχή των υδροϋπεροξειδίων (Costa, Carpentieri, and Bracco 2008).

Επίσης μέσω της μοντελοποίησης συμπεραίνεται και η τάση που έχει το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Γενικά μια άλλη αλλαγή που υφίσταται το LDPE μέσω του μηχανισμού της φώτο-αποδόμησης είναι η αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς διότι το οξυγόνο που συμμετέχει στις αντιδράσεις, κυκλοφορεί καλύτερα σε αυτές τις περιοχές έναντι των κρυσταλλικών περιοχών. Όμως οι οξειδωτικές αντιδράσεις οδηγούν στην διάσπαση των αλυσίδων (chain scission) που όταν προσανατολιστούν παράλληλα μεταξύ τους, μετατρέπουν τις άμορφες περιοχές σε ημικρυσταλλικές. Κατά συνέπεια το συνολικό ποσοστό κρυσταλλικότητας όλης της επιφάνειας αυξάνεται (Anthony L. Andraday 2017) και μετά το πέρας του ενός έτους ακτινοβολήσης (Ojeda et al. 2011). Η μοντελοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος έδειξε πως οι 180 ημέρες ακτινοβολήσης ήταν αρκετές ώστε να αυξήσουν την κρυσταλλικότητα η οποία αύξηση ήταν της μορφής 6<sup>ου</sup> βαθμού πολυωνύμου. Επίσης το προτεινόμενο γραμμικό εκθετικό μοντέλο πρόβλεψης έδειξε πως η κρυσταλλικότητα έχει την τάση να αυξάνεται.

##### 4.5.2. Μοντελοποίηση των δεικτών του PP

Όπως και στο LDPE όλα τα εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής είναι μορφής πολυωνύμου 5<sup>ου</sup> βαθμού, κάτι που εξηγείται από το γεγονός ότι η χρονοσειρά περιείχε 6 διαφορετικά χρονικά σημεία (κόμβοι). Όλοι οι εξεταζόμενοι δείκτες παρουσίασαν γραμμική συσχέτιση για τις 150 ημέρες ακτινοβολήσης πάρα τους ισχυρισμούς ότι δεν εμφανίζεται γραμμική συσχέτιση (Brandon, Goldstein, and Ohman 2016). Οι εκτιμώμενες προσαρμοσμένες συναρτήσεις για τις 150 ημέρες, ταυτίζονται με τα προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης εκτός από του δείκτη της κετόνης. Η κλίση των μοντέλων του δείκτη υδροξυλίων, εστέρα, δεσμού βινυλίου και εσωτερικού διπλού δεσμού, είναι αρνητική που σημαίνει πως έχουν την τάση να μειώνονται όσο συνεχίζει η ακτινοβολήση. Τα υδροξύλια είναι η πρώτη χαρακτηριστική ομάδα που θα

σηματιστεί η οποία περιλαμβάνει τα υδροϋπεροξειδία Με την σειρά τους θα καταναλωθούν για να παραχθούν κετόνες. Συνεπώς είναι λογικό να έχουν την τάση να μειώνονται. Οι κετόνες μέσω την αντίδρασης της μορφής Norrish I θα καταναλωθούν με την σειρά τους για να παράξουν κατά το ήμισυ εστέρες και μέσω της αντίδρασης Norrish II παράγονται ενώσεις βινυλίου. Αντιθέτως το προτεινόμενο μοντέλο πρόβλεψης έδειξε ότι οι κετόνες έχουν την τάση να αυξάνονται κατά την ακτινοβολήση. Γεγονός που ίσως να οφείλεται στο ότι οι κετόνες μπορούν να παραχθούν και ανεξάρτητα χωρίς να είναι απαραίτητο να καταναλωθούν υδροϋπεροξειδία (Costa et al. 2008; Gardette et al. 2013).

Η μειωτική τάση μελλοντικά στους εστέρες συνδέεται καλύτερα με την κατανάλωση των υδροϋπεροξειδίων. Διότι η παραγωγή τους συνδέεται κατά τον ήμισυ από την κατανάλωση κετονών, και κατά την κατανάλωσή των αλδεϋδών (Lv et al. 2015; Gardette et al. 2013). Άρα η συνεχής αύξηση των κετονών δεν συνεπάγεται με την συνεχής αύξηση των εστέρων.

Πειραματικά αποτελέσματα της αβιοτικής φυσικής γήρανσης υμενίων PP, έδειξαν πως οι ενώσεις βινυλίου αρχικά αυξανόντουσαν και έπειτα μειώνονταν. Η αύξηση οφείλεται στην αντίδραση της μορφής Norrish II και η μείωση είτε στον σχηματισμό σταυροδεσμών (cross-linking) είτε μειώνονται λόγω της έναρξης της θέρμο-αποδόμησης (Rajakumar et al. 2009; Lv et al. 2015). Συνεπώς η αρνητική κλίση του μοντέλου πρόβλεψης που φανερώνει μειωτική τάση έρχεται σε συμφωνία τα παραπάνω πειραματικά συμπεράσματα.

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας αυξάνεται στα αρχικά στάδια της γήρανσης όπως είναι οι 150 ημέρες ακτινοβολήσης (Anthony L. Andradý 2017; Lv et al. 2015). Κάτι που επιβεβαιώνεται και από την εκτιμώμενη προσαρμοσμένη συνάρτηση. Όμως για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα αρχίζει να μειώνεται αφού έχει πιάσει ένα πλατό αύξησής. Ένας από τους λόγους που συμβαίνει είναι ότι εκτός από τις διασπάσεις των αλυσίδων (chain-scission) που την αυξάνουν, πραγματοποιούνται και σταυροδεσμοί (cross-linking) των αλυσίδων που την μειώνουν. Σε αντίθεση, η κρυσταλλικότητα του LDPE έχει αποδειχθεί πως αυξάνεται σε πειράματα μεγάλης χρονικής διάρκειας, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την θετική κλίση του προτεινόμενου μοντέλου πρόβλεψης (Ojeda et al. 2011; Lv et al. 2015; Brandon et al. 2016).

#### 4.5.3. Σύγκριση κατωφλίου (threshold) LDPE και PP

Το PP είναι πιο ευαίσθητο στην UV ακτινοβολία διότι η διάσπαση της αλυσίδας του πραγματοποιείται ευκολότερα σε σχέση με την διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας του LDPE, λόγω του μεθυλίου που αποτελεί τον τριτογενή άνθρακα (Gewert et al. 2015). Γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά ανεξάρτητα από το μέγεθος του (Brandon et al. 2016; Cai et al. 2018; Anthony L. Andradý 2011). Από την εύρεση του κατωφλίου που πραγματοποιήθηκε μέσω των στατιστικών ελέγχων, διαπιστώθηκε πως οι προαναφερθείσες χαρακτηριστικές ομάδες σχηματίζονται κατά 30 ημέρες νωρίτερα στα υμένια του PP. Και κατά επέκταση ο μηχανισμός της αβιοτικής γήρανσης ξεκινάει κατά 30 ημέρες νωρίτερα. Να σημειωθεί πως οι ενώσεις βινυλίου στην επιφάνεια του LDPE, δεν έχουν ακόμα αρχίσει να αυξάνονται στατιστικά σημαντικά ύστερα από 60 ημέρες ακτινοβολήσης, συγκριτικά με τις υπόλοιπες χαρακτηριστικές ομάδες. Γεγονός που μπορεί να ερμηνευτεί πως η αντίδραση που υπερισχύει είναι αυτής του τύπου Norrish I, ενώ η αντίδραση Norrish II μέσω της οποίας παράγονται οι ενώσεις βινυλίου δεν είχε ξεκινήσει ακόμα.

#### 4.6. Θρυμματισμός υμενίων PP

Μετά το πέρας των 120 ημερών ακτινοβολήσης, τα υμένια του PP σχημάτισαν εύθραυστους κυλίνδρους όπως παρουσιάζεται την εικόνα 44 που θρυμματιζόντουσαν πολύ εύκολα. Επίσης μερικά υμένια είχαν

ήδη θρυμματίζεται εντός την πειραματικής διάταξης της άμμου. Το PP χαρακτηρίζεται ως ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που η επιφάνεια του απαρτίζεται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Όπως έχει αναφερθεί, οι οξειδωτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κυρίως στις άμορφες περιοχές και λόγω των διασπασμένων αλυσίδων (chain-scission) που σχηματίζονται και προσανατολίζονται παράλληλα αυξάνεται το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Επακολούθως αυτό το γεγονός προκαλεί ρωγμές στην επιφάνεια του πολυμερούς. Όσο πιο πολλές άμορφες περιοχές κρυσταλλώνονται τόσο αυξάνονται οι ρωγμές οι οποίες εξασθενούν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. (Celina and George 1993). Άρα καθώς η κρυσταλλικότητα αυξάνεται, αυξάνεται και η ροπή του υμενίου στον θρυμματισμό (Brandon et al. 2016), όπως παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα της μοντελοποίησης. Η εξασθένηση των μηχανικών ιδιοτήτων και κυρίως η μείωση στην αντοχή εφελκυσμού οδηγεί στον θρυμματισμό και στην δημιουργία μικροπλαστικών (Kalogerakis et al. 2017; Rajakumar et al. 2009). Σε παραλληλισμό με τον πραγματικό παράκτιο περιβάλλον, ο θρυμματισμός των ήδη γηρασμένων πολυμερών επιτυγχάνεται και από το μηχανικό στρές που δέχονται από την κίνηση των ανέμων και των κυμάτων (Corcoran et al. 2009)

#### 4.7. Ταχύτητα Καθίζησης

Ο σκοπός του προσδιορισμού της ταχύτητας καθίζησης είναι να παρατηρηθούν πιθανές αλλαγές στην πυκνότητα των υμενίων λόγω της αβιοτικής γήρανσής. Η πυκνότητα των γηρασμένων υμενίων αυξάνεται για 2 διαφορετικούς λόγους. Ο πρώτος και ο πιο πιθανός οφείλεται εξακριβωμένα στο βιοφίλμ που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των πολυμερών, που μπορούν να οδηγήσουν ένα πλωτό πολυμερές στην καθίζηση (Morét-ferguson et al. 2010; Pegram 1989). Ο δεύτερός λόγος που δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως, είναι λόγω του οξυγόνου που μέσω των οξειδωτικών αντιδράσεων συμμετέχει στις νεοσχηματισμένες χαρακτηρίσεις ομάδες (Corcoran et al. 2009; A L Andraday et al. 1998). Η συγκεκριμένη μέτρηση αποσκοπεί στην διερεύνηση του δευτέρου λόγου, για αυτόν τον λόγο άλλωστε τα υμένια της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου καθαρίστηκαν καταλλήλως από το βιοφίλμ. Παρατηρώντας τα διαγράμματα 6 και 7, συμπεραίνεται πως δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο ούτε κάποια γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ταχύτητας και του χρόνου ακτινοβολήσης. Όταν ένα στερεό με πυκνότητα μεγαλύτερη από το θαλασσινό νερό, τοποθετηθεί σε μια στήλη θαλασσινού νερού, εκτελεί επιταχυνόμενη κίνηση μέχρι να φτάσει στην τερματική ή οριακή του ταχύτητα. Στο στερεό ασκούνται 3 δυνάμεις που καθορίζουν την κατακόρυφη κίνηση του. Η άνωση, ή βαρύτητα και η οπισθέλκουσα δύναμη που εξαρτάται από το μέγεθός, το σχήμα και την πυκνότητα (Chubarenko et al. 2016). Όμως αυτό ισχύει μόνο όταν το δοχείο που περιέχει το θαλασσινό νερό έχει άπειρες διαστάσεις. Στην πράξη οι διαστάσεις του σωλήνα είναι προφανώς πεπερασμένες για αυτόν τον λόγο η κίνηση επηρεάζεται και από την τριβή πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα (wall effect). Επίσης όταν πραγματοποιούνταν η μέτρηση παρατηρήθηκε πως το υμένιο δεν εκτελεί ευθύγραμμη κίνηση στον κατακόρυφο άξονα. Καθώς η πυκνότητα του υμενίου ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή του θαλασσινού νερού, δύναμη της βαρύτητας δεν υπερίσχυε τόσο ώστε να διευκολύνει την καθίζηση του υμενίου. Επίσης λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας του σε σχέση με το βάρος του, η επιφανειακή τάση είναι μεγαλύτερη από αυτή που θα ήταν εάν ήταν σφαιρικό το στερεό. Με αποτέλεσμα η αυξημένη επιφανειακή τάση να παρεμποδίζει την κίνηση του. Για αυτόν τον λόγο κατά την πραγματοποίηση της μέτρησης το υμένιο βυθιζόταν κατά 5 cm στον ογκομετρικό κύλινδρο ώστε να υπερπηδήσει την επιφανειακή τάση που θα σχηματιζόταν στην επιφάνεια του θαλασσινού και να μπορέσει να βυθιστεί. Όλες οι μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, εφαρμόστηκαν σε μικροπλαστικά που θεωρούνταν πως έχουν σφαιρικό σχήμα (Kowalski, Reichardt, and Waniek 2016) όπου μπορούσε να γίνει εφαρμογή του νόμου του Stokes για την εύρεση της ταχύτητας ο οποίος είναι κυρίως για σφαιρικά σωματίδια.

#### 4.8. Προσδιορισμός του Βάρους

Από τον πίνακα του παραρτήματος που περιέχει το βάρος των υμενίων ανά 30 ημέρες ακτινοβολήσης, και τον 2 πειραματικών διατάξεων, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή του βάρους των υμενίων λόγω της αβιοτικής γήρανσης. Άλλωστε η συγκεκριμένη μέτρηση είναι καταλληλότερη για τον μηχανισμό της βιοαποδόμησης που έχει παρατηρηθεί μείωση του βάρους του πολυμερούς (Syranidou et al. 2017; Sudhakar et al. 2008)

## 5. Συμπεράσματα

Ένα μεγάλο κλάσμα των πλαστικών απορριμμάτων καταλήγουν σε θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον, με ρυθμό που αυξάνεται δραματικά. Τα εκτεθειμένα απορρίμματα υπόκεινται στο μηχανισμό της φυσικής γήρανσης κυρίως της φώτο-αποδόμησης. Η ηλιακή UV ακτινοβολία και το οξυγόνο, πυροδοτούν την έναρξη μια σειράς αλυσιδωτών αντιδράσεων που αλλάζουν την χημική δομή της επιφάνειας των υλικών. Παρόλα αυτά, η διαφορετική στερεοχημεία της μακρομοριακής αλυσίδας κάθε πολυμερούς, είναι υπεύθυνη για τη διαφορετική αντίδραση που θα έχουν στην UV ακτινοβολία. Επίσης οι συνθήκες που διέπουν το θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον είναι διαφορετικές με αποτέλεσμα ο ρυθμός γήρανσης να μην είναι ο ίδιος για κάθε πολυμερές. Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση της γήρανσης των πολυμερών σε αυτές τις 2 διαφορετικές καταστάσεις, που πραγματοποιήθηκε μέσω της κατασκευής 2 διαφορετικών πειραματικών διατάξεων που τις προσομοιάζουν. Η σύγκριση της χημικής επιφάνειας των πολυμερών LDPE και PP, έγινε μέσω της σύγκρισης των νεοσχηματισμένων χαρακτηρισμών ομάδων. Για να βγει ένα πιο ξεκάθαρο συμπέρασμα έπρεπε να γίνει η μοντελοποίηση των δεικτών των χαρακτηριστικών ομάδων, ώστε να μαθηματικοποιηθεί η σχέση που έχουν με τον χρόνο ακτινοβολήσης. Η μοντελοποίηση έδωσε την δυνατότητα να βρεθούν τα εκτιμώμενα μοντέλα προσαρμογής και τα προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης κάθε δείκτη ξεχωριστά. Αυτά τα αποτελέσματα καθώς και η εύρεση του χρονικού σημείου που αρχίζει ο μηχανισμός της γήρανσης κάθε υλικού, οδήγησαν στο συμπέρασμα για την διαφορετική συμπεριφορά κάθε τύπου. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και της μοντελοποίησης, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

Η μικρότερη θερμοκρασία, αθροιστική ακτινοβολία και το βιοφίλμ που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των υμενίων στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου εν τέλει είναι παράγοντες που επηρεάζουν την γήρανση λόγω της UV ακτινοβολίας. Μέσω της παρατήρησης των φασμάτων που εξήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο FTIR, συμπεραίνεται πως ο βαθμός γήρανσης των υμενίων και των τριών τύπων πολυμερούς είναι σαφώς μικρότερος στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου. Κατά επέκταση, ο ρυθμός του μηχανισμού της φυσικής αβιοτικής γήρανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι βραδύτερος εν σύγκριση με αυτόν που λαμβάνει χώρα στο παράκτιο περιβάλλον. Όμως για να μπορέσει να γίνει ξεκάθαρη η σύγκριση θα πρέπει να μοντελοποιηθούν και οι δείκτες των χαρακτηριστικών ομάδων των υμενίων του ενυδρείου.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης για την πειραματική διάταξη της άμμου συμπεραίνεται ότι παρά τις ομοιότητες του PP και του LDPE, η τάση τους ως προς την φώτο-αποδόμηση είναι διαφορετική. Αν και οι 2 τύποι ανήκουν στις ολεφίνες και οι αλυσιδωτές οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι παρόμοιες, το PP έχει μεγαλύτερη τάση ως προς την γήρανση. Συγκεκριμένα το γεγονός ότι ο τριτογενής άνθρακας της πολυμερικής αλυσίδας του PP διασπάται ευκολότερα από την επίδραση της UV ακτινοβολίας, επιταχύνει τον ρυθμό δημιουργίας καινούργιων χαρακτηριστικών ομάδων. Επακολούθως επιταχύνεται ο μηχανισμός της γήρανσης. Συγκεκριμένα η επίδραση της γήρανσης στην χημική δομή της επιφανείας του PP ξεκινάει κατά 30 ημέρες νωρίτερα από ότι του LDPE.

Στις 180 ημέρες ακτινοβολήσης του LDPE, ο δείκτης της κετόνης, του εστέρα και του ποσοστού κρυσταλλικότητας αυξήθηκε και μέσω του μοντέλου πρόβλεψης έχει την τάση να αυξηθεί και βραχυπρόθεσμα. Οι δείκτες της ένωσης βινυλίου και του εσωτερικού διπλού δεσμού δεν έχουν ακόμα καμία γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο. Επίσης μέσω της εύρεσης του κατωφλίου για τον δείκτη της ένωσης βινυλίου, διαπιστώθηκε πως οι 60 ημέρες ακτινοβολήσης δεν ήταν αρκετές ώστε να αυξήσουν

στατιστικά σημαντικά τον δείκτη συγκριτικά με όλους τους υπόλοιπους δείκτες, που οι 60 ημέρες ήταν αρκετές. Συνεπώς συμπεραίνεται πως η αντίδραση που υπερισχύει είναι αυτή του Norrish I, και η αντίδραση της μορφής Norrish II δεν έχει ξεκινήσει ακόμη ώστε να παραχθούν οι χαρακτηριστικές ομάδες της ένωσης βινυλίου.

Αντίθετα όλοι οι εξεταζόμενοι δείκτες του PP έχουν γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο. Επίσης από τα προτεινόμενα μοντέλα πρόβλεψης συμπεραίνεται, πως μόνο ο δείκτης της κετόνης έχει την τάση να αυξηθεί βραχυπρόθεσμα. Γεγονός που αποδεικνύει πως η παραγωγή του εξαρτάται από τη συνεχή προσθήκη οξυγόνων και η συμμετοχή του στον σχηματισμό του εστέρα δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να επιφέρει κάποια μείωση. Ενώ η μειωτική τάση του δείκτη του εστέρα συνδέεται καλύτερα με την μειωτική τάση του δείκτη υδροξυλίων, που μέσω των ριζών του υδροϋπεροξειδίου συμμετέχει στον σχηματισμό του εστέρα. Όσο αφορά το ποσοστό την κρυσταλλικότητας, προτείνεται πως αυξάνεται μέχρι να φτάσει ένα πλατό μετά από το οποίο αρχίζει να μειώνεται.

Καθόλη την διάρκεια της ακτινοβόλησης και των 2 πειραματικών διατάξεων, μόνο τα υμένια του PET παρουσίασαν ταχύτητα καθίζησης. Η πυκνότητα των υμενίων LDPE και PP δεν αυξήθηκε τόσο ώστε να μπορέσουν να βυθιστούν. Συνάμα η μέτρηση της ταχύτητας καθίζησης δεν ήταν ικανή να προσδιορίσει κάποια αλλαγή της πυκνότητας ούτε υπάρχει κάποια γραμμική συσχέτιση μεταξύ ταχύτητας και χρόνου ακτινοβόλησης.

#### Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Παρά τις συνεχείς έρευνες για τις αλλαγές που θα επιφέρει η έκθεση των πλαστικών απορριμμάτων στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον, η έκβαση του μηχανισμού της φυσικής αβιοτικής γήρανσης δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως. Χρειάζεται να δοθεί μεγαλύτερη βαρύτητα στις οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και να εξακριβωθεί η ακριβής τους σχέση με τους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες όπως το οξυγόνο, τη θερμοκρασία και η ένταση της UV ακτινοβολίας. Συνεπώς να μπορέσει να εκτιμηθεί πιο εύκολα η γήρανση των πλαστικών σε όποιο σημείο και εάν έχουν καταλήξει ακόμα και μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτή η σχέση θα μπορέσει να εξακριβωθεί μέσω πολλών διαφορετικών πειραματικών διατάξεων σε διαφορετικές περιβαλλοντολογικές συνθήκες. Επίσης προτείνεται να μελετηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολίας και σε άλλους τύπους πολυμερών όπως το PVC και το PUR καθώς βρίσκουν και αυτά μεγάλη εμπορική εφαρμογή. Η μελέτη πολλών διαφορετικών υλικών θα επιτρέψει τόσο τη σύγκριση μεταξύ τους όσο και την κατανόηση εις βάθος του μηχανισμού γήρανσης γενικά.

Όμως περισσότερη βαρύτητα πρέπει να δοθεί στην μοντελοποίηση της επίδρασης των περιβαλλοντολογικών συνθηκών στα πλαστικά απορρίμματα, καθώς και των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Μέσω της κατάλληλης αριθμητικής ανάλυσης θα μπορέσει να προσδιοριστεί ο ρυθμός της γήρανσης που θα υπόκεινται τα απορρίμματα μέχρι να φτάσουν στο σημείο της έναρξης της βιοαποδόμησής τους. Η βιοαποδόμηση θα οδηγήσει με την σειρά της στο τελικό στάδιο της αποδόμησης των πλαστικών απορριμμάτων.

## 6. Βιβλιογραφία

- Akaike, Hirotugu, and Statistical Mathematics. 1998. "Reprinted From," 199–200.
- Albertsson, Ann-christine, Sven Ove Andersson, and Sigbritt Karlsson. 1987. "The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene.Pdf" 18: 73–87.
- Andrady, A. L., J. E. Pegram, and Y. Tropsha. 1993. "Changes in Carbonyl Index and Average Molecular Weight on Embrittlement of Enhanced-Photodegradable Polyethylenes." *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1 (3): 171–79. <https://doi.org/10.1007/BF01458025>.
- Andrady, A L, S H Harnid, X Hu, and A Torikai. 1998. "Effects of Increased Solar Ultraviolet Radiation on Materials" 1344 (98).
- Andrady, Anthony L. 2011. "Microplastics in the Marine Environment." *Marine Pollution Bulletin* 62 (8): 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- . 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, Anthony L., and Mike A. Neal. 2009. "Applications and Societal Benefits of Plastics." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1977–84. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- Apel, Christina, Hanna Joerss, and Ralf Ebinghaus. 2018. "Environmental Occurrence and Hazard of Organic UV Stabilizers and UV Filters in the Sediment of European North and Baltic Seas." *Chemosphere* 212: 254–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.105>.
- Barnes, David K.A., Francois Galgani, Richard C. Thompson, and Morton Barlaz. 2009. "Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1985–98. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>.
- Brandon, Jennifer, Miriam Goldstein, and Mark D. Ohman. 2016. "Long-Term Aging and Degradation of Microplastic Particles: Comparing in Situ Oceanic and Experimental Weathering Patterns." *Marine Pollution Bulletin* 110 (1): 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.048>.
- Cai, Liqi, Jundong Wang, Jinping Peng, Ziqing Wu, and Xiangling Tan. 2018. "Observation of the Degradation of Three Types of Plastic Pellets Exposed to UV Irradiation in Three Different Environments." *Science of the Total Environment* 628–629: 740–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.079>.
- Caruso, Gabriella. 2015. "Microplastics in Marine Environments: Possible Interactions with the Microbial Assemblage." *Journal of Pollution Effects & Control* 03 (02). <https://doi.org/10.4172/2375-4397.1000e111>.
- Celina, M, and G A George. 1993. "A Heterogeneous Model for the Thermal Oxidation of Solid Polypropylene from Chemiluminescence Analysis" 40: 323–35.
- Chubarenko, I, A Bagaev, M Zobkov, and E Esiukova. 2016. "On Some Physical and Dynamical Properties of Microplastic Particles in Marine Environment." *MPB* 108 (1–2): 105–12. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.048>.
- Corcoran, Patricia L, Mark C Biesinger, and Meriem Grifi. 2009. "Plastics and Beaches : A Degrading Relationship." *Marine Pollution Bulletin* 58 (1): 80–84.

- <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022>.
- Costa, L., I. Carpentieri, and P. Bracco. 2008. "Post Electron-Beam Irradiation Oxidation of Orthopaedic UHMWPE." *Polymer Degradation and Stability* 93 (9): 1695–1703.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.003>.
- Cozar, A., F. Echevarria, J. I. Gonzalez-Gordillo, X. Irigoien, B. Ubeda, S. Hernandez-Leon, A. T. Palma, et al. 2014. "Plastic Debris in the Open Ocean." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (28): 10239–44. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>.
- Galgani, François, D Fleet, J van Franeker, S Katsanevakis, T Maes, J Mouat, L Oosterbaan, et al. 2010. *Marine Strategy Framework Directive: Task Group 10 Report Marine Litter. Group*.  
<https://doi.org/10.2788/86941>.
- Gardette, Mélanie, Anthony Perthue, Jean Luc Gardette, Tünde Janecska, Eniko Földes, Béla Pukánszky, and Sandrine Therias. 2013. "Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content." *Polymer Degradation and Stability* 98 (11): 2383–90. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>.
- GESAMP. 2015. "Sources, Fate and Effects of MP in the Marine Environment."
- Gewert, Berit, Merle M. Plassmann, and Matthew Macleod. 2015. "Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment." *Environmental Sciences: Processes and Impacts* 17 (9): 1513–21. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>.
- Gewert, Berit, Merle M. Plassmann, and Matthew MacLeod. 2015. "Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment." *Environmental Science: Processes & Impacts* 17 (9): 1513–21. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>.
- Good, Thomas P., Jeffrey A. June, Michael A. Etnier, and Ginny Broadhurst. 2010. "Derelict Fishing Nets in Puget Sound and the Northwest Straits: Patterns and Threats to Marine Fauna." *Marine Pollution Bulletin* 60 (1): 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.09.005>.
- Halle, Alexandra Ter, Lucie Ladirat, Xavier Gendre, Dominique Goudouneche, Claire Pusineri, Corinne Routaboul, Christophe Tenailleau, Benjamin Duployer, and Emile Perez. 2016. "Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris." *Environmental Science and Technology* 50 (11): 5668–75. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00594>.
- Ioakeimidis, C., K. N. Fotopoulou, H. K. Karapanagioti, M. Geraga, C. Zeri, E. Papathanassiou, F. Galgani, and G. Papatheodorou. 2016. "The Degradation Potential of PET Bottles in the Marine Environment: An ATR-FTIR Based Approach." *Scientific Reports* 6 (October 2015): 1–8.  
<https://doi.org/10.1038/srep23501>.
- Ivar Do Sul, Juliana A., and Monica F. Costa. 2014. "The Present and Future of Microplastic Pollution in the Marine Environment." *Environmental Pollution* 185: 352–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.036>.
- Jambeck, J. R., R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K. L. Law. 2015. "The Ocean." *Science* 347 (6223): 768–71. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.
- Joërg Oehlmann<sup>1,\*</sup>, Ulrike Schulte-Oehlmann<sup>1</sup>, Werner Kloas<sup>2</sup>, and Katrien J. W. Van Look<sup>5</sup> and Charles R. Tyler<sup>4</sup> Oana Jagnytsh<sup>2</sup>, Ilka Lutz<sup>2</sup>, Kresten O. Kusk<sup>3</sup>, Leah Wollenberger<sup>3,†</sup>, Eduarda M. Santos<sup>4</sup>, Gregory C. Paull<sup>4</sup>. 2009. "A Critical Analysis of the Biological Impacts of Plasticizers on

- Wildlife." *Pharma Times* 45 (8): 25–27. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0242>.
- Kalogerakis, Nicolas, Katerina Karkanorachaki, G Calypso Kalogerakis, Elisavet I Triantafyllidi, Alexandros D Gotsis, Panagiotis Partsinevelos, and Fabio Fava. 2017. "Microplastics Generation : Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms" 4 (March): 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00084>.
- Kowalski, Nicole, Aurelia M. Reichardt, and Joanna J. Waniek. 2016. "Sinking Rates of Microplastics and Potential Implications of Their Alteration by Physical, Biological, and Chemical Factors." *Marine Pollution Bulletin* 109 (1): 310–19. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.064>.
- Lanyi, Franz J., Nicolai Wenzke, Joachim Kaschta, and Dirk W. Schubert. 2018. "A Method to Reveal Bulk and Surface Crystallinity of Polypropylene by FTIR Spectroscopy - Suitable for Fibers and Nonwovens." *Polymer Testing* 71 (March): 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.018>.
- Lebreton, L. C.M., S. D. Greer, and J. C. Borrero. 2012. "Numerical Modelling of Floating Debris in the World's Oceans." *Marine Pollution Bulletin* 64 (3): 653–61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027>.
- Li, W. C., H. F. Tse, and L. Fok. 2016. "Plastic Waste in the Marine Environment: A Review of Sources, Occurrence and Effects." *Science of the Total Environment* 566–567: 333–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.
- Lv, Yadong, Yajiang Huang, Junlong Yang, Miqiu Kong, Heng Yang, Jincan Zhao, and Guangxian Li. 2015. "Outdoor and Accelerated Laboratory Weathering of Polypropylene : A Comparison and Correlation Study." *Polymer Degradation and Stability* 112: 145–59. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2014.12.023>.
- Mantia, F. P. La, and J. L. Gardette. 2002. "Improvement of the Mechanical Properties of Photo-Oxidized Films after Recycling." *Polymer Degradation and Stability* 75 (1): 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00199-9).
- Meriam Imane Babaghayou a, Abdel-Hamid I. Mourad b, and Mohamed Sebaa a \*, 1, Vicente Lorenzo c, María Ulagares de la Orden c, Joaquín Martínez Urreaga c, Salem Fouad Chabira a. 1998. "Photodegradation Characterization and Heterogeneity Evaluation of the Exposed and Unexposed Faces of Stabilized and Unstabilized LDPE Films." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 57 (5): 2728–31. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.065>.
- Moore, Charles James. 2008. "Synthetic Polymers in the Marine Environment: A Rapidly Increasing, Long-Term Threat." *Environmental Research* 108 (2): 131–39. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>.
- Morét-ferguson, Skye, Kara Lavender, Giora Proskurowski, Ellen K Murphy, Emily E Peacock, and Christopher M Reddy. 2010. "The Size , Mass , and Composition of Plastic Debris in the Western North Atlantic Ocean" 60: 1873–78. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>.
- Murray R. Gregory. 2009. "Environmental Implications of Plastic Debris in Marine Settings—entanglement, Ingestion, Smothering, Hangers-on, Hitch-Hiking and Alien Invasions." *Zootaxa*, no. 2283: 1–15. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0265>.
- Nerland, Inger Lise, Claudia Halsband, Ian Allan, and Kevin V Thomas. 2014. *Main Office NIVA Region South NIVA Region East NIVA Region West*.

- <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M319/M319.pdf>.
- Newman, Stephanie, Emma Watkins, Andrew Farmer, Patrick ten Brink, and Jean-Pierre Schweitzer. 2015. "The Economics of Marine Litter." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 367–94. Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_14).
- Ojeda, Telmo, Ana Freitas, Kátia Birck, Emilene Dalmolin, Rodrigo Jacques, Fátima Bento, and Flávio Camargo. 2011. "Degradability of Linear Polyolefins under Natural Weathering." *Polymer Degradation and Stability* 96 (4): 703–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004>.
- Pegram, Jan E. 1989. "Outdoor Weathering of Selected Polymeric Materials under Marine Exposure Conditions" 26: 333–45.
- PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH. 2017. "Plastics – the Facts 2017." *Association of Plastics Manufacturers*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.015>.
- Rajakumar, K., V. Sarasvathy, A. Thamarai Chelvan, R. Chitra, and C. T. Vijayakumar. 2009. "Natural Weathering Studies of Polypropylene." *Journal of Polymers and the Environment* 17 (3): 191–202. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0138-7>.
- S. Venkatachalam, Shilpa G. Nayak, Jayprakash V. Labde, Prashant R. Gharal, Krishna Rao and Anil K. Kelkar. 2012. "Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)." *Intech Open* 2: 64. <https://doi.org/10.5772/32009>.
- Sciences, Health, and New Zealand. 2002. "Derraik. MPs in the Marine Env Review. 2002" 44: 842–52. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5).
- Shomura, Richard S., and Howard O. Yoshida. 1985. "Proceedngs of the Workshop on the Fate and Impact of Marine Debris." *NOAA Technical Memorandum NMFS*, no. November 1984: 574. <https://doi.org/NOAA-TM-NMFS-SWFC-54>.
- Singh, Baljit, and Nisha Sharma. 2008. "Mechanistic Implications of Plastic Degradation." *Polymer Degradation and Stability* 93 (3): 561–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>.
- Sudhakar, M, Mukesh Doble, P Sriyutha Murthy, and R Venkatesan. 2008. "Marine Microbe-Mediated Biodegradation of Low- and High-Density Polyethylenes," no. April. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.07.011>.
- Syranidou, Evdokia, Katerina Karkanorachaki, Filippo Amorotti, Eftychia Repouskou, Kevin Kroll, Boris Kolvenbach, Philippe F.X. Corvini, Fabio Fava, and Nicolas Kalogerakis. 2017. "Development of Tailored Indigenous Marine Consortia for the Degradation of Naturally Weathered Polyethylene Films." *PLoS ONE* 12 (8): 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0183984>.
- Talsness, Chris E., Anderson J.M. Andrade, Sergio N. Kuriyama, Julia A. Taylor, and Frederick S.Vom Saal. 2009. "Components of Plastic: Experimental Studies in Animals and Relevance for Human Health." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2079–96. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0281>.
- Teuten, Emma. 2007. "Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants" 41 (22): 7759–64. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.

- Teuten, Emma L., Jovita M. Saquing, Detlef R.U. Knappe, Morton A. Barlaz, Susanne Jonsson, Annika Björn, Steven J. Rowland, et al. 2009. "Transport and Release of Chemicals from Plastics to the Environment and to Wildlife." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2027–45. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.
- Thompson, Richard C., Shanna H. Swan, Charles J. Moore, and Frederick S. Vom Saal. 2009. "Our Plastic Age." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1973–76. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054>.
- Tyler, David R. 2004. "Mechanistic Aspects of the Effects of Stress on the Rates of Photochemical Degradation Reactions in Polymers." *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews* 44 (4): 351–88. <https://doi.org/10.1081/MC-200033682>.
- UNEP, and GRID-Arendal. 2016. *Marine Litter Vital Graphics. United Nations Environment Programme and GRID-Arendal. Nairobi and Arendal*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20593.89442>.
- UNEP, United Nations Environment Programme. 2014. *Valuing Plastics: The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry*. [www.unep.org/pdf/ValuingPlastic/](http://www.unep.org/pdf/ValuingPlastic/).
- Wei, Ren, and Wolfgang Zimmermann. 2017. "Microbial Enzymes for the Recycling of Recalcitrant Petroleum-Based Plastics: How Far Are We?" *Microbial Biotechnology* 10 (6): 1308–22. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12710>.
- Weinstein, John E., Brittany K. Crocker, and Austin D. Gray. 2016. "From Macroplastic to Microplastic: Degradation of High-Density Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene in a Salt Marsh Habitat." *Environmental Toxicology and Chemistry* 35 (7): 1632–40. <https://doi.org/10.1002/etc.3432>.
- Ye, Song, and Anthony L. Andrady. 1991. "Fouling of Floating Plastic Debris under Biscayne Bay Exposure Conditions." *Marine Pollution Bulletin* 22 (12): 608–13. <https://doi.org/10.3892/mmr.2015.4658>.
- Zerbi, Giuseppe, Germana Gallino, N. Del Fanti, and L. Bainsi. 1989. "Structural Depth Profiling in Polyethylene Films by Multiple Internal Reflection Infra-Red Spectroscopy." *Polymer* 30 (12): 2324–27. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90269-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90269-3).
- Beyler, C. (2002). *SFEPE Handbook of Fire Protection Engineering*.
- Rob J Hyndman, G. A. (2018). *Forecasting Principles and Practise*. Monash University, Australia: OTEXTS.
- V.R.Gowariker. (1986). *Polymer Science*. John Willey and sons.
- William D. Callister, J. (2004). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. Εκδόσεις Τζιόλα.

## Παράρτημα

Στους παρακάτω πίνακες περιέχονται οι στατιστικοί δείκτες που προήλθαν από τα τυπωμένα αποτελέσματα της R

**Πίνακας Π 1 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα LDPE**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Πολυώνυμο 6 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0,06232824	0,05511136	0,05581671	1,816813	0.1318955
Res. Standard error	0,04765	0,03947	0,03822	0,2423	0.1366
Adj. R <sup>2</sup>	0,9143	0,9412	0,9448	0,8776	0.2951
Mult. R <sup>2</sup>	0,9173	0,9517	0,9567	0,8819	0.3203
SSR	0,68015	0,70561	0,70930	11,8368	0.23748
SSE	0,06130	0,03583	0,03214	1,5845	0.50396
MSR	0,68015	0,141122	0,118217	11,8368	0.237483
MSE	0,68015	0,001558	0,001461	0,0587	0.018665
AIC	-174,62	-182,19	-183,34	-80,3	-113.52
F-statist	299,6	90,59	80,92	201,7	12.72
P-value	3,837e <sup>-16</sup>	2,36e <sup>-14</sup>	7,303exp(-14)	4,797exp(-14)	0.00137
Cor. Accuracy	0,9317694	0,9502535	0,9493545	0,9317694	0.5727531
MAPE	0,3783315	0,2654415	0,2636232	13,56475	0.9454576
MinMax accuracy	0,7490286	0,8172657	0,822986	12,56475	0.6032652

**Πίνακας Π 2 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης LDPE**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Πολυώνυμο 6 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.09151474	0.07331842	0.07374572	1.601304	0.2721814
Res. Standard error	0.07415	0.05544	0.0549	0.3101	0.2747
Adj. R <sup>2</sup>	0.9461	0.9698	0.9704	0.8768	0.2598
Mult. R <sup>2</sup>	0.9481	0.9756	0.9773	0.8815	0.2883
SSR	2.51322	2.58613	2.59040	17.8881	0.76414
SSE	0.13746	0.06455	0.06028	2.4038	1.88654
MSR	2.5132	0.51723	0.43173	17.8881	0.76414
MSE	0.0055	0.00307	0.00301	0.0962	0.07546
AIC	-138.57	-150.98	-150.82	-61.31	-67.85
F-statist	457.1	168.3	143.2	186	10.13
P-value	2.2e-16	3.351e-16	2.344e-15	4.401e-13	0.003882
Cor. Accuracy	0.9625406	0.9780406	0.9779024	0.9625406	0.5455448
MAPE	0.413607	0.217552	0.2125292	9.721048	1.603586
MinMax accuracy	0.7254218	0.8412618	0.8455271	-8.721048	0.548084

**Πίνακας Π 3 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Πολυώνυμο 6 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	1.143403	1.211717	1.200955	0.9902965	1.834863
Res. Standard error	0.8585	0.7693	0.7291	0.009142	1.817
Adj. R <sup>2</sup>	0.8169	0.853	0.868	0.8159	0.1801
Mult. R <sup>2</sup>	0.8235	0.8792	0.8963	0.8159	0.2094
SSR	92.834	99.122	101.039	0.0104524	23.601
SSE	19.902	13.613	11.696	0.0022564	89.134
MSR	92.834	19.8245	16.8398	0.0104524	23.6012
MSE	0.737	0.5919	16.8398	0.0000836	3.3013
AIC	-6.92	-9.93	-12.33	-270.38	36.56
F-statist	125.9	33.49	31.67	125.1	7.149
P-value	1.131e <sup>-11</sup>	7.934e <sup>-10</sup>	9.576e <sup>-10</sup>	1.223e <sup>-11</sup>	0.01257
Cor. Accuracy	0.835278	0.8156962	0.8214891	0.835278	0.428725
MAPE	0.009872545	0.01010005	0.00982378	0.9516906	0.01593511
MinMax accuracy	0.9902186	0.9900149	0.9902965	0.04830936	0.9843066

**Πίνακας Π 4 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.1257951	0.1139594	1.875154	0.2178865
Res. Standard error	0.1296	0.127	0.3084	0.2239
Adj. R <sup>2</sup>	0.788	0.7965	0.8869	0.368
Mult. R <sup>2</sup>	0.7969	0.8389	0.8916	0.3943
SSR	1.5166	1.59660	17.9963	0.75046
SSE	0.3866	0.30655	2.1875	1.15268
MSR	1.51655	0.31932	17.9963	0.75046
MSE	0.01681	0.01613	0.0951	0.05012
AIC	-100.23	-98.03	-56.9	-72.92
F-statist	90.23	19.79	189.2	14.97
P-value	1.999e-09	6.129e-07	1.384e-12	0.0007772
Cor. Accuracy	0.8762161	0.8995703	0.8762161	0.5413224
MAPE	0.4541941	0.2070731	15.76021	1.331671
MinMax accuracy	0.6231117	0.8326186	14.76021	0.5529452

**Πίνακας Π 5 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.13606	0.1151879	2.003817	0.2200486
Res. Standard error	0.139	0.1195	0.3721	0.2378
Adj. R <sup>2</sup>	0.7687	0.8292	0.8711	0.3232
Mult. R <sup>2</sup>	0.7783	0.8648	0.8764	0.3514
SSR	1.56051	1.73375	22.5822	0.70457
SSE	0.44441	0.27116	3.1841	1.30034
MSR	1.56051	0.34675	22.5822	0.70457
MSE	0.01932	0.01427	0.1384	0.05654
AIC	-96.75	-101.1	-47.52	-69.91
F-statist	80.76	24.3	163.1	12.46
P-value	5.512e-09	1.213e-07	6.307e-12	0.001791
Cor. Accuracy	0.8585493	0.904205	0.8585493	0.5237325
MAPE	0.659153	0.2520074	24.18191	1.902231
MinMax accuracy	0.4505701	0.8140545	-23.18191	0.5512563

**Πίνακας Π 6 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη υδροξυλίων PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.09053601	0.07628668	1.933945	0.1735907
Res. Standard error	0.08258	0.06609	0.2868	0.1646
Adj. R <sup>2</sup>	0.8671	0.9148	0.8953	0.4716
Mult. R <sup>2</sup>	0.8724	0.9319	0.8995	0.4928
SSR	1.11876	1.19506	17.6717	0.63196
SSE	0.16367	0.08736	1.9738	0.65047
MSR	1.11876	0.239013	17.6717	0.63196
MSE	0.00682	0.004368	0.0822	0.02710
AIC	-127.77	-136.09	-63.03	-91.89
F-statist	164.1	54.72	214.9	23.32
P-value	3.205e-12	5.549e-11	1.791e-13	6.419e-05
Cor. Accuracy	0.9113488	0.9385782	0.9113488	0.6124633
MAPE	0.3351072	0.153501	16.85074	1.093112
MinMax accuracy	0.717358	0.8771582	-15.85074	0.6163933

**Πίνακας Π 7 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη διπλού εσωτερικού δεσμού PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.1197316	0.1095965	1.633423	0.1399862
Res. Standard error	0.1413	0.1213	0.2177	0.1411
Adj. R <sup>2</sup>	0.6197	0.7195	0.8505	0.6209
Mult. R <sup>2</sup>	0.635	0.7756	0.8565	0.6361
SSR	0.83318	1.01773	6.7921	0.83469
SSE	0.47902	0.29446	1.1377	0.47751
MSR	0.83318	0.203547	6.7921	0.83469
MSE	0.01996	0.014723	0.0474	0.01990
AIC	-99.85	-104.5	-77.36	-99.93
F-statist	41.74	13.83	143.3	41.95
P-value	1.109e-06	6.525e-06	1.317e-11	1.067e-06
Cor. Accuracy	0.8019327	0.844418	0.8019327	0.7244006
MAPE	0.2708783	0.1610979	7.33432	0.4050624
MinMax accuracy	0.773278	0.8708346	-6.33432	0.7244386

**Πίνακας Π 8 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη δεσμού βινυλίου PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.1060146	0.08877643	1.82829	0.1259853
Res. Standard error	0.1142	0.07843	0.2258	0.1259
Adj. R <sup>2</sup>	0.7398	0.8772	0.8967	0.6836
Mult. R <sup>2</sup>	0.7502	0.9018	0.9008	0.6962
SSR	0.9394	1.12918	11.1097	0.87180
SSE	0.3128	0.12302	1.2231	0.38041
MSR	0.93940	0.225837	11.110	0.87180
MSE	0.01303	0.006151	0.051	0.01585
AIC	-110.93	-127.19	-75.47	-105.84
F-statist	72.08	36.71	218	55
P-value	1.085e-08	2.065e-09	1.531e-13	1.174e-07
Cor. Accuracy	0.8438771	0.9027174	0.8438771	0.7695374
MAPE	0.4013134	0.1569912	10.97371	0.4899951
MinMax accuracy	0.6704406	0.8718687	-9.973712	0.704829

**Πίνακας Π 9 : Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP**

	Απλό γραμμικό μοντέλο	Πολυώνυμο 5 <sup>ου</sup> βαθμού	Γραμμικό εκθετικό μοντέλο	Γραμμικό μοντέλο
RMSE	0.02129822	0.01851921	1.008154	0.04264667
Res. Standard error	0.02012	0.01848	0.02148	0.04176
Adj. R <sup>2</sup>	0.8436	0.8681	0.8561	0.3264
Mult. R <sup>2</sup>	0.8498	0.8945	0.8618	0.3533
SSR	0.054991	0.057879	0.069031	0.022863
SSE	0.009717	0.006828	0.011069	0.041844
MSR	0.054991	0.0115759	0.069031	0.0228634
MSE	0.000405	0.0003414	0.000461	0.0017435
AIC	-201.19	-202.36	-197.8	-163.23
F-statist	135.8	33.91	149.7	13.11
P-value	2.283e-11	4.175e-09	8.367e-12	0.001364
Cor. Accuracy	0.9123664	0.9348558	0.9123664	0.5730756
MAPE	0.01819152	0.01504921	1.147467	0.03848394
MinMax accuracy	0.9820565	0.9851692	-0.1474666	0.9625715

**Πίνακας Π 10 : Αποτελέσματα στατιστικών ελέγχων για την εύρεση του κατωφλίου στις 30 ημέρες ακτινοβόλησης του LDPE**

	30 ημέρες		
	ANOVA	Barlett	Kruskal-Wallis
Δείκτης Κετόνης	p-value = 0.349	p-value = 0.9081	p-value = 0.4094
Δείκτης Εστέρα	p-value = 0.999	p-value = 0.5228	p-value = 0.5186
Δείκτης δεσμού βινυλίου	p-value = 0.95	p-value = 0.2527	p-value = 0.9578
Δείκτης εσωτερικού διπλού δεσμου	p-value = 0.254	p-value = 7.619e-07	p-value = 0.1325
Δείκτης Κρυσταλλικότητας	p-value = 0.15	p-value = 0.3165	p-value = 0.1573

**Πίνακας Π 11 : Αποτελέσματα στατιστικών ελέγχων για την εύρεση του κατωφλίου στις 60 ημέρες ακτινοβόλησης του LDPE**

	60 ημέρες		
	ANOVA	Barlett	Kruskal-Wallis
Δείκτης Κετόνης	p-value = 0.000216	p-value = 0.0002993	p-value = 0.001148
Δείκτης Εστέρα	p-value = 0.0259	p-value = 0.004235	p-value = 0.01943
Δείκτης δεσμού βινυλίου	p-value = 0.0259	p-value = 0.004235	p-value = 0.01943
Δείκτης εσωτερικού διπλού δεσμου	p-value = 0.144	p-value = 0.000458	p-value = 0.5891
Δείκτης Κρυσταλλικότητας	p-value = 6.85e-05	p-value = 0.137	p-value = 0.008176

**Πίνακας Π 12 : Αποτελέσματα στατιστικών ελέγχων για την εύρεση του κατωφλίου στις 30 ημέρες ακτινοβολήσης του LDPE**

	30 ημέρες		
	ANOVA	Barlett	Kruskal-Wallis
Δείκτης Υδροξυλίων	p-value = 6.6e-09	p-value = 1.183e-05	p-value = 0.001463
Δείκτης Κετόνης	p-value = 6.4e-10	p-value = 0.4623	p-value = 0.001946
Δείκτης Εστέρα	p-value = 2.07e-10	p-value = 0.6608	p-value = 0.001946
Δείκτης δεσμού βινυλίου	p-value = 6.6e-09	p-value = 1.183e-05	p-value = 0.001463
Δείκτης εσωτερικού διπλού δεσμού	p-value = 6.6e-09	p-value = 1.183e-05	p-value = 0.001463
Δείκτης Κρυσταλλικότητας	p-value = 0.00567	p-value = 0.2061	p-value = 0.004678

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται ο κώδικας που κατασκευάστηκε στην R που εκτελέστηκε για όλους τους δεκτούς και των 3 τύπων.

```

RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Go to file/function Addins
newregression2 (2).R x anova.R* x newregression2 (2).R x
Source on Save Run Source
1 LDPE_ester_100 <- read.delim("C:/Users/Despoina Barouta/Desktop/excel.plastics/R data/LDPE_keto_100.txt")
2 view(LDPE_ester_100)
3 LDPE_ester_80 <- read.delim("C:/Users/Despoina Barouta/Desktop/excel.plastics/R data/LDPEketo_80.txt") view(LDPEketo_80)
4 attach(LDPE_ester_100)
5 attach(LDPE_ester_80)
6
7
8 setwd("~/R/Regression/")
9
10 #libraries
11 library(tidyverse)
12 library(caret)
13 library(ggplot2)
14 library(MASS)
15
16 #scatter plot to indentify the relationships between to variables
17 plot(Time,value,pch=8,col=4,size=8,main="scatter plot", xlab="time(days)", ylab="ester",data=LDPE_ester_80)
18
19
20 # Correlation Test
21 cor.test(formula = ~ Time + value,
22          data = LDPE_ester_80) #strong degree of linear association between Time and value
23 #Linear regression {linear-reg}
24 model1 <- lm(value ~ Time, data = LDPE_ester_80) # Build the model
25 summary(model1)
26 linear_AIC <- stepAIC(model1) # compare models that are not necessarily nested
27 summary(linear_AIC) #Models with lowest AIC will be preferred
28 anova(model1) #the scatter analysis table is given
29 #Calculate prediction accuracy and error rates
30 valuePred <- predict(model1, LDPE_ester_100) # predict value
31 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals=LDPE_ester_100$value, predicted=valuePred)) # make actuals_predicted datafr
32 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds) # Higher the better
33 head(actuals_preds)
34 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min) / apply(actuals_preds, 1, max)) # Higher the better
35 #MAPE (Mean absolute percentage error)
36
37 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals) #Lower the better
38 data.frame( RMSE = RMSE(valuePred, LDPE_ester_100$value), R2 = R2(valuePred, LDPE_ester_100$value) ) #Lower RMSE the be
39 #model performance
40 ggplot(LDPE_ester_80, aes(Time, value) ) +
41   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ x, fill="mediumorchid4", colour="mediumorchid4", size=1.5, alp
42   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Calimbri", size = 12))+
43   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("linear regression") +labs(x="time(days)", y="ester")
44 #Polynomial regression
45 #poly5
46 poly5 <- lm(value ~ poly(Time, 5, raw = TRUE), data = LDPE_ester_80) # The output contains two coefficients associat
47 summary(poly5) #the proposed model for predicting
48 poly5_AIC <- stepAIC(poly5) # compare models that are not necessarily nested
49 summary(poly5_AIC) #Models with lowest AIC will be preferred
50 model2 <- lm(value ~ poly(Time, 5, raw = TRUE), data = LDPE_ester_80) # Build the model
51 anova(model2) #the scatter analysis table is given
52 #Calculate prediction accuracy and error rates
53 valuePred <- predict(model2, LDPE_ester_100) # predict value
54 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals=LDPE_ester_100$value, predicted=valuePred)) # make actuals_predicted datafr
55 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds) # Higher the better
56 head(actuals_preds)
57 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min) / apply(actuals_preds, 1, max)) # Higher the better
58 #MAPE (Mean absolute percentage error)
59 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals) #Lower the better
60 data.frame(
61   RMSE = RMSE(valuePred, LDPE_ester_100$value),
62   R2 = R2(valuePred, LDPE_ester_100$value)) # #Lower RMSE the better
63 # Model performance
64 ggplot(LDPE_ester_80, aes(Time, value) ) +
65   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ poly(x, 5, raw = TRUE), fill="mediumorchid4", colour="medium
66   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Calimbri", size = 12))+
67   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("poly.5 regression") +labs(x="time(days)", y="ester")
68 plot(fitted(model2),residuals(model2)) # No clear pattern should show in the residual plot if the model is a good fit

```

```

68 #poly6
69 #Polynomial regression
70 poly6 <- lm(value ~ poly(Time, 6, raw = TRUE), data = LDPE_ester_80) # The output contains two coefficients associa
71 summary(poly6)
72 poly6_AIC <- stepAIC(poly6) # compare models that are not necessarily nested
73 summary(poly6_AIC) #Models with lowest AIC will be preferred
74 model3 <- lm(value ~ poly(Time, 6, raw = TRUE), data = LDPE_ester_80) # Build the model
75 anova(model3) #the scatter analysis table is given
76 #calculate prediction accuracy and error rates
77 valuePred <- predict(model3, LDPE_ester_100) # predict value
78 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals=LDPE_ester_100$value, predicted=valuePred)) # make actuals_predicted datafr
79 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds) # Higher the better
80 head(actuals_preds)
81 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min) / apply(actuals_preds, 1, max)) # Higher the better
82 #MAPE (Mean absolute percentage error)
83 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals) #Lower the better
84 data.frame(
85   RMSE = RMSE(valuePred, LDPE_ester_100$value),
86   R2 = R2(valuePred, LDPE_ester_100$value)) #Lower RMSE the better
87 # Model performance
88 ggplot(LDPE_ester_80, aes(Time, value)) +
89   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ poly(x, 6, raw = TRUE), fill="mediumorchid4", colour="mediumorchid4", size=1.2) +
90   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Calimbri", size = 12))+
91   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("poly.6 regression") +labs(x="time(days)", y="ester")
92
93 #exponential regression
94 exp.model <- lm(log(value) ~ Time, data=LDPE_ester_80)
95 summary(exp.model)
96 exp_AIC <- stepAIC(exp.model)
97 summary(exp_AIC) #Models with lowest AIC will be preferred
98 anova(exp.model) #the scatter analysis table is given
99 #calculate prediction accuracy and error rates
100 valuePred <- predict(exp.model, LDPE_ester_100) # predict value
101 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals=LDPE_ester_100$value, predicted=valuePred)) # make actuals_predicted datafr
102 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds) # Higher the better
103 head(actuals_preds)
104 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min) / apply(actuals_preds, 1, max)) # Higher the better
105 #MAPE (Mean absolute percentage error)
106 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals) #Lower the better
107 data.frame( RMSE = RMSE(valuePred, LDPE_ester_100$value), R2 = R2(valuePred, LDPE_ester_100$value) ) #Lower RMSE the better
108 # Model performance
109 ggplot(LDPE_ester_80, aes(Time, value)) +
110   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = log(y) ~ x, fill="mediumorchid4", colour="mediumorchid4", size=1.2) +
111   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Calimbri", size = 12))+
112   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("exponential regression") +labs(x="time(days)", y="ester")
113
114 #linear regression y=a*exp(x)+b
115 model4 <- lm(value ~ exp(Time), data = LDPE_ester_80) # Build the model
116 summary(model4)
117 lin.exp_AIC <- stepAIC(model4) # compare models that are not necessarily nested
118 summary(lin.exp_AIC) #Models with lowest AIC will be preferred
119 anova(model4) #the scatter analysis table is given
120 #calculate prediction accuracy and error rates
121 valuePred <- predict(model4, LDPE_ester_100) # predict value
122 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals=LDPE_ester_100$value, predicted=valuePred)) # make actuals_predicted datafr
123 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds) # Higher the better
124 head(actuals_preds)
125 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min) / apply(actuals_preds, 1, max)) # Higher the better
126 #MAPE (Mean absolute percentage error)
127 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals) #Lower the better
128 data.frame( RMSE = RMSE(valuePred, LDPE_ester_100$value), R2 = R2(valuePred, LDPE_ester_100$value) ) # Lower RMSE the better
129 #model performance
130 ggplot(LDPE_ester_80, aes(Time, value)) +
131   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ exp(x), fill="mediumorchid4", colour="mediumorchid4", size=1.2) +
132   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Calimbri", size = 12))+
133   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("linear regression") +labs(x="time(days)", y="ester")
134
135
136
137
138
139 plot(fitted(model2),residuals(model2)) # No clear pattern should show in the residual plot if the choosen model has a good fit
140 plot(Time,value,pch=8,col=4,size=8,main="ester regression", xlab="time", ylab="ester",data=LDPE_ester_80)
141 lines(LDPE_ester_80$Time,predict(model1),lwd=2,lty=1,col="darkred")
142 lines(LDPE_ester_80$Time,predict(model2),lwd=3,lty=5,col="darkmagenta")
143 lines(LDPE_ester_80$Time,predict(model3),lwd=3,lty=3,col="green")
144 lines(LDPE_ester_80$Time,predict(model4),lwd=3,lty=6,col="darkorange")
145 legend("topleft", c("linear", "poly5", "poly6", "lin.exp"),fill=c("darkred", "darkmagenta", "darkgreen", "darkorange"))
146

```

Εικόνα Π 1 : Κώδικας στην R

Στον παρακάτω πίνακα αναρτώνται οι μετρήσεις του προσδιορισμού του βάρους των υμενίων που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δειγματοληψία και για τις 2 πειραματικές διατάξεις .

**Πίνακας Π 13 : Προσδιορισμός βάρους υμενίων PET και των 2 πειραματικών διατάξεων**

#piece	weight(mg)		#piece	weight(mg)		#piece	weight(mg)	#piece	weight(mg)
Sand			sand			aquarium		aquarium	
<b>string 1</b>			<b>30</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>days</b>	<b>30</b>	<b>days</b>
1	20.10		1	20.11		121	19.81	121	19.87
2	19.82		2	19.80		122	20.39	122	20.45
3	20.23		3	20.25		123	21.30	123	21.43
4	22.53		4	22.50		124	20.33	124	20.36
5	18.99		5	19.00		125	22.37	125	22.44
6	20.55		6	20.56		126	22.05	126	22.15
7	19.92		7	19.93		127	21.22	127	21.22
8	19.89		8	19.88		128	19.00	128	18.99
<b>string 2</b>			<b>60</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>2</b>	<b>60</b>	<b>days</b>
9	19.56		9	19.53		129	20.00	129	20.11
10	21.60		10	21.56		130	22.58	130	22.43
11	20.07		11	19.99		131	22.67	131	22.75
12	20.77		12	20.78		132	20.59	132	20.62
13	20.19		13	20.17		133	19.40	133	19.42
14	20.17		14	20.16		134	21.36	134	21.22
15	17.36		15	17.37		135	22.31	135	22.63
16	20.64		16	20.65		136	19.66	136	19.71
<b>string 3</b>			<b>90</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>3</b>	<b>string</b>	<b>Column1</b>
17	19.05		17	20.32		137	20.54	137	20.57
18	20.65		18	18.75		138	19.10	138	19.17
19	19.25		19	21.72		139	21.31	139	21.35
20	20.20		20	22.79		140	21.20	140	21.25
21	21.72		21	20.98		141	22.28	141	22.30
22	20.70		22	17.59		142	20.98	142	20.33
23	20.68		23	19.83		143	20.02	143	20.09
24	20.75		24	20.40		144	20.26	144	missing
<b>string 4</b>			<b>120</b>	<b>days</b>					
25	20.32		25	19.05					
26	18.70		26	20.64					
27	21.69		27	20.82					
28	22.75		28	20.71					
29	20.94		29	20.70					
30	19.85		30	21.75					
31	17.57		31	20.16					
32	20.39		32	19.31					

<b>string</b>	<b>5</b>		<b>150</b>	<b>days</b>					
33	19.69		33	19.74					
34	20.23		34	20.26					
35	20.75		35	20.77					
36	22.13		36	22.14					
37	22.05		37	22.07					
38	18.80		38	18.85					
39	20.92		39	20.94					
40	19.10		40	19.12					
<b>string</b>	<b>6</b>		<b>180</b>	<b>days</b>					
41	19.33		41	19.38					
42	18.85		42	18.90					
43	21.45		43	21.51					
44	19.54		44	19.58					
45	21.96		45	22.03					
46	21.24		46	21.29					
47	17.98		47	18.04					
48	21.12		48	21.16					
<b>string</b>	<b>7</b>								
49	19.96								
50	21.63								
51	20.52								
52	19.65								
53	19.81								
54	20.27								
55	21.02								
56	22.30								
<b>string</b>	<b>8</b>								
57	20.30								
58	20.32								
59	21.81								
60	20.66								
61	20.36								
62	20.41								
63	20.11								
64	19.52								
<b>string</b>	<b>9</b>								
65	21.28								
66	17.79								
67	19.95								
68	18.88								

69	20.61							
70	20.19							
71	20.34							
72	20.50							

**Πίνακας Π 14 : Προσδιορισμός θάρους υμενίων PP και των 2 πειραματικών διατάξεων**

#piece	weight (mg)		#piece	weight (mg)	#piece	weight (mg)	#piece	weight (mg)	
Sand					aquarium		aquarium		
<b>string</b>	<b>1</b>		<b>30</b>	<b>days</b>	<b>string</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>days</b>	
1	12.88		1	12.90	121	13.11	121	13.16	
2	13.22		2	13.20	122	11.58	122	11.58	
3	12.73		3	12.74	123	13.06	123	13.13	
4	12.58		4	12.58	124	12.97	124	12.94	
5	13.02		5	13.08	125	12.52	125	12.54	
6	12.58		6	12.54	126	12.71	126	12.80	
7	12.83		7	12.87	127	12.56	127	12.56	
8	13.59		8	13.63	128	13.25	128	missing	
<b>string</b>	<b>2</b>		<b>60</b>	<b>days</b>	<b>string</b>	<b>2</b>	<b>60</b>	<b>days</b>	
9	13.69		9	13.72	209	12.26	129	12.26	
10	12.91		10	12.92	210	12.53	130	12.50	
11	13.74		11	13.75	211	12.93	131	12.89	
12	13.53		12	13.56	212	12.29	132	12.25	
13	13.92		13	13.93	213	13.73	133	13.72	
14	15.05		14	15.05	214	13.29	134	13.31	
15	12.68		15	12.70	215	12.68	135	12.66	
16	13.60		16	13.60	216	12.12	136	12.11	
<b>Column1</b>	<b>3</b>		<b>90</b>	<b>days</b>	<b>string</b>	<b>3</b>	<b>90</b>	<b>days</b>	
17	13.32		17	13.32	137	13.58	137	13.58	
18	13.58		18	13.60	138	13.69	138	13.67	
19	12.68		19	12.74	139	13.71	139	13.71	
20	12.97		20	12.95	140	13.10	140	13.16	
21	12.00		21	12.04	141	14.54	141	14.57	
22	12.24		22	12.29	142	12.21	142	12.24	
23	12.28		23	12.32	143	13.51	143	13.52	
24	13.93		24	14.02	144	11.59	144	missing	
<b>Column1</b>	<b>4</b>		<b>120</b>	<b>days</b>					
25	13.33		25	13,36					
26	12.76		26	12,85					
27	13.36		27	13,42					
28	12.38		28	12,47					

29	13.62		29	13,65					
30	12.45		30	12,55					
31	12.78		31	12,88					
32	12.23		32	12,27					
<b>Column1</b>	<b>5</b>		<b>150</b>	<b>days</b>					
33	11.34		33	11.39					
34	12.23		34	missing					
35	13.17		35	11.19					
36	13.15		36	12.09					
37	12.16		37	11.02					
38	13.26		38	11.35					
39	12.92		39	11.12					
40	12.29		40	12.22					
<b>Column1</b>	<b>6</b>		<b>180</b>	<b>days</b>					
41	12.30		41	missing					
42	13.47		42	missing					
43	13.18		43	8.16					
44	12.98		44	10.81					
45	12.03		45	15.14					
46	13.11		46	10.10					
47	13.52		47	12.57					
48	11.97		48	18.52					
<b>string</b>	<b>7</b>								
49	13.96								
50	12.01								
51	12.98								
52	13.29								
53	12.70								
54	13.74								
55	12.88								
56	12.34								
<b>string</b>	<b>8</b>								
57	12.08								
58	12.50								
59	12.05								
60	12.53								
61	11.78								
62	12.42								
63	13.11								
64	12.77								
<b>string</b>	<b>9</b>								

65	12.19							
66	12.63							
67	13.28							
68	12.13							
69	12.94							
70	13.16							
71	13.23							
72	12.34							

**Πίνακας Π 15 : Προσδιορισμός θάρους υμενίων LDPE και των 2 πειραματικών διατάξεων**

#piece	weight(mg)		#piece	weight(mg)		#piece	weight(mg)	#piece	weight(mg)
Sand			sand			Aquarium		Aquarium	
<b>string</b>	<b>1</b>		<b>30</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>days</b>
1	11.82		1	11,88		89	11.85	89	11.77
2	11.13		2	11,18		90	10.91	90	10.88
3	10.34		3	10,40		91	12.14	91	12.17
4	12.85		4	12,87		92	11.32	92	11.53
5	10.83		5	10,85		93	10.90	93	10.88
6	12.02		6	12,07		94	11.52	94	11.59
7	12.18		7	12,30		95	11.62	95	11.77
8	13.16		8	13,26		96	11.01	96	11.27
<b>string</b>	<b>2</b>		<b>60</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>2</b>	<b>60</b>	<b>days</b>
9	12.69		9	12.76		129	12.16	129	12.14
10	13.22		10	13.35		130	12.06	130	12.07
11	11.09		11	11.14		131	11.41	131	11.43
12	10.72		12	10.85		132	10.25	132	10.28
13	11.92		13	11.97		133	11.02	133	11.02
14	13.25		14	13.41		134	11.53	134	11.52
15	12.43		15	12.52		135	11.00	135	11.02
16	12.19		16	12.33		136	11.92	136	11.92
<b>string</b>	<b>3</b>		<b>90</b>	<b>days</b>		<b>string</b>	<b>3</b>	<b>90</b>	<b>days</b>
17	11.16		17	11,33		137	12.52	137	12.51
18	11.15		18	11,29		138	12.14	138	12.13
19	12.58		19	12,75		139	11.90	139	11.91
20	11.78		20	11,95		140	12.09	140	12.06
21	12.55		21	12,77		141	12.65	141	12.66
22	12.52		22	12,70		142	12.56	142	11.86
23	11.21		23	11,42		143	11.84	143	12.02
24	10.49		24	10,63		144	12.45	144	11.69
<b>string</b>	<b>4</b>		<b>string</b>	<b>4</b>					

25	10.94		25	11.13					
26	11.81		26	12.00					
27	11.82		27	12.03					
28	12.05		28	12.28					
29	11.26		29	11.45					
30	12.09		30	12.24					
31	13.09		31	13.30					
32	10.64		32	10.78					
<b>string</b>	<b>5</b>		<b>150</b>	<b>days</b>					
33	11.86		33	12.09					
34	11.69		34	11.91					
35	11.04		35	11.13					
36	10.03		36	10.23					
37	12.02		37	12.19					
38	10.77		38	10.88					
39	11.14		39	11.29					
40	10.84		40	10.99					
<b>string</b>	<b>6</b>		<b>180</b>	<b>days</b>					
41	11.73		41	11.93					
42	13.31		42	13.55					
43	10.74		43	10.90					
44	12.32		44	12.52					
45	10.76		45	10.84					
46	12.05		46	12.18					
47	10.35		47	10.50					
48	11.47		48	11.51					
<b>string</b>	<b>7</b>								
49	11,41								
50	10,90								
51	10,24								
52	13,35								
53	12,49								
54	11,95								
55	13,27								
56	10,69								
<b>string</b>	<b>8</b>								
57	11.65								
58	12.98								
59	12.41								
60	12.42								
61	12.13								

62	11.68								
63	11.47								
64	10.24								
<b>string</b>	<b>9</b>								
65	11.92								
66	12.74								
67	11.62								
68	11.42								
69	12.11								
70	12.08								
71	12.36								
72	12.72								