



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΥΠΟΥ
LDPE, PET ΚΑΙ PP ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ
ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΕΛΙΣΑΒΕΤ



ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσα εργασίας, εξ ολοκλήρου ή 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»



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΥΠΟΥ
LDPE, PET ΚΑΙ PP ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΥV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ
ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΕΛΙΣΑΒΕΤ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΚΟΤΣΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΔΡ. ΕΥΔΟΚΙΑ ΣΥΡΑΝΙΔΟΥ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρά τα οφέλη και τη διευκόλυνση που προσφέρει η χρήση πλαστικών στην καθημερινότητα του ανθρώπου, πολλές είναι και οι αρνητικές επιπτώσεις που επιφέρει η χρήση τους στο περιβάλλον. Τόνοι πλαστικών απορριμάτων καταλήγουν στα θαλάσσια και παράκτια οικοσυστήματα προκαλώντας οικολογικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Η έκθεσή τους σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως είναι η ακτινοβολία UV, η θερμοκρασία και το οξυγόνο οδηγούν στην φυσική γήρανση των πλαστικών.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αβιοτικής γήρανσης πλαστικών υμενίων τύπου πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα (PET) και πολυπροπυλενίου (PP) από την ακτινοβολία UV σε δύο διαφορετικές διατάξεις που προσομοιάζουν το θαλάσσιο και το παράκτιο περιβάλλον για το διάστημα δώδεκα μηνών. Μέσω διάφορων μεθόδων επεξεργασίας των αποτελεσμάτων συγκρίνονται οι διατάξεις μεταξύ τους ως προς ποια είναι πιο ευνοϊκή για την αποδόμηση των πλαστικών. Επίσης, μέσω της μοντελοποίησης με τη χρήση της R προτείνονται μοντέλα με τα οποία προσδιορίζεται ο ρυθμός της γήρανσής τους. Η μοντελοποίηση πραγματοποιείται για συγκεκριμένους δείκτες καινούριων χαρακτηριστικών ομάδων που δημιουργούνται κατά την γήρανση των πλαστικών υμενίων LDPE και PP. Η πειραματική διάταξη της άμμου αποδείχτηκε πιο αποτελεσματική για την γήρανση των πλαστικών υμενίων λόγω της άμεσης έκθεσής τους στην UV ακτινοβολία. Αντίθετα, στη διάταξη του ενυδρείου η χαμηλή θερμοκρασία του νερού και η δημιουργία βιοφίλμ στην επιφάνεια των υμενίων εμπόδισαν την απορρόφηση της ακτινοβολίας.

ABSTRACT

Despite the benefits and convenience of using plastics in human daily life, there are many negative effects of using them on the environment. Tons of plastic waste end up in marine and coastal ecosystems, causing ecological, economic and social impacts. Exposure to various environmental conditions such as UV radiation, temperature and oxygen results in the natural aging of plastics.

The purpose of this thesis is to study the abiotic degradation of low-density polyethylene (LDPE), polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) plastic films when they are exposed to UV radiation in marine and coastal simulated mesocosms for twelve months. Different methods of processing the results compare the provisions on which is most favorable for the degradation of plastics. Also, by modeling using R, models are proposed to determine the rate of the abiotic degradation. Modeling is used for the indices of the new functional groups that created during the degradation of LDPE and PP plastics. The results proved that the coastal simulated mesocosm was more effective for aging plastic films due to their direct exposure to UV radiation. In contrast, in the aquariums, low temperature of water and the formation of biofilm on the films' surface prevent the absorption of radiation.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πάνω σε ένα ενδιαφέρον αντικείμενο και επίκαιρο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Δρ. Ευδοκία Συρανίδου για την πολύτιμη βοήθειά της όλο αυτό το διάστημα, την καθοδήγησή της και την υπομονή της.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην συνάδελφο Δέσποινα Μπαρούτα για την πολύτιμη βοήθειά της και τις συμβουλές της από την πρώτη στιγμή που ανέλαβα την διπλωματική εργασία, όπως επίσης και την υποψήφια Δρ. Κατερίνα Καρκανοραχάκη που ήταν εκεί οποιαδήποτε στιγμή χρειαζόμουν τη βοήθειά της.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη και την κα. Ελένη Χαμηλάκη από το τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την φιλοξενία τους στο εργαστήριο και την βοήθειά τους όλο αυτό το διάστημα.

Ευχαριστώ και τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας Αργυρώ Λακιωτάκη, Γεωργία Χαραλάμπους και Πετρούλα Σερίδου για την παρέα κατά το διάστημα παραμονής μου στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια φοίτησής μου, την αγάπη τους και τη συμπαράστασή τους.

Contents

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Το πλαστικό	1
Εικόνα 1 Τομείς χρήσης πλαστικών στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ, (Gourmelon, 2015).....	1
1.2 Πλαστικά στο περιβάλλον	2
1.3 Πλαστικά απορρίματα στο θαλάσσιο περιβάλλον.	4
1.4 Αποδομηση πλαστικών	6
1.4.1 Φωτο-αποδόμηση	7
1.4.2 Θερμο-οξειδωτική αποδόμηση	8
1.4.3 Υδρόλυση.....	8
1.4.4 Βιοαποδόμηση	9
1.5 Συνέπειες.....	10
1.5.1 Οικολογικές επιπτώσεις	11
1.5.2 Οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις	14
1.6 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE).....	15
1.7 Πολυπροπυλένιο (PP).....	16
1.8 Πολυαιθυλενικός τереφθαλικός εστέρας (PET).....	17
1.9 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	19
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	20
2.1 Υλικά	20
2.2 Μέθοδοι	26
2.2.1 Προσδιορισμός μάζας	27
2.2.2 Ταχύτητα Καθίζησης.....	28
2.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	29
2.3 Ανάπτυξη μοντέλου με χρήση της R	33
2.3.1 Μοντέλο απλής γραμμικής παλινδρόμησης.....	34
2.3.2 Προϋποθέσεις ANOVA	36
2.3.3 Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της προσαρμογής	37

2.3.4	Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της πρόβλεψης	39
3.	Αποτελέσματα- Συζήτηση	40
3.1	Πειραματικές διατάξεις.....	40
3.1.1	Πειραματική διάταξη άμμου.....	40
3.1.2	Πειραματική διάταξη ενυδρείου.....	42
3.1.3	Βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET.....	43
3.2	Θερμοκρασία και αθροιστική ακτινοβολία πειραματικών διατάξεων.....	44
3.3	Προσδιορισμός Βάρους.....	47
3.3.1	Πειραματική διάταξη άμμου.....	47
3.3.2	Πειραματική διάταξη ενυδρείου.....	50
3.3.3	Βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET.....	53
3.4	Ταχύτητα Καθίζησης.....	53
3.5	Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	55
3.5.1	Φάσματα FTIR υμενίων LDPE	55
3.5.2	Φάσματα FTIR υμενίων PP	57
3.5.3	Φάσματα FTIR υμενίων PET	59
3.5.4	Φάσματα FTIR βιοαποδόμησης γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET.....	61
3.6	Μοντελοποίηση δεικτών χαρακτηριστικών ομάδων με χρήση της R.....	63
3.6.1	Πειραματική διάταξη άμμου.....	63
3.6.1.1	Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE	63
3.6.1.2	Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του PP	68
3.6.2	Πειραματική διάταξη ενυδρείου.....	76
3.6.2.1	Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE	76
3.6.2.2	Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του PP	80
4.	Συμπεράσματα	84
5.	Βιβλιογραφία.....	86
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	I

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Τομείς χρήσης πλαστικών στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ, (Gourmelon, 2015).....	1
Εικόνα 2 Κατανομή παραγωγής πλαστικών παγκοσμίως, (PlasticsEurope, 2018)	2
Εικόνα 3 Κατανομή πλαστικών απορριμμάτων παγκοσμίως, 2015 (www.bbc.com).....	3
Εικόνα 4 Μόλυνση των ωκεανών από πλαστικά, 2014 (Gourmelon, 2015)	4
Εικόνα 5 Πλαστικά απορρίματα στους ωκεανούς ανάλογα το μέγεθός τους (Napper & Thompson, 2019).....	5
Εικόνα 6 Τρόποι αποδόμησης πλαστικών στο περιβάλλον (Anthony L., 2015)	6
Εικόνα 7 Θαλάσσιες ζώνες αποδόμησης πλαστικών (Anthony L., 2015)	7
Εικόνα 8 Μηχανισμοί βιοαποδόμησης πλαστικών υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Ahmed et al., 2018).....	10
Εικόνα 9 Πιθανές οδοί μεταφοράς πλαστικών απορριμμάτων και οι βιολογικές τους αλληλεπιδράσεις (LI, TSE, & FOK, 2016).....	11
Εικόνα 10 Κάβουρας παγιδευμένος από σχοινιά (www.planetlovelife.com)	12
Εικόνα 11 Πελεκάνος παγιδευμένος από πλαστική σακούλα (www.oceanlight.com)	12
Εικόνα 12. Χελώνα που πέθανε καταναλώνοντας περισσότερα από 20 μικρά κομμάτια πλαστικού (www.csiro.au)	13
Εικόνα 13 Ουσίες που συνδέονται με θαλάσσια πλαστικά υπολείμματα. Οι ουσίες που σχετίζονται με τα θαλάσσια αντικείμενα περιλαμβάνουν χημικά συστατικά (κόκκινα τετράγωνα), υποπροϊόντα κατασκευής (κίτρινα τετράγωνα) και αυτά που συσσωρεύονται από τα γύρω ωκεάνια ύδατα στο θαλάσσιο περιβάλλον (μπλε τετράγωνα) (Chen, 2015)	14
Εικόνα 14 Παραλία Korle Gonno, Ghana (www.graphic.com)	15
Εικόνα 15 Φωτο-αποδόμηση πολυαιθυλενίου PE, (Gardette et al., 2013).....	16
Εικόνα 16 Πολυπροπυλένιο PP	17
Εικόνα 17 PET (Wei & Zimmermann, 2017)	17
Εικόνα 18 Φωτοαποδόμηση και υδρόλυση πολυαιθυλενικού τереφθαλικού εστέρα (PET) (Gardette et al., 2013).....	18
Εικόνα 19: Διαδικασία κοπής υμενίων LDPE, PP, PET.....	20
Εικόνα 20: Νάιλον σχοινάκια για κάθε τύπο πλαστικού	21
Εικόνα 21 Πειραματική διάταξη της άμμου εσωτερικά	22
Εικόνα 22 Πειραματική διάταξη της άμμου εξωτερικά	22
Εικόνα 23 Πειραματική διάταξη του ενυδρείου	23
Εικόνα 24 Πειραματική διάταξη ενυδρείου εξωτερικά	23
Εικόνα 25 Καμπύλη ανάπτυξης μικροοργανισμών (https://bio.libretexts.org)	24
Εικόνα 26: Δοχεία βιοαποδόμησης με ακτινοβολημένα και παρθένα υμένια PET	26
Εικόνα 27: Καθαριστικό tween 80	27
Εικόνα 28 Ζυγαριά ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων.....	28
Εικόνα 29 Ογκομετρικός κύλινδρος για την εκτίμηση ταχύτητας καθίζησης.....	29
Εικόνα 30: Φασματοφωτόμετρο PERKIN ELMER SPECTRUM 1000	32
Εικόνα 31: Αντλιοπρεσα	32
Εικόνα 32: Τοποθετημένο υμένιο στον δειγματοφορέα	33
Εικόνα 33: Εύθραυστοι κύλινδροι PP (αριστερά), δισκίο βρωμιούχου καλίου με θραύσματα PP (δεξιά)	33
Εικόνα 34: Τυπωμένος πίνακας με την εφαρμογή του πρώτου γραμμικού μοντέλου	35
Εικόνα 35: Τυπωμένος πίνακας που φέρει παραμέτρους και στατιστικούς δείκτες	35
Εικόνα 36: Τυπωμένος πίνακας ανάλυσης διασποράς (ANOVA)	36
Εικόνα 37: Τυπωμένος πίνακας παλινδρόμησης πολυωνύμου 5 ^{ου} βαθμού	38
Εικόνα 38: Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου PP (Α) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (Β).....	41
Εικόνα 39: Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου PET (Α) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (Β)....	41

Εικόνα 40: Οπτικές διαφορές Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου LDPE (Α) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (Β).....	42
Εικόνα 41: Πειραματική διάταξη ενυδρείου κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης	43
Εικόνα 42: Πλαστικά υμένια καλυμμένα από βιοφίλμ κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης.....	43
Εικόνα 43: Παρουσία βιοφίλμ στο δοχείο γηρασμένων υμενίων	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot)	34
Διάγραμμα 2: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA	36
Διάγραμμα 3: Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου	44
Διάγραμμα 4 Density plot θερμοκρασίας διάταξης άμμου και εξώστη	45
Διάγραμμα 5: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) πειραματικής διάταξης άμμου	46
Διάγραμμα 6: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) πειραματικής διάταξης ενυδρείου	46
Διάγραμμα 7: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) εξώστη	47
Διάγραμμα 8: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου	48
Διάγραμμα 9: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου	48
Διάγραμμα 10: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου	49
Διάγραμμα 11: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου	49
Διάγραμμα 12: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου	50
Διάγραμμα 13: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου	50
Διάγραμμα 14: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου	51
Διάγραμμα 15: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου	51
Διάγραμμα 16: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου	52
Διάγραμμα 17: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου	52
Διάγραμμα 18: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	53
Διάγραμμα 19: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	53
Διάγραμμα 20: Violin plot ταχυτήτων καθίζησης PET πειραματικής διάταξης άμμου	54
Διάγραμμα 21: Violin plot ταχυτήτων καθίζησης PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου	54
Διάγραμμα 22: Φάσματα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου	56
Διάγραμμα 23: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LPDE πειραματικής διάταξης άμμου	56
Διάγραμμα 24: Φάσματα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου	57
Διάγραμμα 25: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LPDE πειραματικής διάταξης ενυδρείου	57
Διάγραμμα 26: Φάσματα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου	57
Διάγραμμα 27: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP στην περιοχή καρβονυλικών ομάδων πειραματικής διάταξης άμμου	58
Διάγραμμα 28: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP στην περιοχή υδροξυλίων πειραματικής διάταξης άμμου	58
Διάγραμμα 29: Φάσματα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	59
Διάγραμμα 30: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	59
Διάγραμμα 31: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου (a)	60
Διάγραμμα 32: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου (b)	60
Διάγραμμα 33: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου (a)	61
Διάγραμμα 34: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου (b)	61
Διάγραμμα 35: Φάσματα FTIR γηρασμένων υμενίων PET	62
Διάγραμμα 36: Φάσματα FTIR παρθένων υμενίων PET	62
Διάγραμμα 37: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 5ου βαθμού κετόνης LDPE	64
Διάγραμμα 38: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5ου βαθμού του δείκτη κετόνης LDPE	64
Διάγραμμα 39: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού εστέρα LDPE	65
Διάγραμμα 40: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού του δείκτη εστέρα LDPE	66
Διάγραμμα 41: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού κρυσταλλικότητας LDPE	67

Διάγραμμα 42: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού κρυσταλλικότητας LDPE	67
Διάγραμμα 43: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού κετόνης PP	68
Διάγραμμα 44: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού κετόνης PP	69
Διάγραμμα 45: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 5ου βαθμού εστέρα PP	70
Διάγραμμα 46: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5ου βαθμού εστέρα PP	70
Διάγραμμα 47: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού βινυλίου PP	71
Διάγραμμα 48: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού βινυλίου PP	72
Διάγραμμα 49: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού διπλού δεσμού PP	73
Διάγραμμα 50: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού διπλού δεσμού PP	73
Διάγραμμα 51: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού κρυσταλλικότητας PP	74
Διάγραμμα 52: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού κρυσταλλικότητας PP	74
Διάγραμμα 53: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού υδροξυλίου PP	75
Διάγραμμα 54: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού υδροξυλίου PP	76
Διάγραμμα 55: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 8ου βαθμού κετόνης LDPE	77
Διάγραμμα 56: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 8ου βαθμού κετόνης LDPE	77
Διάγραμμα 57: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 3ου βαθμού εστέρα LDPE	78
Διάγραμμα 58: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 3ου βαθμού εστέρα LDPE	78
Διάγραμμα 59 Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για την απλή γραμμική παλινδρόμηση δείκτη κρυσταλλικότητας LDPE	79
Διάγραμμα 60: Απλή γραμμική παλινδρόμηση δείκτη κρυσταλλικότητας LDPE	80
Διάγραμμα 61: Boxplot δείκτη κετόνης PP	81
Διάγραμμα 62: Boxplot δείκτη εστέρα PP	81
Διάγραμμα 63: Boxplot δείκτη βινυλίου PP	82
Διάγραμμα 64: Boxplot δείκτη διπλού δεσμού PP	82
Διάγραμμα 65: Boxplot δείκτη κρυσταλλικότητας PP	83
Διάγραμμα 66: Boxplot δείκτη υδροξυλίου PP	83

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

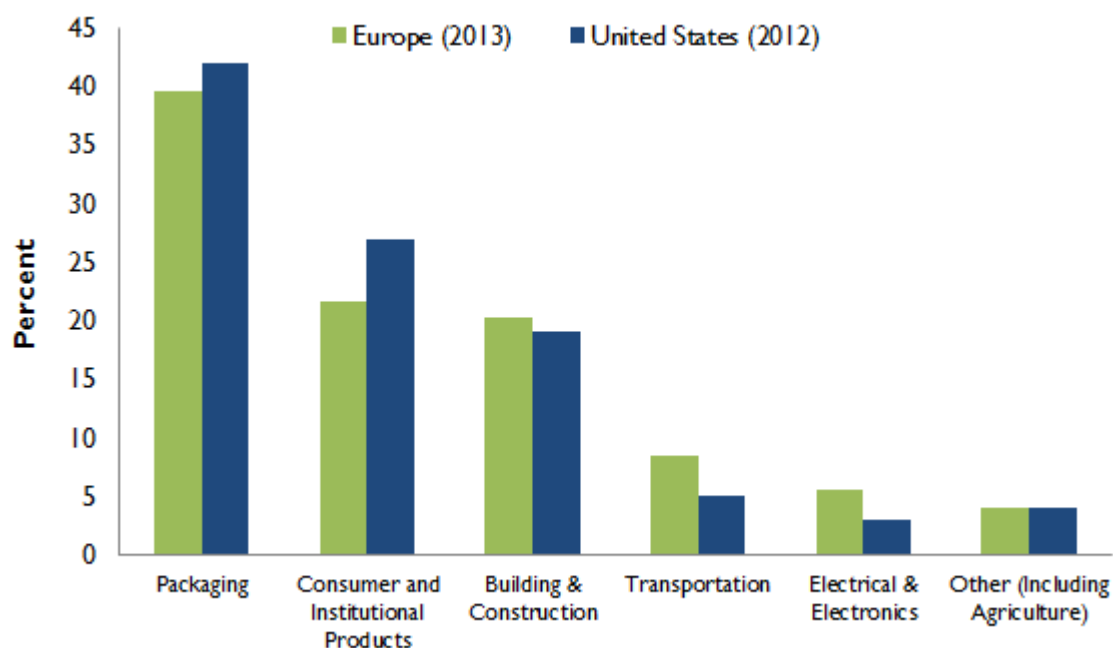
Πίνακας 1: Διάρκεια ακτινοβόλησης δειγμάτων	20
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ομάδες και κυματαριθμοί που αντιστοιχούν	30
Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης LDPE πειραματικής διάταξης άμμου	I
Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα LDPE πειραματικής διάταξης άμμου.....	I
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE πειραματικής διάταξης άμμου.....	I
Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης PP πειραματικής διάταξης άμμου	II
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα PP πειραματικής διάταξης άμμου.....	II
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη βινυλίου PP πειραματικής διάταξης άμμου	III
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εσωτερικού διπλού δεσμού PP πειραματικής διάταξης άμμου.....	III
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP πειραματικής διάταξης άμμου.....	IV
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη υδροξυλίου PP πειραματικής διάταξης άμμου ..	IV
Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου V	
Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου V	
Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου	V
Πίνακας 15: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου ..	VI
Πίνακας 16: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου ...	VI
Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη βινυλίου PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου VII	
Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εσωτερικού διπλού δεσμού PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	VII
Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	VIII
Πίνακας 20: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη υδροξυλίου PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου	VIII

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το πλαστικό

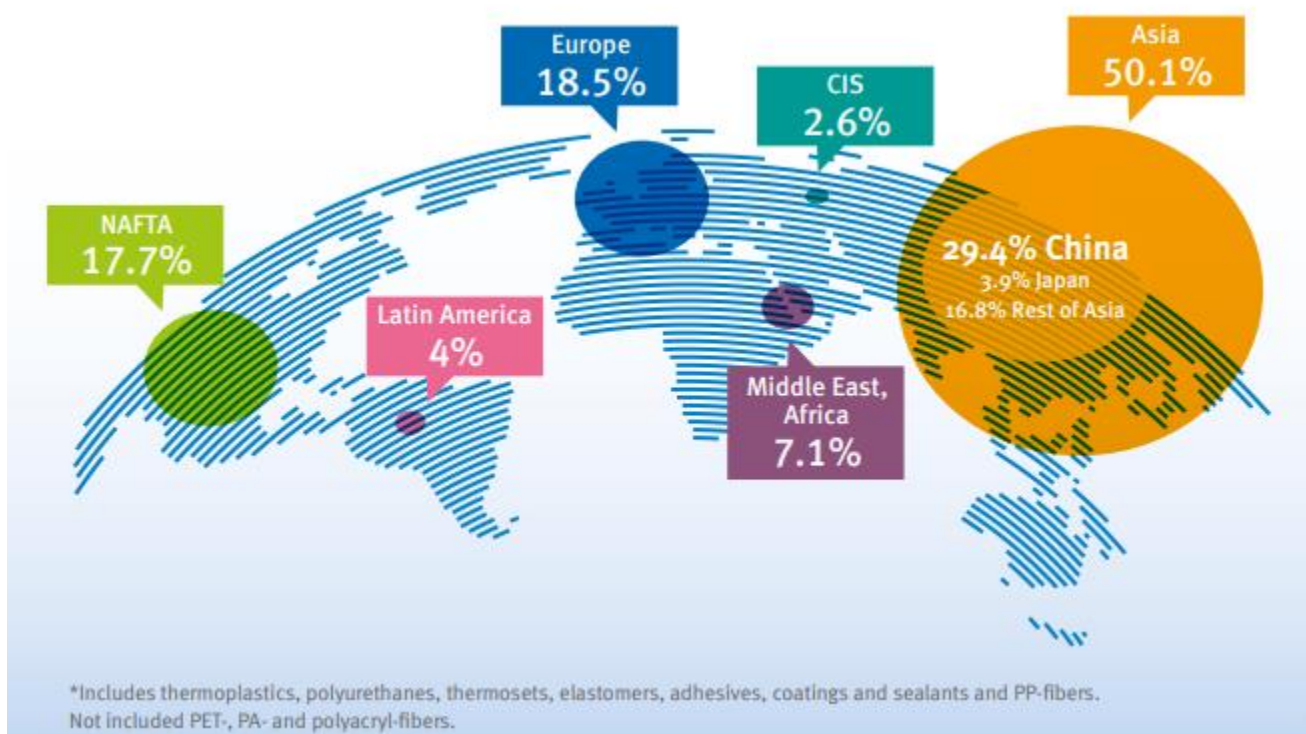
Το πλαστικό είναι ένα συνθετικό πολυμερές υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς, χάρη στην ευελιξία τους και τη χρήση τους σε διάφορους τομείς, όπως είναι η διατήρηση των τροφίμων, στον τομέα της υγείας κ.ά. Η οικογένεια των πλαστικών περιλαμβάνει μια ποικιλία διαφορετικών υλικών και διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα (PlasticsEurope, 2018). Στα θερμοπλαστικά περιλαμβάνονται τα πλαστικά που λιώνουν όταν θερμαίνονται και σκληραίνουν όταν ψύχονται. Έχουν την δυνατότητα να επαναθερμανθούν, να αναμορφωθούν και να καταψυχθούν επανειλημμένα. Παραδείγματα θερμοπλαστικών είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), ο πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (PET), το πολυστυρένιο (PS) κ.ά. Αντίθετα στα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά περιλαμβάνονται αυτά που υφίστανται μια χημική αλλαγή όταν θερμαίνονται και δεν μπορούν να λιώσουν ξανά και να μεταρρυθμιστούν. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων είναι η πολυουρεθάνη (PUR), ο εστέρας βινυλίου, η σιλικόνη, η φαινόλη – φορμαλδεΰδη κ.ά.

Το ελαφρύ βάρος των πλαστικών, το χαμηλό κόστος, η ανθεκτικότητα, η αντοχή τους στη διάβρωση, η θερμική και ηλεκτρική μόνωση τα καθιστούν κατάλληλα σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Ilyas et al., 2018). Οι περισσότερες κοινές εφαρμογές των πλαστικών περιλαμβάνουν τη συσκευασία, την κατασκευή, ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά είδη, έπιπλα, αυτοκίνητα, τα νοικοκυριά, τη γεωργία και άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Η επίδρασή τους στην κοινωνία είναι αναμφισβήτητη και τα πλαστικά μπορούν να θεωρηθούν εξαιρετικά σημαντικά λόγω των εφαρμογών τους στην καθημερινότητα του ανθρώπου.



Εικόνα 1 Τομείς χρήσης πλαστικών στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ, (Gourmelon, 2015)

Ως αποτέλεσμα των εκτεταμένων εφαρμογών τους, η παραγωγή πλαστικών έχει αυξηθεί, ιδιαίτερα τα τελευταία 60 χρόνια καθιστώντας τη μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες παγκόσμιες βιομηχανίες. Η επιχείρηση πλαστικών έχει αυξηθεί εντυπωσιακά από την καινοτομία των νέων τεχνολογιών για την παραγωγή πολυμερών από μια μεγάλη ποικιλία πετροχημικών. Περίπου το 4% του παγκοσμίου πετρελαίου και φυσικού αερίου που παράγεται χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για τα πλαστικά και περίπου το 3-4% χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας (Ilyas et al., 2018). Το 2017, η ετήσια πλαστική παραγωγή ανερχόταν σε 64,4 εκατομμύρια τόνους στην Ευρώπη και σε 348 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως (PlasticsEurope, 2018). Η πλειονότητα αυτών (60%) χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία συσκευασίας ακολουθούμενη από τον τομέα των κατασκευών και ενώ μόνο το 27,3% των συλλεγόμενων πλαστικών αποβλήτων κατέληξε σε χώρους υγειονομικής ταφής (Syranidou et al., 2019). Τα μέταλλα, το γυαλί και το χαρτί αντικαθίστανται ολοένα και περισσότερο από την πλαστική συσκευασία, ιδιαίτερα για τα τρόφιμα. Μέχρι το 2009, οι πλαστικές συσκευασίες αντιπροσώπευαν το 30% των πωλήσεων συσκευασιών (Gourmelon, 2015).



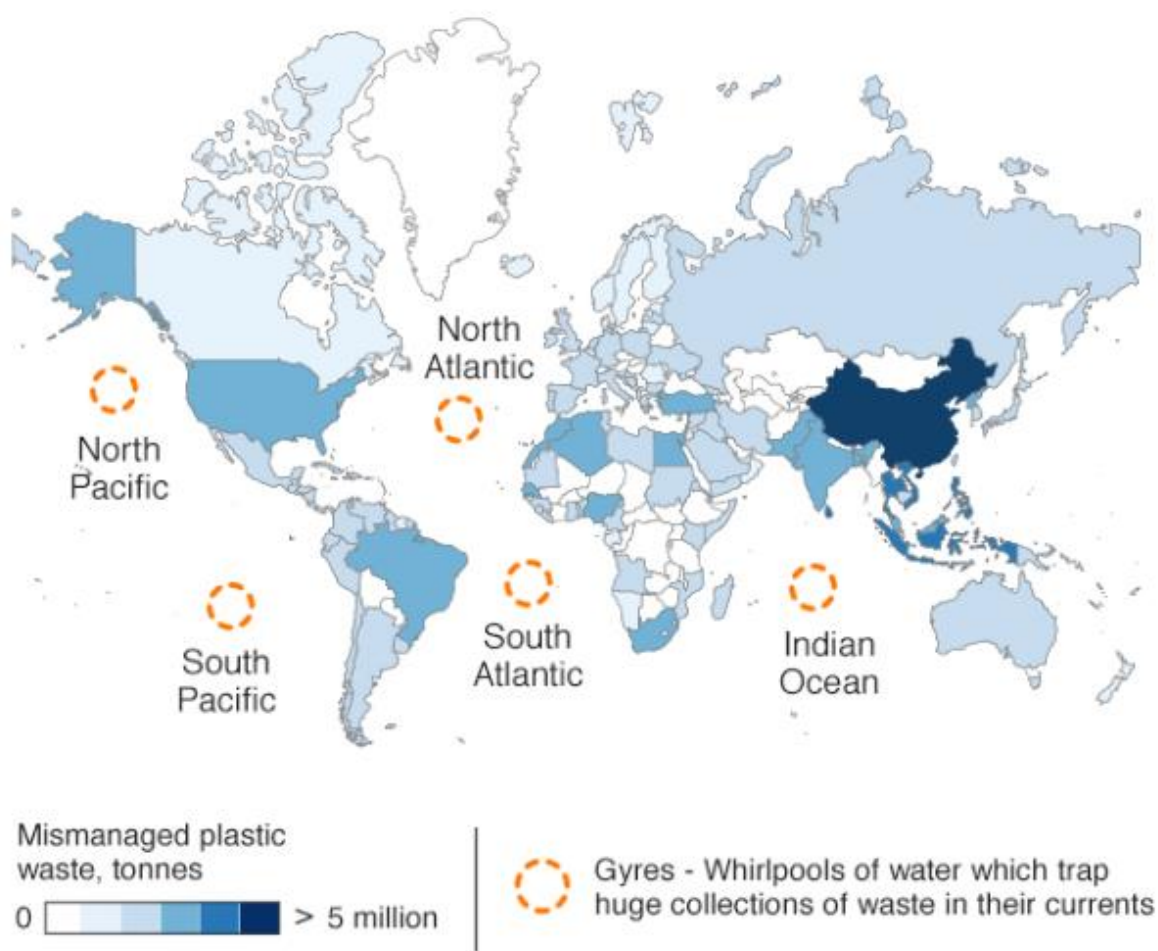
Εικόνα 2 Κατανομή παραγωγής πλαστικών παγκοσμίως, (PlasticsEurope, 2018)

1.2 Πλαστικά στο περιβάλλον

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα πλαστικά έχει καταστεί ένα από τα πιο πιεστικά περιβαλλοντικά ζητήματα λόγω της αυξανόμενης παραγωγής πλαστικών προϊόντων μίας χρήσης και της αδυναμίας επαναχρησιμοποίησής τους. Η πλαστική ρύπανση είναι πιο εμφανής στα ασιατικά και αφρικανικά έθνη, όπου τα συστήματα συλλογής απορριμμάτων είναι συχνά αναποτελεσματικά ή και ανύπαρκτα. Παράλληλα, και στις αναπτυσσόμενες χώρες με χαμηλά ποσοστά ανακύκλωσης υπάρχει πρόβλημα συλλογής πλαστικών απορριμμάτων.

Σήμερα, τα πλαστικά μιας χρήσης αντιπροσωπεύουν το 40% του πλαστικού που παράγεται κάθε χρόνο. Πολλά από αυτά τα προϊόντα έχουν διάρκεια ζωής μερικών μόνο λεπτών ή και ωρών αλλά μπορούν να παραμείνουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια.

Παρά τα οφέλη τους για την ανθρώπινη κοινωνία, τα υλικά των πλαστικών μπορούν να αποδειχτούν επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα απόβλητα από πλαστικό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το νερό και το έδαφος και να υποβαθμιστούν εν μέρει σε τοξικές χημικές ουσίες. Εάν αυτά τα τοξικά υποβαθμισμένα πολυμερή υλικά διεισδύσουν στους υπόγειους υδροφορείς, τότε προκαλούν ρύπανση των υπόγειων υδάτων και αλλαγή της ποιότητάς τους.



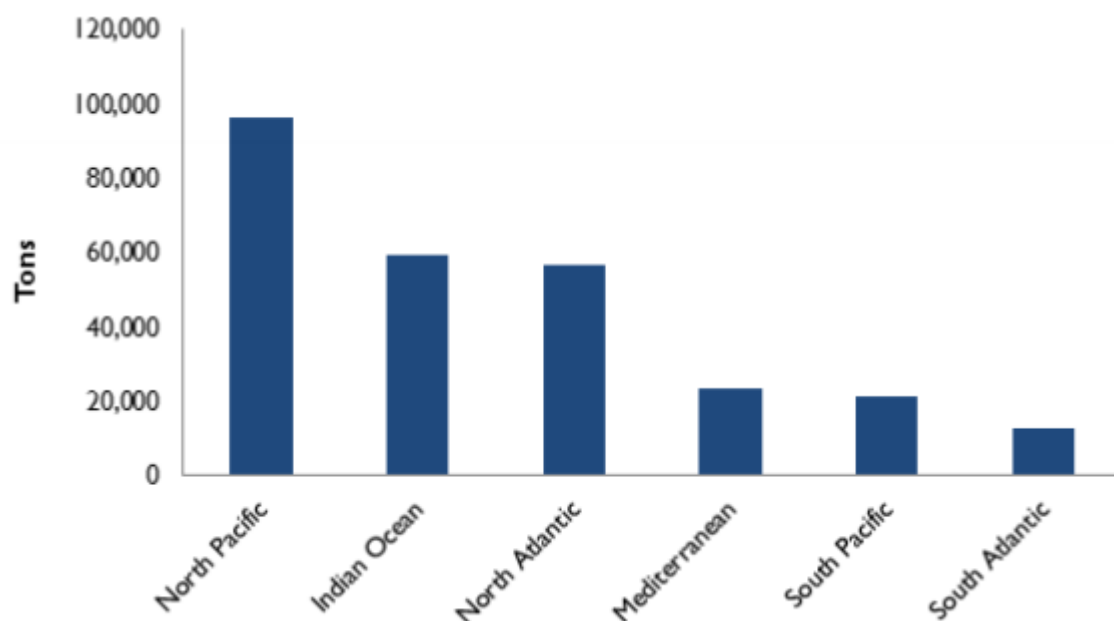
Εικόνα 3 Κατανομή πλαστικών απορριμάτων παγκοσμίως, 2015 (www.bbc.com)

Τα πλαστικά περιέχουν διάφορα είδη τοξικών συστατικών ως πρόσθετα, όπως δι- (2-αιθυλεξυλ)φθαλικό (DEHP), δισφαινόλη Α (BPA), πολυαλογονωμένες ενώσεις και βαρέα μέταλλα που ενέχουν δυνητικό κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Τα περισσότερα από αυτά τα πρόσθετα απελευθερώνονται εύκολα στο περιβάλλον πράγμα που οδηγεί σε βλαβερές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία όπως προβλήματα του ενδοκρινικού συστήματος. Καθώς τα πλαστικά δεν είναι εύκολα αποδομήσιμα και είναι πολύ σταθερά στο περιβάλλον, η διάθεσή τους έχει δημιουργήσει σήμερα ένα σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης. Έτσι, η διαχείρισή τους είναι σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Έχουν υιοθετηθεί αρκετές στρατηγικές για τη διαχείριση πλαστικών αποβλήτων, οι οποίες περιλαμβάνουν: την

ανακύκλωση, την εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής, την αποτέφρωση, τη μικροβιακή υποβάθμιση και τη μετατροπή τους σε χρήσιμα υλικά. Η ανακύκλωση του πλαστικού είναι μια δαπανηρή διαδικασία λόγω της συλλογής, διαλογής και επεξεργασίας των πλαστικών απορριμμάτων και επιπλέον η χαμηλή ποιότητα των ανακυκλωμένων προϊόντων περιορίζει την ευρεία εφαρμογή τους. Η τοποθέτησή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής καταλαμβάνει παραγωγική γη και το καθιστά ακατάλληλο για άλλες εφαρμογές. Η καύση και η πυρολυτική μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων οδηγεί στην εκπομπή επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, του διοξειδίου του άνθρακα και οργανικών ρύπων όπως οι διοξίνες (Ilyas et al., 2018).

1.3 Πλαστικά απορρίμματα στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η πλαστική ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον αυξάνεται σημαντικά και υπολογίστηκε ότι 4.8-12.7 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι πλαστικού εισήχθησαν στους ωκεανούς του κόσμου από χερσαίες πηγές μόνο το 2010 και η ροή των πλαστικών στους ωκεανούς προβλέπεται να αυξηθεί κατά μία τάξη μεγέθους μέσα στην επόμενη δεκαετία (Jambek et al. 2015). Τα πλαστικά απορρίμματα ρυπαίνουν πλέον τους θαλάσσιους οικότοπους από τα ρηχά νερά μέχρι τη βαθιά θάλασσα και έχουν αναγνωριστεί ως σημαντικό παγκόσμιο ζήτημα από τη Συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον (Napper & Thompson, 2019).

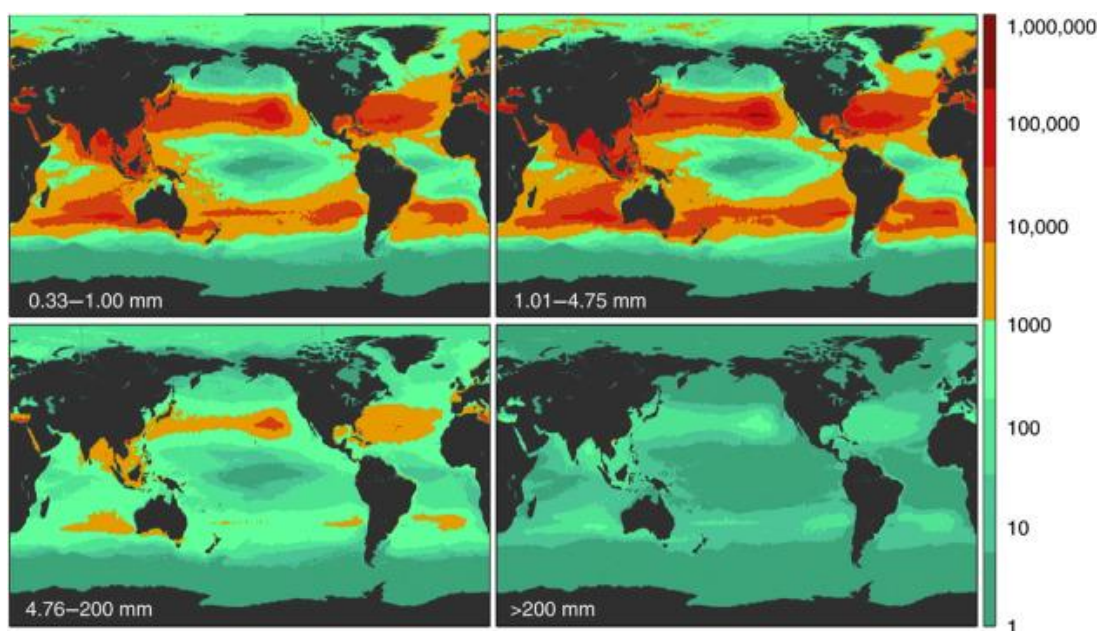


Εικόνα 4 Μόλυνση των ωκεανών από πλαστικά, 2014 (Gourmelon, 2015)

Τα θαλάσσια απορρίμματα έχουν δημιουργηθεί από τον άνθρωπο και έχουν απορριφθεί είτε σκόπιμα είτε από τον άνεμο σε ποτάμια, θάλασσες και παραλίες. Οι πηγές από τις οποίες τα απορρίμματα εισέρχονται στη θάλασσα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις χερσαίες και τις ωκεάνιες. Στις χερσαίες πηγές ανήκουν η βιομηχανία, τα λιμάνια, η ψυχαγωγική χρήση της ακτής και οι μη προστατευόμενοι χώροι υγειονομικής ταφής. Μεγάλο ποσοστό πλαστικών που απορρίπτεται στη θάλασσα οφείλεται σε τουριστικές και ψυχαγωγικές δραστηριότητες. Στις ωκεάνιες πηγές περιλαμβάνονται τα εμπορικά και επιβατικά πλοία, η αλιεία, ναυτιλιακές εγκαταστάσεις, όπως εξέδρες, υδατοκαλλιέργειες κ.ά. Τέλος, μέρος απορριμμάτων που

καταλήγει στο υδάτινο οικοσύστημα οφείλεται και σε καταστροφικά γεγονότα, όπως τσουνάμι, τυφώνες ή πλημμύρες (Napper & Thompson, 2019).

Μετά την απελευθέρωση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα πλαστικά υπολείμματα διασκορπίζονται λόγω της ανθεκτικότητάς τους από τον αέρα και τα ρεύματα. Συσσωρεύονται κυρίως σε εκβολές ποταμών, στους ωκεανούς και ακόμα και στον αρκτικό πάγο και βρίσκονται είτε στην επιφάνεια του νερού, είτε στον πυθμένα της θάλασσας, είτε επιπλέουν στο νερό. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η πλαστική ρύπανση στους ωκεανούς ανάλογα του μεγέθους των πλαστικών.



Εικόνα 5 Πλαστικά απορρίμματα στους ωκεανούς ανάλογα το μέγεθός τους(Napper & Thompson, 2019)

Τα πλαστικά που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον διακρίνονται σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών. Ανάλογα με τη διάμετρό τους διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Μακροπλαστικά (>20 mm)
- Μεσοπλαστικά (5-20 mm)
- Μικροπλαστικά (1μm-5 mm)
- Νανοπλαστικά (<1 μm)

Τα μακροπλαστικά αποτελούν πλαστικά αντικείμενα μεγαλύτερα από 20 mm. Επειδή είναι εύκολα ορατά, η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα μακροπλαστικά μπορεί να θεωρηθεί ως μια από τις πιο ανησυχητικές μορφές πλαστικής ρύπανσης. Η συσσώρευση μακροπλαστικών έχει αναφερθεί σε ένα ευρύ φάσμα οικοτόπων. Οι εκστρατείες καθαρισμού επικεντρώνονται συνήθως σε αυτά τα μεγαλύτερα αντικείμενα καθώς βρίσκονται σε αφθονία. Επίσης, λόγω του μεγέθους αυτών των αντικειμένων, είναι συχνά δυνατή η κατηγοριοποίησή τους σύμφωνα με την αρχική τους χρήση, για παράδειγμα συσκευασίες, προϊόντα αλιείας ή συντρίμια.

Πλαστικά απορρίμματα που είναι μεγαλύτερα από 5 mm αλλά μικρότερα από 20 mm ονομάζονται μεσοπλαστικά (Fath, n.d.). Είναι ορατά με γυμνό μάτι και προέρχονται από την αποδόμηση ή τον κατακερματισμό μακροπλαστικών.

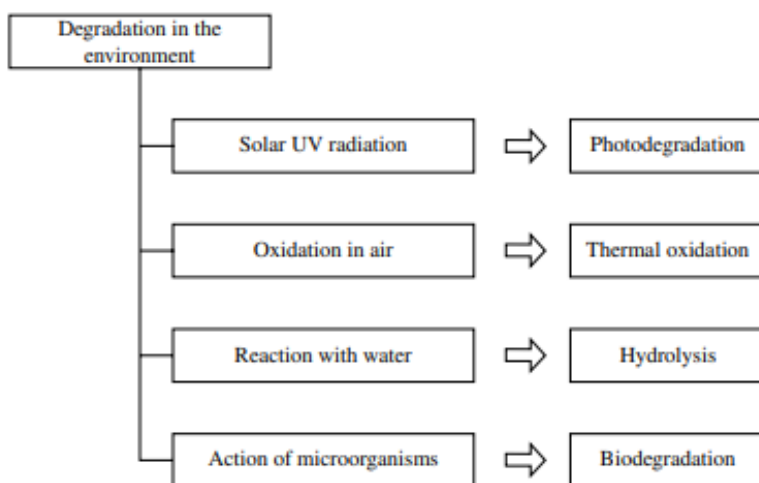
Τα μικροπλαστικά αποτελούν ένα ετερογενές εύρος μικρών πλαστικών σωματιδίων και ινών μήκους <5 mm. Τα μικροπλαστικά μπορούν στη συνέχεια να χωριστούν σε κατηγορίες με βάση την προέλευσή τους: πρωτογενή και δευτερογενή μικροπλαστικά. Στα πρωτογενή περιλαμβάνονται αυτά που εισέρχονται απευθείας στο περιβάλλον ενώ τα δευτερογενή προέρχονται από τον κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων.

Τα νανοπλαστικά είναι ίσως η λιγότερο γνωστή κατηγορία μεγέθους πλαστικών αλλά ενδεχομένως και η πιο επικίνδυνη. Προκύπτουν από τον κατακερματισμό μεγαλύτερων πλαστικών και την αποδόμηση αυτών. Το μέγεθός τους καθιστά δύσκολη την ανίχνευσή τους στα θαλάσσια ύδατα και στο παράκτιο περιβάλλον και επομένως είναι δύσκολη η ποσοτικοποίησή τους (Fath, n.d.). Η ανίχνευσή τους γίνεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες στο εργαστήριο.

1.4 Αποδόμηση πλαστικών

Το πλαστικό παίζει σημαντικό ρόλο στην καθημερινότητά μας, είναι απαραίτητο για την οικονομία και το βρίσκουμε σε μια μεγάλη ποικιλία καταναλωτικών προϊόντων, επειδή είναι ελαφρύ, ανθεκτικό και φθινό. Λόγω της σταθερότητας και της υψηλής ανθεκτικότητάς τους, τα πλαστικά παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους αποδόμησης και τείνουν να συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τα πλαστικά αναμένεται να παραμείνουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες ή και χιλιάδες χρόνια. Το γεγονός των αυξανόμενων ποσοτήτων στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στο θαλάσσιο περιβάλλον δημιουργεί αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία.

Κατά την αποδόμηση του πλαστικού μεταβάλλονται οι ιδιότητες του υλικού και το μοριακό βάρος του. Τελικός στόχος της αποδόμησης είναι η ανοργανοποίηση του πλαστικού, η μετατροπή του δηλαδή σε ανόργανα μόρια όπως το CH_4 , NH_3 , και CO_2 (Anthony L., 2015). Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει δεκαετίες ή αιώνες. Η ανοργανοποίηση εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται, αν για παράδειγμα βρίσκεται σε παράκτια ή θαλάσσια ζώνη, καθώς και από παράγοντες όπως η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία. Οι τρόποι αποδόμησης ενός πλαστικού στο περιβάλλον είναι η φωτοαποδόμηση, η θερμική οξείδωση, η υδρόλυση και η βιοαποδόμηση όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 6 Τρόποι αποδόμησης πλαστικών στο περιβάλλον (Anthony L., 2015)

Στην Εικόνα 6 απεικονίζονται οι τρόποι αβιοτικής αποδόμησης των πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον ανάλογα με τη ζώνη στην οποία βρίσκονται (βλ. Εικόνα 7). Τα πλαστικά που βρίσκονται στην παράκτια ζώνη, όπως είναι οι παραλίες, υποβάλλονται σε φωτο-οξειδωτική αποδόμηση καθώς εκτίθενται σε άμεσο ηλιακό φως. Απορροφούν επίσης υπέρυθρη ηλιακή ακτινοβολία που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνειά τους, ειδικά όταν αυτά είναι σκουρόχρωμα. Ανάλογα με την εποχή, τα πλαστικά μπορεί να συναντήσουν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που προάγουν την ταχύτερη οξειδωτική αποδόμηση τους σε συνδυασμό με τη UV-B ακτινοβολία (Anthony L., 2015). Οι μηχανισμοί αποδόμησης των πλαστικών δειγμάτων στην υπερ-παράκτια ζώνη δεν διαφέρουν από αυτούς στην παράκτια (Anthony L., 2015).

Το ποσοστό αποδόμησης των πλαστικών που βρίσκονται στην επιφάνεια της θάλασσας και επιπλέουν είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό των πλαστικών που βρίσκονται στην παράκτια ζώνη (Anthony L., 2015). Αυτό συμβαίνει διότι το θαλασσινό νερό διατηρεί χαμηλή τη θερμοκρασία της επιφάνειάς του πλαστικού και εμποδίζει τη συσσώρευση θερμότητας. Επιπλέον, στην επιφάνεια του πλαστικού δημιουργείται ένα στρώμα από βιοφίλμ το οποίο το προστατεύει από την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία και καθυστερεί την οξείδωσή του. Τέλος, οι ρυθμοί οξείδωσης εξαρτώνται από το οξυγόνο που είναι διαθέσιμο στο περιβάλλον. Στο θαλασσινό νερό η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι χαμηλότερη από τον αέρα.

Για τους ίδιους λόγους η αποδόμηση στον πυθμένα της θάλασσας είναι ακόμα πιο δύσκολη εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας και της χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου.

Zone	Description	Agencies	
Supralittoral	Beach above water line	Photodegradation (accelerated) ^a	~20% oxygen
Intertidal	Beach between tidal marks	Photodegradation	~20% oxygen
Surface water	Water surface	Photodegradation	~5 ml/l of seawater
Deep water and sediment	Ocean bottom	Very slow biodegradation	—

^aThe degradation is accelerated because of high sample temperatures.

Εικόνα 7 Θαλάσσιες ζώνες αποδόμησης πλαστικών (Anthony L., 2015)

1.4.1 Φωτο-αποδόμηση

Από τους διάφορους μηχανισμούς αποδόμησης που αναφέρθηκαν, η φωτοαποδόμηση διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στην υποβάθμιση των πλαστικών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η ενέργεια την ηλιακής ακτινοβολίας είναι αρκετή για να διασπάσει τους δεσμούς του πολυμερούς. Έτσι, η διάρκεια ζωής των πολυμερών εξαρτάται από το ηλιακό φως (Singh & Sharma, 2008). Η μέγιστη αποδόμηση λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά μήκη κύματος για κάθε είδος πλαστικού, καθώς εξαρτάται από τους υπάρχοντες δεσμούς του, π.χ για το πολυαιθυλένιο είναι περίπου στα 300 nm ενώ για το πολυπροπυλένιο στα 370 nm (Singh & Sharma, 2008). Η φωτοαποδόμηση αλλάζει τις χημικές, φυσικές, μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού, προκαλεί αλλαγές στο μοριακό του βάρος και αλλαγή χρώματος (κιτρίνισμα). Ο

μηχανισμός της φωτοαποδόμησης αποτελείται από τρία στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό.

Έναρξη (initiation)

Στο στάδιο της έναρξης απορροφάται υπεριώδης φως, αρκετό ώστε να σπάσει τους χημικούς δεσμούς της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς και να δημιουργήσει τις αρχικές ελεύθερες ρίζες. Οι δεσμοί που διασπώνται είναι C-C και C-H. Η απορρόφηση του φωτός γίνεται από ειδικές ακόρεστες χρωμοφόρες ομάδες, όπως οι καρβονυλικές ομάδες, κετόνες. Κάποια πολυμερή που δεν διαθέτουν χρωμοφόρες ομάδες είναι το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, τα οποία όμως λόγω εξωτερικών προσμίξεων ή δομικών ανωμαλιών μπορούν να επιτρέψουν την φωτοαπορρόφηση σε κάποιο βαθμό (Gewert, Plassmann, & MacLeod, 2015).

Διάδοση (propagation)

Στο στάδιο της διάδοσης σχηματίζεται ρίζα υδροϋπεροξειδίου με την αντίδραση του οξυγόνου και της ελεύθερης ρίζας που δημιουργήθηκε κατά την έναρξη. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται κι άλλες αντιδράσεις αυτοξειδωσης με τελικό αποτέλεσμα την διάσπαση της αλυσίδας (chain scission) ή τη σύνδεση αλυσίδων (cross linking) μέσω ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών. Ο μηχανισμός διάσπασης της αλυσίδας τείνει να αυξάνει την κρυσταλλικότητα του μορίου κατά τη γήρανση ενώ αντίθετα η σύνδεση αλυσίδων οδηγούν στη μείωση της κρυσταλλικότητας του μορίου.

Τερματισμός (termination)

Η διαδικασία της φωτοαποδόμησης ολοκληρώνεται με τον σχηματισμό αδρανών προϊόντων από τον συνδυασμό ελεύθερων ριζών που έχουν δημιουργηθεί. Στα αδρανή προϊόντα ανήκουν ομάδες που περιέχουν οξυγόνο όπως καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, ολεφίνες. Η παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων αποτελεί δείκτη γήρανσης του πολυμερούς. Κατά τον τερματισμό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς ελαττώνεται και αλλάζουν οι μηχανικές του ιδιότητες. Το υλικό γίνεται πιο εύθραυστο, θρυμματίζεται πιο εύκολα γεγονός που αυξάνει τις διαθέσιμες επιφάνειες για περαιτέρω αντιδράσεις.

1.4.2 Θερμο-οξειδωτική αποδόμηση

Οι διαδικασίες της φωτο-αποδόμησης και της θερμικής αποδόμησης είναι παρόμοιες και ταξινομούνται στις οξειδωτικές αποδομήσεις. Η κύρια διαφορά τους είναι η ακολουθία των βημάτων έναρξης που οδηγούν στον κύκλο αυτοξειδωσης. Επίσης, οι αντιδράσεις της θερμο-οξειδωτικής αποδόμησης λαμβάνουν χώρα σε όλο τον όγκο του πολυμερούς και όχι μόνο στην επιφάνειά του, όπως στην φωτο-αποδόμηση (Singh & Sharma, 2008). Ο μηχανισμός της θερμοοξειδωτικής αποδόμησης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 100°C, θερμοκρασίες που είναι δύσκολο να εμφανιστούν στο περιβάλλον, πόσο μάλλον στο θαλάσσιο (Gardette et al. 2013). Προϊόντα της θερμο-οξειδωτικής αποδόμησης πολυεστέρων αποτελούν η φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, CO₂ και H₂O. Επίσης, διάφορες άλλες ενώσεις όπως οι υδροξυαλδεΐδες, τα υδροξυοξέα, τα αλδεϋδικά οξέα, κλπ. αναγνωρίζονται σε μικρές ποσότητες (Singh & Sharma, 2008). Αποτέλεσμα του μηχανισμού αυτού είναι η υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς όπως η δυσκαμψία, η αλλαγή χρώματος, ρωγμές κ.ά.

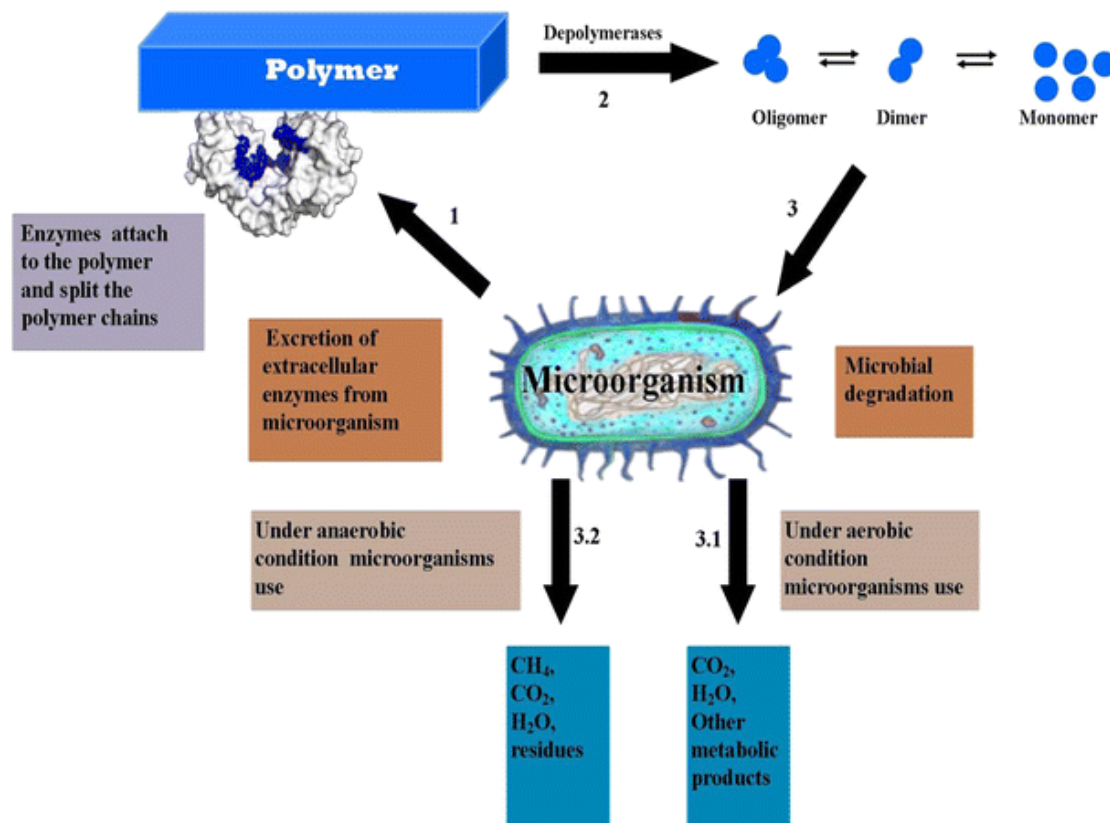
1.4.3 Υδρόλυση

Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε πολυμερή με υδρολυτικά ασταθείς δεσμούς, οι οποίοι πρέπει να είναι υδρόφιλοι για την πρόσβαση του ύδατος. Το νερό προστίθεται στο μακρομόριο, η αλυσίδα διασπάται και δημιουργούνται δύο ή περισσότερες αλυσίδες (Ioakeimidis et al. 2016). Οι εστέρες είναι οι βασικές λειτουργικές ομάδες που αλληλεπιδρούν με το νερό. Στο πρώτο στάδιο της αποδόμησης γίνεται τυχαία διάσπαση υδρολυτικού εστέρα και η διάρκεια της αποδόμησης εξαρτάται από το αρχικό μοριακό βάρος του πολυμερούς και από τη χημική του δομή (Singh & Sharma, 2008).

1.4.4 Βιοαποδόμηση

Ως βιοαποδόμηση ορίζεται η διαδικασία η οποία είναι ικανή να αποσυνθέσει τα υλικά σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, νερό, ανόργανες ενώσεις ή βιομάζα, όπου ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ενζυματική δράση των μικροοργανισμών που μετράται με τυποποιημένες δοκιμές, σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο, αντανakλώντας τις διαθέσιμες συνθήκες διάθεσης (Singh & Sharma, 2008). Η βιοαποδόμηση των πλαστικών περιλαμβάνει ενζυματική και μη ενζυματική υδρόλυση. Ο τύπος του οργανισμού, η φύση της προεπεξεργασίας και τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς είναι μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διαδικασιών βιοαποδόμησης. Επιπλέον, η κρυσταλλικότητα, ο τύπος των λειτουργικών ομάδων, η τακτικότητα, τα χημικά συστατικά, το μοριακό βάρος και τα πρόσθετα που υπάρχουν στα πολυμερή είναι μερικά από τα σημαντικά χαρακτηριστικά για την αποδόμηση των πλαστικών (Artham & Doble, 2008). Επίσης περιβαλλοντικοί παράμετροι επηρεάζουν τον μηχανισμό της βιοαποδόμησης όπως το ποσοστό υγρασίας, PH, θερμοκρασία, θρεπτικά συστατικά, αλατότητα, λόγος C/N.

Κατά την αποδόμηση, οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν ένζυμα που διασπούν τα σύμπλοκα πολυμερών σε μικρότερα μόρια όπως τα διμερή και τα μονομερή. Έτσι, τα μικρά μόρια είναι πολύ πιο μικρά ώστε να περάσουν από τις ημιδιαπερατές μεμβράνες ενός βακτηριακού κυττάρου για να χρησιμοποιηθούν ως ενέργεια και πηγή άνθρακα. Οι αντιδράσεις βιοαποδόμησης περιλαμβάνουν αερόβιους και αναερόβιους μηχανισμούς (Ahmed et al., 2018). Η εξόρυξη οργανικών ενώσεων παρέχει διοξείδιο του άνθρακα και νερό υπό αερόβιες συνθήκες και μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα υπό αναερόβιες συνθήκες. Η αβιοτική υδρόλυση, η φωτο-οξειδωση και η φυσική αποσύνθεση των πολυμερών μπορεί να ενισχύσουν τη βιοαποδόμηση των πολυμερών αυξάνοντας την επιφάνεια τους για μικροβιακή αποικιοποίηση ή μειώνοντας το μοριακό βάρος (Singh & Sharma, 2008). Έτσι η αποδόμηση των πολυμερών μπορεί να είναι συνδυασμός βιοτικών και αβιοτικών παραγόντων.

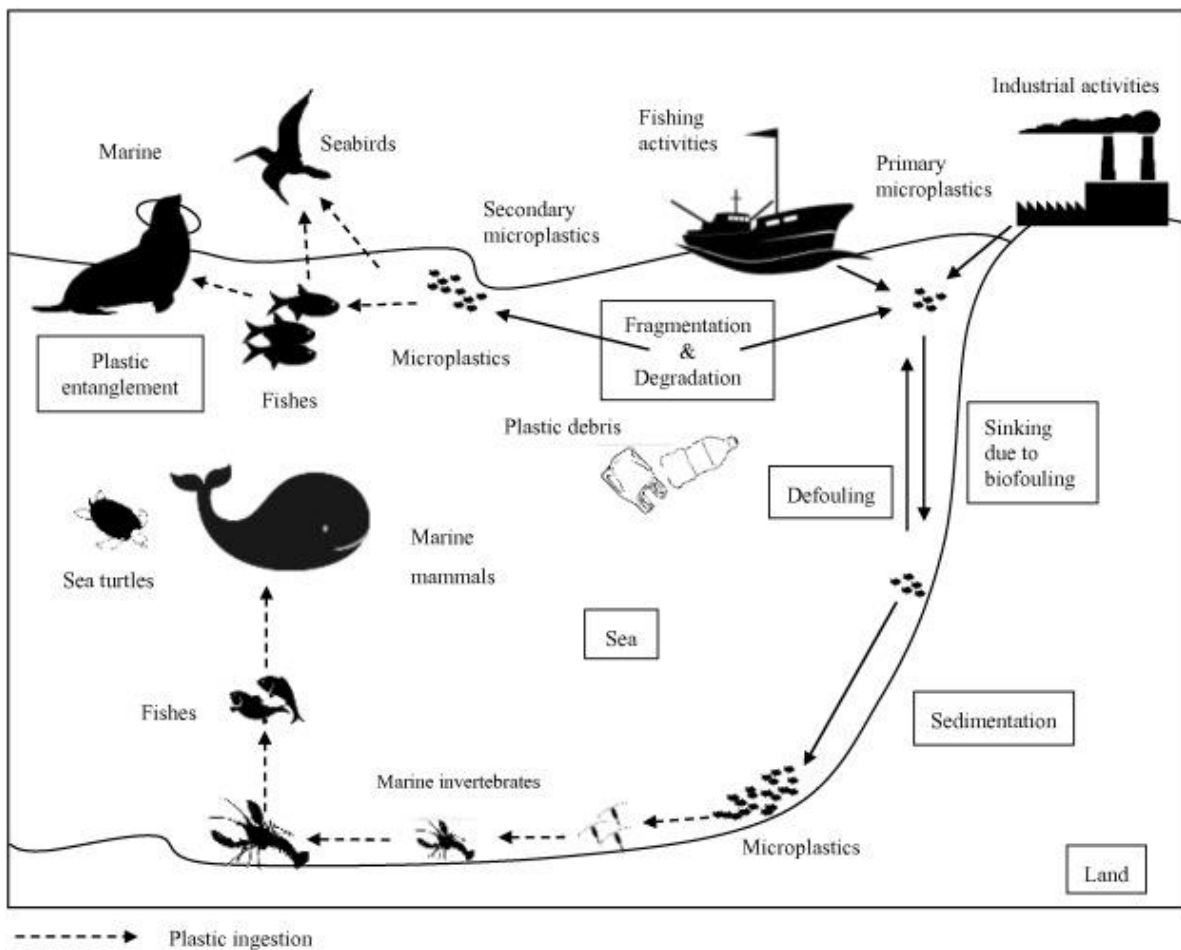


Εικόνα 8 Μηχανισμοί βιοαποδόμησης πλαστικών υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Ahmed et al., 2018)

1.5 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ

Οι επιπτώσεις που μπορούν να προκληθούν από τα θαλάσσια πλαστικά απορρίμματα διακρίνονται σε 3 βασικές κατηγορίες (Galgani et al. 2010) :

- Οικολογικές επιπτώσεις: Οι οποίες διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες, στην χλωρίδα και στην πανίδα.
- Οικονομικές επιπτώσεις: Όπως οικονομικές χρεώσεις για την αποκατάσταση παράκτιας παραθεριστικής ζώνης, οικονομικές απώλειες στην εμπορική αλιεία και πολλά άλλα παραδείγματα που ζημιώνουν τις αρμόδιες αρχές
- Κοινωνικές επιπτώσεις : Αισθητική υποβάθμιση τοπίου, δημόσια ασφάλεια



Εικόνα 9 Πιθανές οδοί μεταφοράς πλαστικών απορριμμάτων και οι βιολογικές τους αλληλεπιδράσεις (LI, TSE, & FOK, 2016)

1.5.1 Οικολογικές επιπτώσεις

Οι οικολογικές επιπτώσεις της παρουσίας των πλαστικών στην παράκτια και θαλάσσια ζώνη διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες. Οι άμεσες επιπτώσεις περιλαμβάνουν τους κινδύνους κατάποσης και παγίδευσης των θαλάσσιων οργανισμών που οδηγούν σε θάνατο αυτών. Στις έμμεσες επιπτώσεις περιλαμβάνονται διάφορες χημικές ουσίες και ρύποι που προσλαμβάνουν οι οργανισμοί κατά την κατάποση πλαστικών τα οποία αποτελούν κίνδυνο για αυτούς.

Άμεσες επιπτώσεις

Εκατοντάδες χιλιάδες θαλάσσια πτηνά και θηλαστικά παγιδεύονται σε αλιευτικά εργαλεία χωρίς να υπάρχουν ακριβείς εκτιμήσεις για τον πραγματικό αριθμό των ζώων αυτών. Δίκτυα, σχοινιά, μπαλόνια, πλαστικές σακούλες είναι μερικά από τα πλαστικά απορρίμματα στα οποία ενδέχεται να παγιδευτούν οι θαλάσσιοι οργανισμοί. Παράγοντες που αυξάνουν τους κινδύνους εμπλοκής αποτελούν το μέγεθος και η δομή των αντικειμένων. Παράλληλα, εκτός από την περιοχή της θάλασσας, και στην παράκτια περιοχή υπάρχει κίνδυνος παγίδευσης των ζώων. Για παράδειγμα, οι θαλάσσιες χελώνες είναι επιρρεπείς σε εμπλοκή και παγίδευση σε πλαστικά απορρίμματα στο δρόμο τους προς τη θάλασσα. Η «παιχνιδιάρικη» συμπεριφορά των θαλάσσιων θηλαστικών, η περιέργεια σε συνδυασμό με την έλλειψη εμπειρίας μπορεί να αυξήσουν τον κίνδυνο παγίδευσης. Ακόμα, θαλάσσια πτηνά χρησιμοποιούν θαλάσσια φύκια για να χτίσουν τις φωλιές τους, αλλά είναι γνωστό ότι συχνά

ενσωματώνουν σχοινιά, δίχτυα και άλλα πλαστικά θραύσματα που βρίσκουν στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον. Οι οργανισμοί που έχουν παγιδευτεί κινδυνεύουν να πεθάνουν λόγω τραυματισμών και περιορισμένων κινήσεων, είτε από ασιτία.



Εικόνα 10 Κάβουρας παγιδευμένος από σχοινιά (www.planetlovelife.com)



Εικόνα 11 Πελεκάνος παγιδευμένος από πλαστική σακούλα (www.oceanlight.com)

Η κατάποση πλαστικών μπορεί να προκαλέσει άμεση θνησιμότητα. Ανάλογα με το είδος και τη μορφή του αντικειμένου, η κατάποσή του μπορεί να οδηγήσει στην έμφραξη της γαστρεντερικής οδού ή στον τραυματισμό της με αποτέλεσμα τον θάνατο του ζώου. Ακόμα και μικρά κομμάτια πλαστικού μπορεί να προκαλέσουν έμφραξη. Τα θαλάσσια πτηνά είναι πιο επιρρεπή στην κατάποση πλαστικών καθώς μπορούν εύκολα να μπερδέψουν το θήραμά τους με το πλαστικό, όπως και οι θαλάσσιες χελώνες που συχνά μπερδεύουν τις πλαστικές σακούλες με τις μέδουσες. Ένας από τους παράγοντες που συχνά θεωρείται ότι επηρεάζει την κατανάλωση θαλάσσιων συντριμμίων είναι το χρώμα, καθώς συγκεκριμένα χρώματα ενδέχεται να προσελκύσουν τα αρπακτικά ζώα όταν μοιάζουν με το χρώμα του θηράματός τους. Θαλάσσιοι οργανισμοί όπως οστρακοειδή, ψάρια, θαλάσσια πτηνά, φάλαινες καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού μαζί με την τροφή τους οι οποίες μπορεί να περιέχουν πλαστικά απορρίμματα ή μικροπλαστικά.

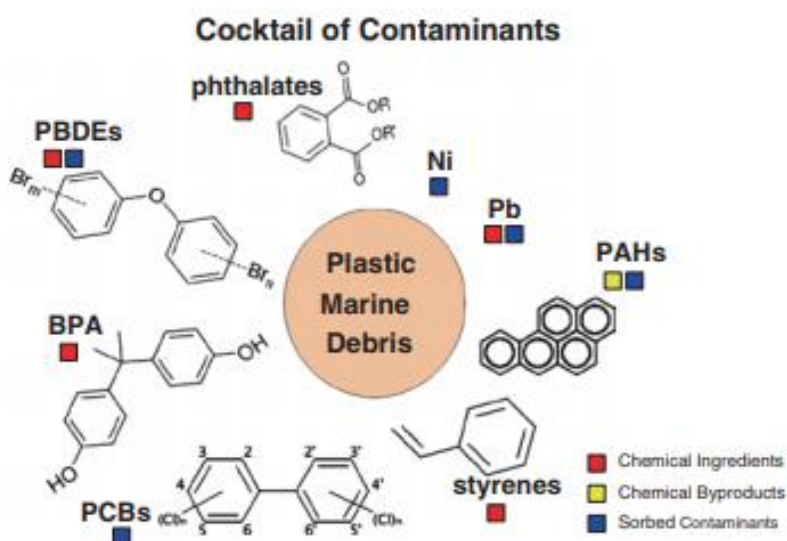


Εικόνα 12. Χελώνα που πέθανε καταναλώνοντας περισσότερα από 20 μικρά κομμάτια πλαστικού (www.csiro.au)

Έμμεσες επιπτώσεις

Οι χημικές ουσίες που προστίθενται στα πλαστικά κατά την κατασκευή τους αποτελούν μία ακόμα πηγή ανησυχίας. Τα πλαστικά απορρίμματα συνδέονται με ένα μείγμα χημικών ουσιών που περιλαμβάνει χημικές ουσίες που προστίθενται κατά την παρασκευή του πλαστικού αλλά και χημικές ουσίες που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον και συσσωρεύονται στα πλαστικά θραύσματα. Το γεγονός αυτό είναι ανησυχητικό για το πώς το μείγμα αυτό επηρεάζει το θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον. Το μείγμα και οι συγκεντρώσεις των επικίνδυνων χημικών ουσιών ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του

πλαστικού, τον τόπο απόρριψης του υλικού και τον χρόνο παραμονής του στο υδάτινο περιβάλλον. Η πρόσληψη αυτών των ουσιών από τους οργανισμούς μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των αλλαγών στη συμπεριφορά, ηπατική τοξικότητα και ενδοκρινικές διαταραχές. Δεδομένου ότι τα πλαστικά έχουν περάσει στην τροφική αλυσίδα, οι χημικές ουσίες απειλούν και την υγεία του ανθρώπου.



Εικόνα 13 Ουσίες που συνδέονται με θαλάσσια πλαστικά υπολείμματα. Οι ουσίες που σχετίζονται με τα θαλάσσια αντικείμενα περιλαμβάνουν χημικά συστατικά (κόκκινα τετράγωνα), υποπροϊόντα κατασκευής (κίτρινα τετράγωνα) και αυτά που συσσωρεύονται από τα γύρω ωκεάνια ύδατα στο θαλάσσιο περιβάλλον (μπλε τετράγωνα) (Chen, 2015)

1.5.2 Οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις

Οι οικονομικές επιπτώσεις περιλαμβάνουν το οικονομικό κόστος στις δαπάνες, την ευημερία και τα έσοδα. 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).

Οι παράκτιοι δήμοι επηρεάζονται οικονομικά από τα θαλάσσια απορρίμματα, κυρίως λόγω του άμεσου κόστους της διατήρησης των καθαρών παραλιών, και των ευρύτερων επιπτώσεων στον τουρισμό και την αναψυχή. Η αισθητική υποβάθμιση παράκτιας και θαλάσσιας περιοχής αποτρέπει τον παραθεριστή να τις επισκεφτεί. Η διασφάλιση ότι οι παραλίες είναι καθαρές, ελκυστικές και ασφαλείς για τους επισκέπτες αποτελεί προτεραιότητα για τους δήμους. Σε τουριστικές περιοχές όπου οι ακτές συνεισφέρουν σημαντικά στην οικονομία, οι δαπάνες που προκύπτουν για την αποκατάστασή τους από τα θαλάσσια απορρίμματα μπορεί να είναι σημαντικές.

Οι βιομηχανίες ναυτιλίας και ιστιοπλοΐας αντιμετωπίζουν οικονομικά προβλήματα, με λιμάνια και μαρίνες που επιβαρύνονται από το κόστος της απομάκρυνσης απορριμμάτων από τις εγκαταστάσεις τους προκειμένου να διατηρηθούν ασφαλή και ελκυστικά για τους χρήστες.

Ο αλιευτικός τομέας θεωρείται πιο συχνά ως πηγή θαλάσσιων απορριμμάτων, αλλά επιβαρύνεται και αυτός οικονομικά. Άμεσες οικονομικές επιπτώσεις προκύπτουν από την ανάγκη επισκευής και αντικατάστασης των εργαλείων που έχουν καταστραφεί ή χαθεί εξαιτίας των θαλάσσιων απορριμμάτων καθώς και η απώλεια εσόδων λόγω του χρόνου

αποκατάστασης και η απώλεια εσόδων από μειωμένα ή μολυσμένα αλιεύματα που προκύπτουν από τα θαλάσσια απορρίμματα.



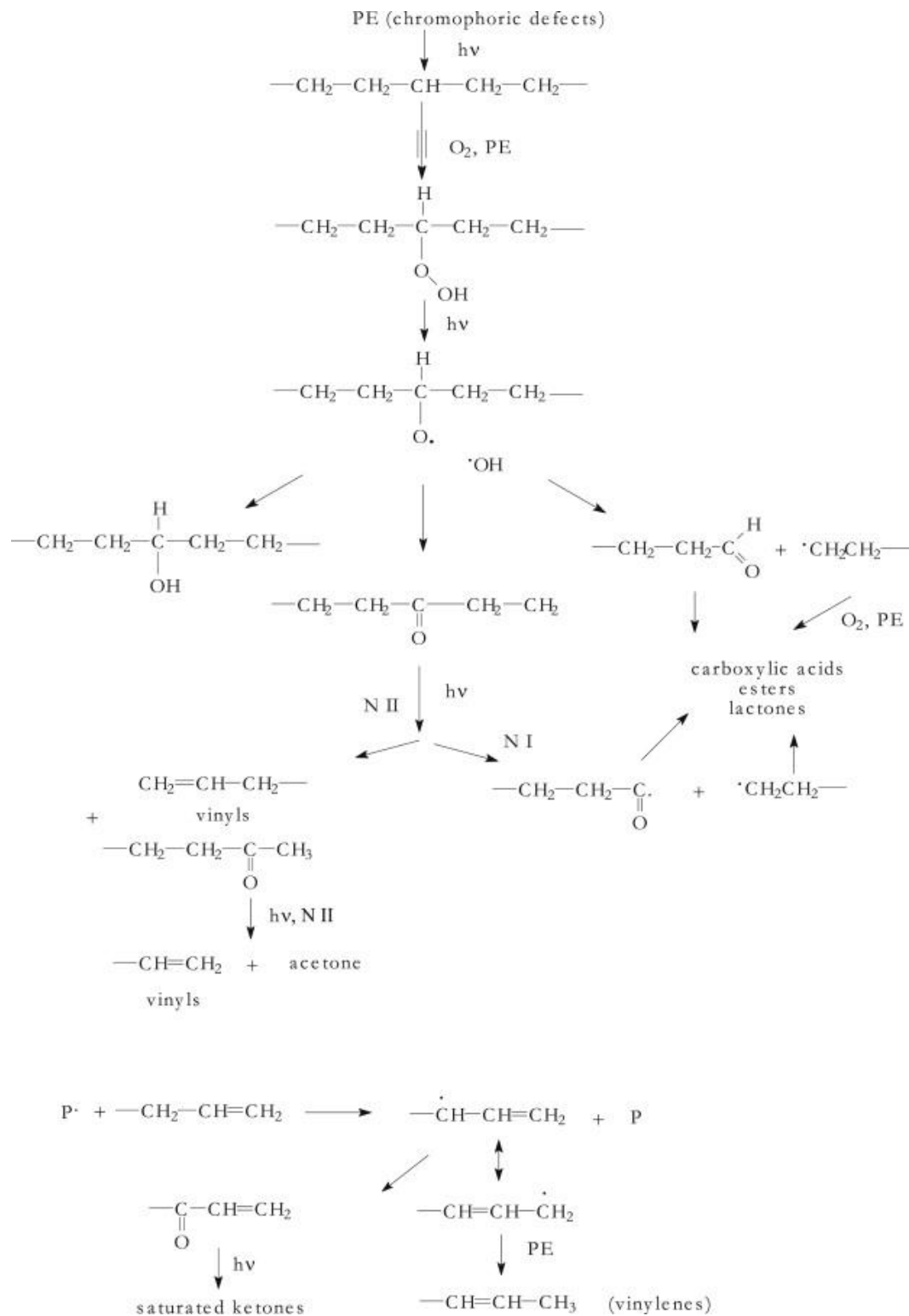
Εικόνα 14 Παραλία Korle Gonno, Ghana (www.graphic.com)

1.6 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) είναι ένα θερμοπλαστικό που προκύπτει από το μονομερές αιθυλένιο, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία υψηλής πίεσης μέσω του πολυμερισμού ελεύθερων ριζών. Το LDPE είναι ένα υψηλά διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο (PE), όπου η υψηλή του διάπλωση παρέχει χαμηλή κρυσταλλικότητα και πυκνότητα στο μόριο, από 0,917 έως 0,930 g/cm³. Έτσι χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη σκληρότητα, ακαμψία και αντοχή, αλλά με μεγαλύτερη ολκιμότητα.

Το LDPE ήταν το πρώτο πλαστικό που εισήχθη σε κοινή εμπορική χρήση στις συσκευασίες, στα τέλη της δεκαετίας του 1940. Χρησιμοποιείται ευρέως σε συσκευασίες όπως φύλλα, δίσκοι και πλαστικές σακούλες τόσο για τρόφιμα όσο και για μη εδώδιμες χρήσεις. Χρησιμοποιείται επίσης ως προστατευτική μεμβράνη σε χαρτί, υφάσματα και άλλα πλαστικά.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ο μηχανισμός φωτοξείδωσης που αντιπροσωπεύει τις κύριες οδούς αποδόμησης του PE. Με την απορρόφηση του φωτός, απομακρύνεται ένα υδρογόνο από τη μακρομοριακή αλυσίδα και δημιουργείται ελεύθερη ρίζα. Στη συνέχεια σχηματίζονται τα υδροϋπεροξειδία, πρωτογενή φωτοπροϊόντα, τα οποία αποσυντίθενται παράγοντας τελικά αλδεΐδες, υδροξύλια, κετόνες. Με τη φωτόλυση των κετόνων σχηματίζονται βινύλια και ακετόνες ενώ από τις αλδεΐδες προκύπτουν καρβοξυλικά οξέα, εστέρες και λακτόνες (Gardette et al., 2013).

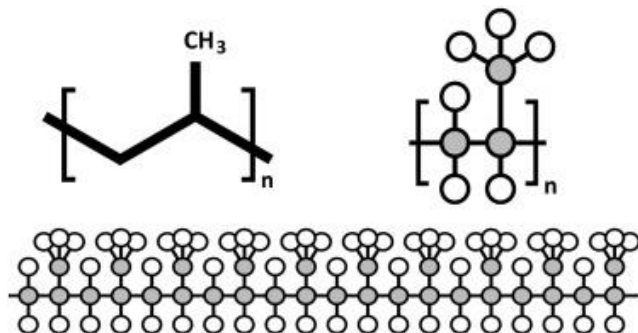


Εικόνα 15 Φωτο-αποδόμηση πολυαιθυλενίου PE, (Gardette et al., 2013)

1.7 Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές και είναι το δεύτερο πιο ευρέως παραγόμενο πλαστικό μετά το πολυαιθυλένιο. Δημιουργείται μέσω του πολυμερισμού του μονομερούς προπυλενίου. Οι ιδιότητές του είναι παρόμοιες με του πολυαιθυλενίου, αλλά είναι πιο σκληρό και ανθεκτικό στη θερμότητα. Το πολυπροπυλένιο

χαρακτηρίζεται από ανθεκτικότητα σε πολλά οξέα, αλκάλια και διαλύτες. Η πυκνότητά του κυμαίνεται από 0.895 έως 0.92 g/cm³ ενώ η κρυσταλλικότητά του στο 30-60%. Ο μηχανισμός αποδόμησής του είναι παρόμοιος με αυτόν του πολυαιθυλενίου.

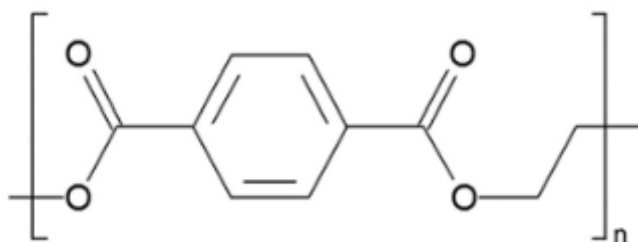


Εικόνα 16 Πολυπροπυλένιο PP

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε μία ευρεία ποικιλία εφαρμογών, όπως είναι η συσκευασία, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (π.χ., σχοινιά, χαλιά κλπ.), χαρτικά, πλαστικά μέρη και επαναχρησιμοποιούμενα δοχεία διαφόρων τύπων, σε εργαστηριακό εξοπλισμό και εξαρτήματα αυτοκινήτων. Είναι οικονομικό και η ζήτησή του αυξάνεται ραγδαία και κατά συνέπεια είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους μικροπλαστικών που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

1.8 Πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (PET)

Ο πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (PET) είναι θερμοπλαστικό πολυμερές γενικής χρήσης που ανήκει στην πολυεστερική οικογένεια πολυμερών. Το PET είναι ένα πολυμερές συμπύκνωσης από τα μονομερή αιθανοδιόλη (γλυκόλη – μία διαλκοόλη) και τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα (διεστέρα). Τα δύο αυτά μονομερή αντιδρούν σε μία αντίδραση μετεστεροποίησης, παράγοντας ένα πολυεστέρα. Οι πολυεστερικές ρητίνες που δημιουργούνται είναι γνωστές για τον εξαιρετικό συνδυασμό των ιδιοτήτων τους όπως η μηχανική, θερμική, χημική αντοχή καθώς και σταθερότητα διαστάσεων.

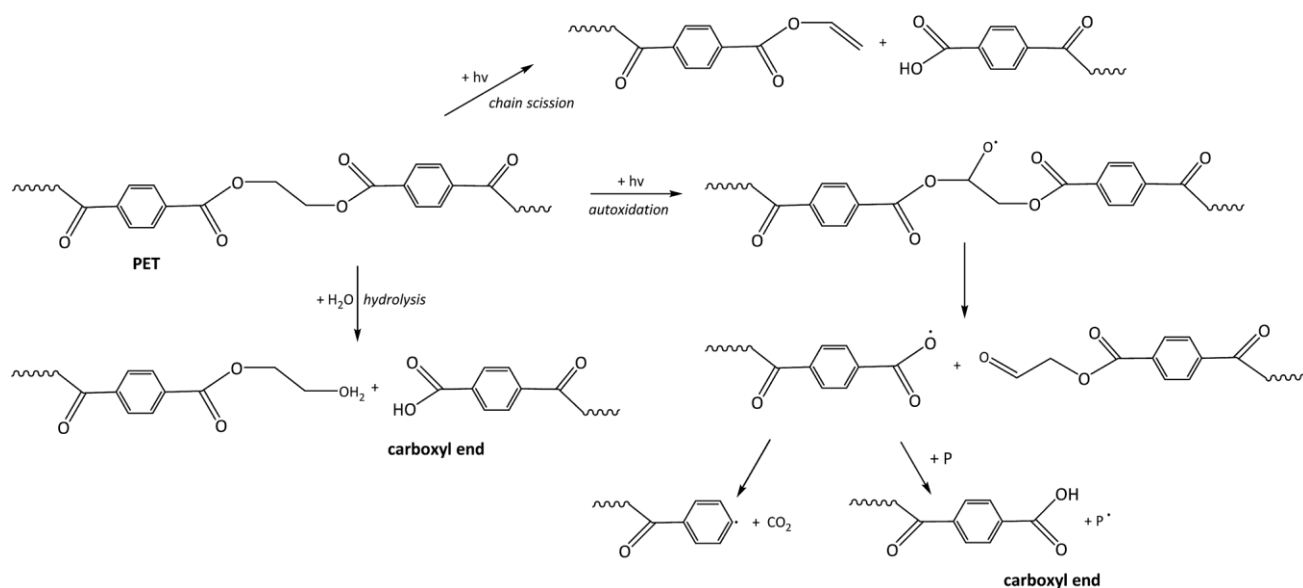


Εικόνα 17 PET (Wei & Zimmermann, 2017)

Ο πολυαιθυλενικός τερεφθαλικός εστέρας (PET) είναι ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα και σημαντικά πλαστικά μηχανικής. Χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές εφαρμογές, όπως σε υλικά συσκευασίας τροφίμων και υγρών, ηλεκτρονικό εξοπλισμό, προϊόντα αυτοκινήτου και ηλεκτρικά εργαλεία. Εκτός από την εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό, την κρούση και τη διάυγεια, έχει επίσης λογική θερμική σταθερότητα. Η συνολική παγκόσμια κατανάλωση υπερδιπλασιάστηκε από 23,6 εκατ. τόνους το 2005 σε 54 εκατ. το 2010 και αναμένεται ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης 4,5%. Πρόσφατα αναφέρθηκε ότι η παγκόσμια κατανάλωση

μπουκαλιών PET ανέρχεται σε 1 εκατομμύριο ανά λεπτό και εκτιμάται ότι θα πωληθούν το 2020 περίπου μισό τρισεκατομμύριο μπουκάλια. Το PET είναι ένα μη βιοδιασπώμενο πλαστικό, και έτσι η ανακύκλωση είναι ο πιο οικονομικός τρόπος για τη μείωση των απορριμμάτων PET. Ευτυχώς, είναι ένα από τα ευκολότερα υλικά που ανακυκλώνεται. Η μόλυνσή τους από χρώματα και η υγρασία είναι οι κυριότερες αιτίες υποβάθμισης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων κατά την επανεπεξεργασία (Zander, Gillan, & Lambeth, 2018).

Η έκθεση του PET σε UV ακτινοβολία οδηγεί στην υποβάθμιση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Οι μηχανισμοί κατά τους οποίους αποδομείται είναι αυτοί της φωτο-αποδόμησης και της υδρόλυσης. Κατά την φωτο-αποδόμηση η αλυσίδα του εστερικού δεσμού διασπάται σχηματίζοντας ομάδες βινυλεστέρα και καρβοξυλίου, οι οποίες ευνοούν τη θερμο-οξειδωτική αποδόμηση (S. Venkatachalam et al. 2012). Η μεστεροποίηση του βινυλικού εστέρα οδηγεί στον σχηματισμό βινυλικής αλκοόλης, η οποία μετατρέπεται αμέσως σε ακεταλδεΐδη. Αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς και ο αποχρωματισμός του. Το πολυμερές γίνεται πιο εύθραυστο, δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνειά του και αποκτά ένα έντονο κίτρινο χρώμα. Η υδρόλυση οδηγεί επίσης σε μείωση του μοριακού βάρους και αύξηση των τελικών ομάδων καρβοξυλικού οξέος.



Εικόνα 18 Φωτοαποδόμηση και υδρόλυση πολυαιθυλενικού τereφθαλικού εστέρα (PET) (Gardette et al., 2013)

1.9 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση της αβιοτικής γήρανσης πλαστικών υμενίων πολυαιθυλενίου (LDPE), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυαιθυλενικού τereφθαλικού εστέρα (PET) υπό την έκθεση ακτινοβολίας UV. Τα δείγματα έχουν τοποθετηθεί σε δύο διαφορετικές διατάξεις που προσομοιώνουν το θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον αντίστοιχα.

Επιπλέον, παρατηρείται και συγκρίνεται η βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων από θαλάσσια μικροβιακή κοινότητα σε προσομοιωμένους θαλάσσιους μικρόκοσμους.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των υλικών και των διατάξεων που χρησιμοποιηθήκαν καθώς και οι διαδικασίες δειγματοληψίας και οι μέθοδοι επεξεργασίας των αποτελεσμάτων που έλαβαν μέρος.

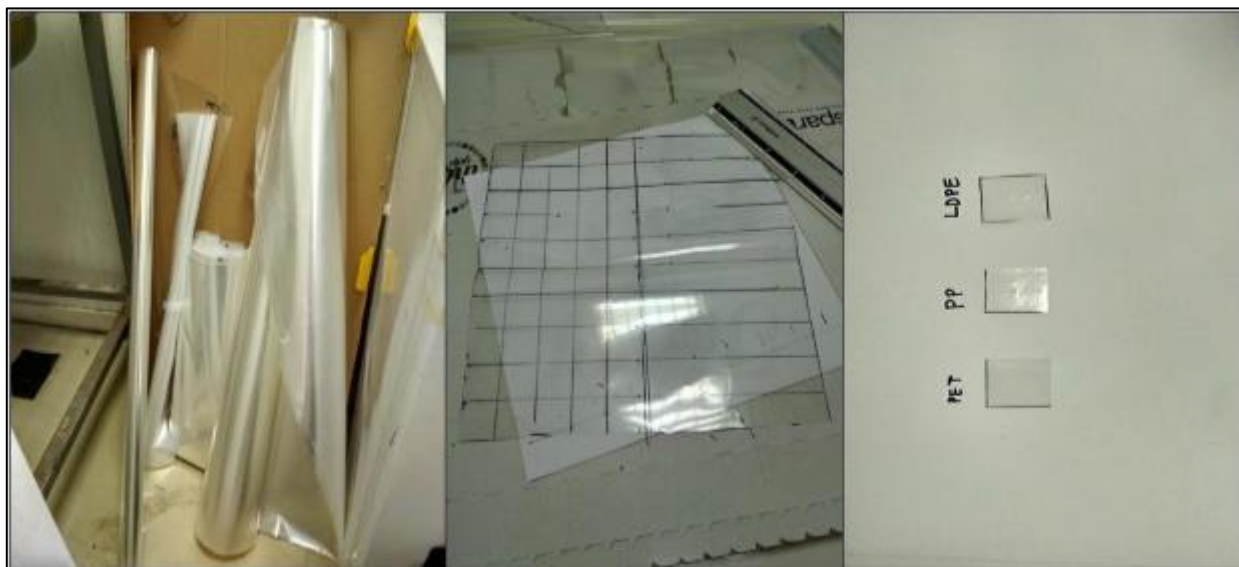
Η προετοιμασία του πειράματος και οι δειγματοληψίες των πρώτων μηνών έγιναν από την κα Δέσποινα Μπαρούτα στα πλαίσια της διπλωματικής της εργασίας. Συγκεκριμένα οι πρώτοι έξι μήνες για την πειραματική διάταξη της άμμου και οι πρώτοι τρεις για αυτή του ενυδρείου. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι μήνες ακτινοβολήσης των δειγμάτων για κάθε διάταξη.

Πίνακας 1: Διάρκεια ακτινοβολήσης δειγμάτων

Διάταξη Άμμου		Διάταξη Ενυδρείου	
Τύπος πλαστικού	Διάρκεια ακτινοβολήσης (month)	Τύπος πλαστικού	Διάρκεια ακτινοβολήσης (month)
LDPE	12	LDPE	12
PP	12	PP	11
PET	12	PET	11

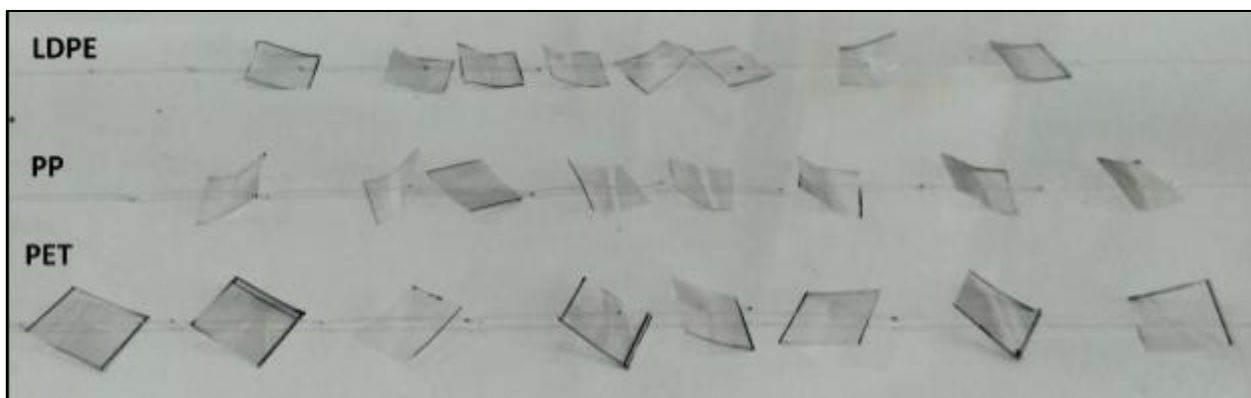
2.1 Υλικά

Για την προετοιμασία των δειγμάτων του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά υμένια πολυαιθυλενικού τερεφθαλικού εστέρα (PET), χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE) και πολυπροπυλενίου (PP) τα οποία κόπηκαν σε διαστάσεις 2×2 cm. Κάθε υμένιο αριθμήθηκε και στην συνέχεια ζυγίστηκε ώστε να μελετηθεί αργότερα η πιθανή διαφορά βάρους του.



Εικόνα 19: Διαδικασία κοπής υμενίων LDPE, PP, PET

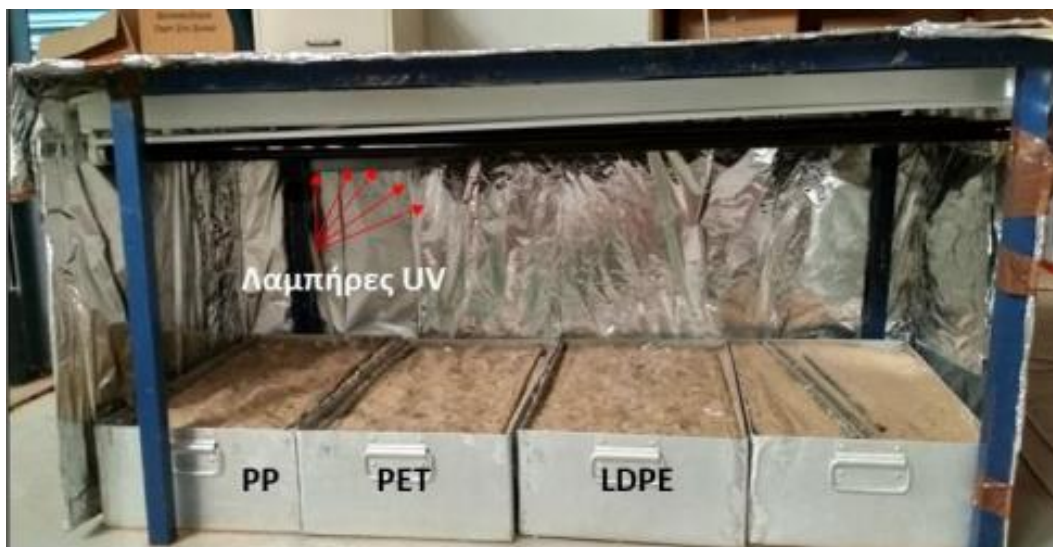
Στη συνέχεια, σχηματίστηκαν σχοινάκια από νάιλον πετονιά διαμέτρου 0,35 mm και μήκους 50 cm το κάθε ένα για την πειραματική διάταξη της άμμου και 110 cm για την πειραματική διάταξη του ενυδρείου. Κάθε σχοινάκι περιλάμβανε οχτώ υμένια από το ίδιο είδος πλαστικού που απείχαν μεταξύ τους απόσταση 3-4 cm περίπου. Για την πειραματική διάταξη της άμμου δημιουργήθηκαν δεκαπέντε σχοινάκια για κάθε τύπο πλαστικού ενώ για την πειραματική διάταξη του ενυδρείου δώδεκα. Κάθε σχοινάκι αντιστοιχεί σε κάθε μήνα δειγματοληψίας. Επιπλέον, σε κάθε σχοινάκι έχει τοποθετηθεί και η αρίθμηση των υμενίων, τυλιγμένη σε αλουμινένιο περίβλημα ώστε να μπορεί αργότερα να προσδιοριστεί το αρχικό βάρος κάθε πλαστικού.



Εικόνα 20: Νάιλον σχοινάκια για κάθε τύπο πλαστικού

Πειραματική διάταξη άμμου

Για την πειραματική διάταξη της άμμου χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα μεταλλικά δοχεία με κοσκινισμένη άμμο παραλίας, όπου τα τρία δοχεία αντιστοιχούν σε κάθε τύπο πλαστικού ενώ στο τέταρτο δοχείο τοποθετήθηκε συσκευή HOBO Temperature Light 3500 DP Logger για την καταγραφή της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας. Κάθε δοχείο περιέχει δεκαπέντε σχοινάκια ενώ πάνω από τα τέσσερα δοχεία τοποθετήθηκε μία μεταλλική βάση αποτελούμενη από πέντε λαμπτήρες UV ακτινοβολίας ώστε να επιτευχθεί κάθετη ακτινοβολή προς τα υμένια. Για να αποφευχθεί η διαφυγή ακτινοβολίας από την διάταξη τοποθετήθηκε εξωτερικό περίβλημα από χαρτόνι γύρω από την μεταλλική βάση το οποίο είχε επενδυθεί εσωτερικά με φύλλα αλουμινίου αλλά και εξωτερικά σε κάποια σημεία ώστε το σύστημα να απομονωθεί πλήρως από το εξωτερικό περιβάλλον. Η δειγματοληψία για την παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε από την 180^η μέρα ακτινοβολήσης, γινόταν μία φορά κάθε τριάντα μέρες και διήρκεσε συνολικά έξι μήνες.



Εικόνα 21 Πειραματική διάταξη της άμμου εσωτερικά



Εικόνα 22 Πειραματική διάταξη της άμμου εξωτερικά

Πειραματική διάταξη ενυδρείου

Για την πειραματική διάταξη του ενυδρείου χρησιμοποιήθηκαν δύο γυάλινα ενυδρεία με θαλασσινό νερό που συλλέχθηκε από τον κόλπο του Αγίου Ονουφρίου Χανίων, το οποίο φιλτραρίστηκε με δίκτυο πλανκτού με πορώδες 250 μm . Κάθε ενυδρείο έχει διαστάσεις 60x30x35 cm και το ένα αντιστοιχεί στα πλαστικά τύπου LDPE ενώ το άλλο αντιστοιχεί στα πλαστικά τύπου PET και PP. Για κάθε τύπο πλαστικού χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα σχοινάκια. Η στάθμη του νερού ανερχόταν στα 22 cm και λόγω της εξάτμισης αυτού γινόταν προσθήκη απιονισμένου νερού κάθε εβδομάδα. Σε κάθε ενυδρείο τοποθετήθηκε συσκευή HOBO Temperature Light 3500 DP Logger για την καταγραφή της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας καθώς και μηχανισμοί αερισμού για την διευκόλυνση της οξυγόνωσης των ενυδρείων. Όπως και στην πειραματική διάταξη της άμμου, πάνω από τα δύο ενυδρεία τοποθετήθηκε μία μεταλλική βάση αποτελούμενη από πέντε λαμπτήρες UV ακτινοβολίας ώστε να επιτευχθεί κάθετη ακτινοβολή προς τα υμένια. Ομοίως, τοποθετήθηκε εξωτερικό περίβλημα από χαρτόνι επενδυμένο εσωτερικά με φύλλα αλουμινίου αλλά και εξωτερικά σε κάποια σημεία. Η δειγματοληψία για την παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε από την

90ή μέρα ακτινοβολήσης, γινόταν μία φορά κάθε τριάντα μέρες και διήρκεσε συνολικά εννέα μήνες για το LDPE και οχτώ για τα PET και PP.



Εικόνα 23 Πειραματική διάταξη του ενυδρείου



Εικόνα 24 Πειραματική διάταξη ενυδρείου εξωτερικά

Βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET

Για το δεύτερο μέρος του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα υμένια PET της πειραματικής διάταξης της άμμου που είχαν ακτινοβοληθεί επτά μήνες, τα οποία κόπηκαν σε

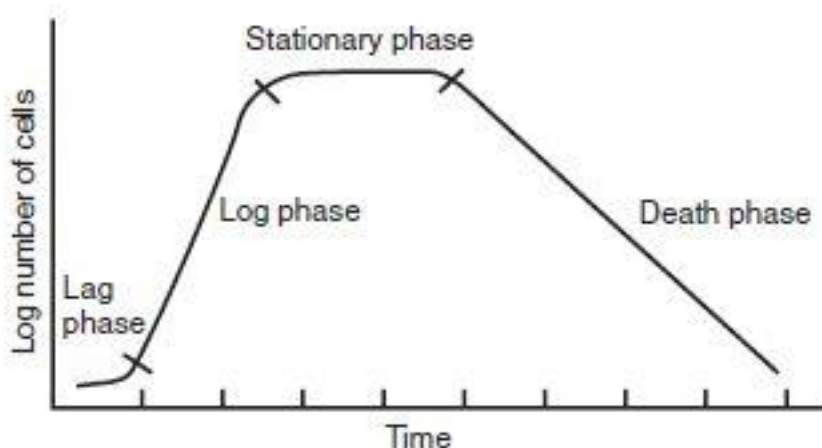
διαστάσεις 1×1 cm, δημιουργώντας 16 συνολικά υμένια. Με τον ίδιο τρόπο δημιουργήθηκαν τέσσερα σχοινάκια από νάιλον πετονιά, αποτελούμενα το καθένα από τέσσερα υμένια. Ομοίως δημιουργήθηκαν τέσσερα σχοινάκια με παρθένα υμένια PET.

Στη συνέχεια αποστειρώθηκαν δύο δοχεία όγκου 1000 ml, ένα για τα δείγματα του ακτινοβολημένου PET κι ένα για τα μη ακτινοβολημένα. Επιπλέον αποστειρώθηκαν 1000 ml θαλασσινού νερού από τη θαλάσσια περιοχή της Σούδας για να μοιραστούν στη συνέχεια στα δύο δοχεία. Η αποστείρωση έγινε σε αυτόκαυστο κλίβανο.

Έπειτα παρασκευάστηκε θρεπτικό υλικό DSMZ 453 και αποστειρώθηκε. Τέλος προστέθηκαν σε αυτό 200ml μικροοργανισμοί από την κοινότητα της Σούδας και παρέμεινε υπό ανάδευση για έξι ημέρες. Η σύσταση του θρεπτικού υλικού ήταν η εξής:

- | | |
|------------------------|--------|
| • Peptone from meat | 2,34 g |
| • Peptone from caseine | 2,34 g |
| • Yeast extract | 0,84 g |
| • NaCl | 1,68 g |
| • D(+)-Glucose | 0,30 g |
| • Distilled water | 300 ml |

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών παρακολουθείται από την καμπύλη ανάπτυξης μικροοργανισμών που ακολουθεί και διαχωρίζεται σε τέσσερις διακριτές φάσεις: φάση προσαρμογής, φάση ανάπτυξης, φάση στασιμότητας και φάση θανάτου.



Εικόνα 25 Καμπύλη ανάπτυξης μικροοργανισμών (<https://bio.libretexts.org>)

- **Φάση προσαρμογής (Lag phase):** Σε αυτή τη φάση οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες, αφομοιώνουν θρεπτικά συστατικά και παράγουν πρωτεΐνες, ένζυμα κλπ ώστε να μπορέσουν να επιβιώσουν. Δεν παρατηρείται αύξηση του αριθμού τους, ούτε αύξηση της μάζας τους.
- **Φάση εκθετικής ανάπτυξης (Log phase):** Τα κύτταρα πλέον αναπτύσσονται και αυξάνονται εκθετικά με σταθερό ρυθμό μέσω της κυτταρικής διαίρεσης.
- **Φάση στασιμότητας (Stationary phase):** Στη φάση στασιμότητας η ανάπτυξη των μικροοργανισμών επιβραδύνεται και τελικά σταματάει, λόγω αντίξων

περιβαλλοντικών συνθηκών όπως έλλειψη οξυγόνου, έλλειψης θρεπτικών συστατικών ή συσσώρευσης τοξικών μεταβολικών προϊόντων.

- Φάση θανάτου (Death phase): Λόγω των παραπάνω συνθηκών οι μικροοργανισμοί οδηγούνται τελικά στη φάση θανάτου.

Με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου UV-VIS προσδιορίστηκε η καμπύλη ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα 600nm μέσω της οπτικής απορρόφησης του διαλύματος. Η επιθυμητή απορρόφηση ($\approx 0,7$) αντιστοιχεί στην εκθετική φάση ανάπτυξης με συγκέντρωση αποικιών 10^8 CFU/ml. Μέχρι να φτάσει η απορρόφηση στην επιθυμητή τιμή, πραγματοποιούνταν μετρήσεις κάθε 45 λεπτά και κατά τη διάρκεια της αναμονής η καλλιέργεια παρέμενε σε τράπεζα ανάδευσης στις 120 rpm και θερμοκρασία 25°C.

Στη συνέχεια λήφθηκαν από το διάλυμα 10ml και 10ml, τοποθετήθηκαν σε δύο διαφορετικά falkon και φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 20 λεπτά. Το υπερκείμενο νερό απομακρύνθηκε από κάθε falkon και προστέθηκαν 10ml αποστειρωμένο θαλασσινό νερό σε κάθε ένα. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν ξανά και επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία. Η πελέτα διαλύθηκε και προστέθηκαν ξανά 10ml αποστειρωμένου θαλασσινού νερού. Σύμφωνα με τους νόμους της αραιώσης, για συγκέντρωση 10^6 CFU/ml λήφθηκαν 5ml και τοποθετήθηκαν σε κάθε δοχείο όγκου 1000 ml που περιέχει 500ml αποστειρωμένου θαλασσινού νερού.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \rightarrow V_1 = \frac{10^6 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}} \cdot 500 \text{ml}}{10^8 \frac{\text{CFU}}{\text{ml}}} = 5 \text{ml}$$

Όπου,

- C_1 : αρχικός αριθμός αποικιών στην εκθετική φάση
- C_2 : τελικός αριθμός αποικιών
- V_2 : όγκος κάθε δοχείου

Επίσης, σε κάθε δοχείο προστέθηκε 1ml ποσότητα αζώτου, φωσφόρου από διάλυμα 50x NP. Η αναλογία C:N:P αντιστοιχεί σε 100:10:1 και επομένως στο διάλυμα 50x NP περιέχονται 0,2 mg/ml N και 0,02 mg/ml P. Επομένως από τον νόμο της αραιώσης ισχύει:

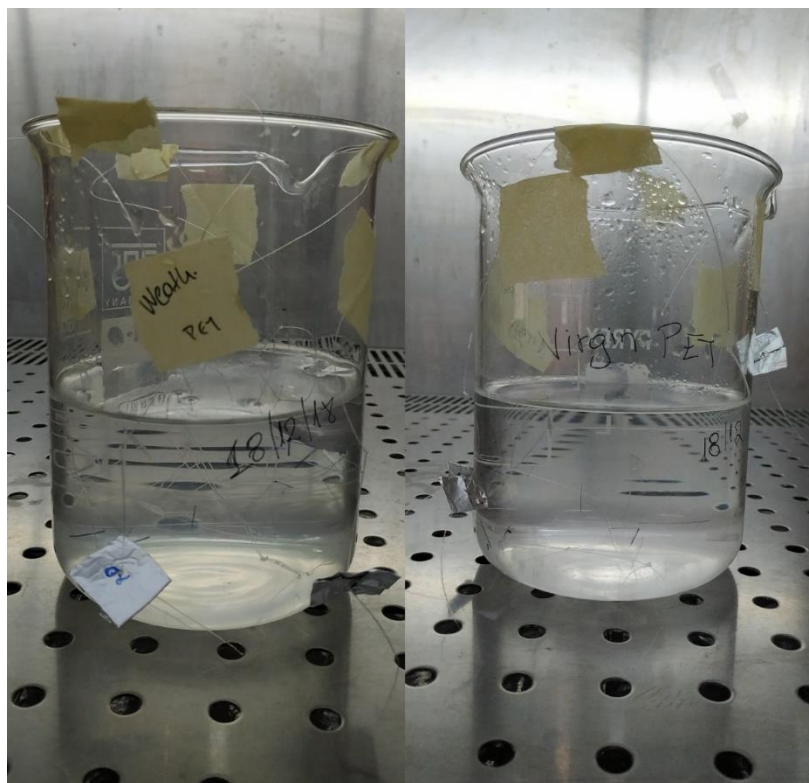
$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \rightarrow V_1 = \frac{0,02 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \cdot 500 \text{ml}}{10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}} = 1 \text{ml}$$

Όπου,

- C_1 : συγκέντρωση N βάση αναλογίας 100:10:1
- C_2 : συγκέντρωση N στο διάλυμα 50x NP
- V_2 : όγκος κάθε δοχείου

Τέλος, τα πλαστικά υμένα αφού αποστειρώθηκαν σε διάλυμα αιθανόλης 70% τοποθετήθηκαν στα δύο δοχεία. Τα οποία καλύφθηκαν με διπλό αλουμινόχαρτο και

τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για διάστημα εννέα μηνών σε θερμοκρασία δωματίου 24°C. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δειγματοληψίες σε αυτό το διάστημα για κάθε δοχείο.



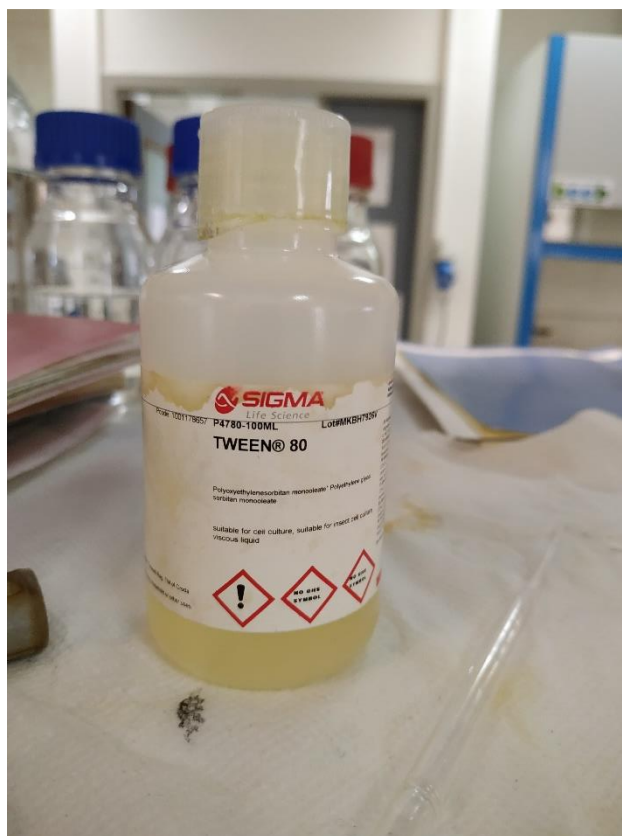
Εικόνα 26: Δοχεία βιοαποδόμησης με ακτινοβολημένα και παρθένα υμένια PET

2.2 Μέθοδοι

Μετά από κάθε δειγματοληψία ακολουθήθηκε η ίδια σειρά μεθόδων για όλα τα υμένια προκειμένου να προσδιοριστούν τυχόν διαφορές στο βάρος και τη χημική δομή της επιφάνειάς τους. Οι μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν ήταν ο προσδιορισμός βάρους, η ταχύτητα καθίζησης, η φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και η μοντελοποίηση με χρήση της R.

Για τα υμένια των ενυδρείων χρειάστηκε μία επιπλέον διαδικασία καθαρισμού αμέσως μετά την δειγματοληψία τους. Γύρω από την επιφάνεια των υμενίων είχε δημιουργηθεί βιοφίλμ και για τον σωστό προσδιορισμό της γήρανσής τους από την UV ακτινοβολία έπρεπε να απαλλαχτούν από αυτό. Αυτό έγινε με την βοήθεια μη ιονικού απορρυπαντικού, tween 80, το οποίο διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό και με τη χρήση μίας μαλακής βούρτσας απομακρύνθηκε όλο το βιοφίλμ από την επιφάνεια των υμενίων. Στη συνέχεια τα υμένια ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα στους 30°C για 24 ώρες.

Η ίδια διαδικασία καθαρισμού πραγματοποιήθηκε και για τα υμένια της βιοαποδόμησης ώστε να απαλλαχτούν από το βιοφίλμ.



Εικόνα 27: Καθαριστικό tween 80

2.2.1 Προσδιορισμός μάζας

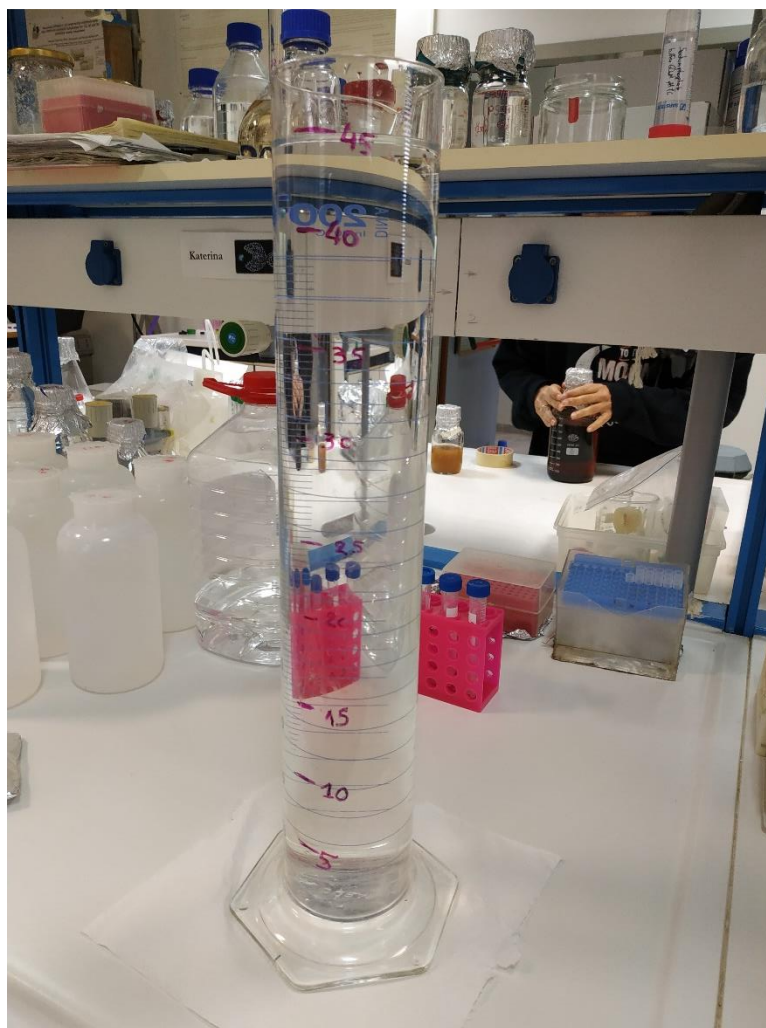
Ο προσδιορισμός μάζας επιτυγχάνεται με ζυγαριά ακριβείας δύο δεκαδικών του χιλιογραμμαρίου (mg) και σφάλματος ενός χιλιοστού (mm). Αφού γίνει καταγραφή του βάρους κάθε υμενίου, τοποθετούνται ξεχωριστά σε αλουμινένιο περίβλημα το καθένα και αριθμούνται. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να συγκριθεί αργότερα το αρχικό βάρος των πλαστικών πριν από την ακτινοβολήση με το τελικό. Ο προσδιορισμός αποτελεί την πρώτη μέθοδο επεξεργασίας των δειγμάτων μετά από κάθε δειγματοληψία από την πειραματική διάταξη της άμμου και μετά τον καθαρισμό των υμενίων από την πειραματική διάταξη του ενυδρείου.



Εικόνα 28 Ζυγαριά ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων

2.2.2 Ταχύτητα Καθίζησης

Μετά τον προσδιορισμό του βάρους των πολυαιθυλενικών τερεφθαλικών εστέρων PET υμενίων ακολουθεί ο υπολογισμός της ταχύτητας καθίζησής τους. Ένας ογκομετρικός κύλινδρος όγκου 2L χρησιμοποιήθηκε ως προσομοίωση του θαλάσσιου περιβάλλοντος, μέσα στον οποίο τοποθετήθηκε φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό από τον κόλπο της Σούδας. Το φιλτράρισμα έγινε με φίλτρο με πόρο 200 μ m ώστε να μην επηρεαστεί η ταχύτητα καθίζησης των υμενίων από οργανικό υλικό που περιέχεται στο θαλασσινό νερό. Πάνω στον κύλινδρο σχεδιάστηκαν κατά μήκος του 9 σημεία ανά 5cm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 29. Τα υμένια βυθίζονται με λαβίδα λίγο πιο κάτω από την επιφάνεια του νερού με οριζόντιο προσανατολισμό και μόλις αφευθούν, με τη βοήθεια χρονόμετρου σημειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται το κάθε ένα να περάσει από κάθε σημείο μέχρι να φτάσει στον πυθμένα του κυλίνδρου. Μόλις τελειώσει η διαδικασία καθίζησης τα υμένια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε ξηραντήρα για 24 ώρες στους 30°C.



Εικόνα 29 Ογκομετρικός κύλινδρος για την εκτίμηση ταχύτητας καθίζησης

Στην συνέχεια, τα αποτελέσματα μεταφέρονται σε υπολογιστικό φύλλο Excel όπου για κάθε υμένιο εφαρμόζεται γραμμική παλινδρόμηση της μορφής $y=ax+b$, όπου η εξαρτημένη τιμή y αντιστοιχεί στο μήκος (cm) των σημείων και η ανεξάρτητη τιμή x αντιστοιχεί στον χρόνο (sec) που πέρασε το πλαστικό από κάθε σημείο. Ο συντελεστής a αποτελεί την ταχύτητα καθίζησης και έχει μονάδες μέτρησης cm/sec. Τέλος, υπολογίζεται ο μέσος όρος των οχτώ ταχυτήτων καθίζησης και η τυπική τους απόκλιση.

Οι παραπάνω μετρήσεις βασίζονται σε μεθοδολογία που πραγματοποιήθηκε για σφαιρικά σωματίδια, όπου μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος του Stokes για την εύρεση ταχύτητας καθίζησης (Kowalski, Reichardt, & Waniek, 2016).

2.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια βασική τεχνική χαρακτηρισμού για τον προσδιορισμό της δομής της ύλης στη μοριακή κλίμακα. Επιτρέπει τον προσδιορισμό συστατικών ή ομάδων ατόμων που απορροφούν στην υπέρυθρη ακτινοβολία σε συγκεκριμένες συχνότητες, επιτρέποντας την αναγνώριση της μοριακής δομής (Bower, 1989, Koenig, 2001). Επιπλέον, η τακτικότητα, η κρυσταλλικότητα και η μοριακή καταπόνηση μπορούν επίσης να μετρηθούν.

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR αποκτούν το IR φάσμα με μετασχηματισμό του Fourier του σήματος από ένα συμβολόμετρο με ένα κινούμενο κάτοπτρο για την παραγωγή ενός οπτικού μετασχηματισμού του υπέρυθρου σήματος. Η αριθμητική ανάλυση Fourier δίνει τη σχέση έντασης και συχνότητας, δηλαδή, το φάσμα IR. Η τεχνική FTIR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση αερίων, υγρών και στερεών με ελάχιστη προετοιμασία (Lee, 1977).

Τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα Fourier (FTIR) διαθέτουν τα εξής τρία βασικά μέρη: την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) και τον ανιχνευτή υπέρυθρου. Η πηγή laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών (Μαρία Κουή, Αβελίδης Νικόλας, Θεοδωρακάς Παναγιώτης, 2015). Η πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία περνάει από το δείγμα μέσω του συμβολόμετρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό, αντίστοιχα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier.

Το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο είναι ο πυρήνας των φασματογράφων FTIR, χρησιμοποιείται για να διαιρέσει μία δέσμη φωτός σε δύο διαδρομές. Η μία δέσμη προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο του συμβολόμετρου και η άλλη στο σταθερό. Οι δύο δέσμες αντανakλώνται και στη συνέχεια συμβάλλουν και ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρόλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές. Η μεταβολή της έντασης αυτών των δύο δεσμών μετριέται ως συνάρτηση της διαφοράς των διαδρομών από τον ανιχνευτή.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα κυμαίνεται από 370 έως 4000 μήκη κύματος (cm)⁻¹ και πραγματοποιούνται 128 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις με την ανάλυση σάρωσης στα 4 μήκη κύματος (cm)⁻¹. Στη συνέχεια το λογισμικό επεξεργάζεται τα δεδομένα όπως, για παράδειγμα, πραγματοποιεί αυτοματοποιημένη επιλογή κορυφών (Peak Picking) όπου αναγνωρίζει τις κορυφές και προσδιορίζει τους κυματαριθμούς στην μέγιστη απορρόφηση, διορθώνει το σφάλμα της γραμμής βάσης (baseline correction), την αντιστάθμιση, και εφαρμόζει φασματική εξομάλυνση (spectral smoothing) (Κουτσουμπίδης, 2018). Από τις κορυφές που έχουν σχηματιστεί μπορούν να αναγνωριστούν ορισμένες χαρακτηριστικές ομάδες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ομάδες και τα μήκη κύματος για το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο:

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ομάδες και κυματαριθμοί που αντιστοιχούν

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός (cm) ⁻¹
Κετόνη	-CO-	1715
Εστέρας	-COO-	1740
Μεθύλιο	-CH ₃ -	1465
Ενώσεις Βινυλίου	H ₂ C=C-	1640
Διπλός Δεσμός	-CH=CH-	908
Υδροξύλιο	-OH	3340

Παρακάτω ακολουθούν οι σχέσεις σύμφωνα με τις οποίες προκύπτουν οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναφέρθηκαν για το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), όπου A είναι

η απορρόφηση που αντιστοιχεί στον αντίστοιχο κυματοαριθμό (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 του πολυαιθυλενίου προκύπτει από την ποσοτική αξιολόγηση των άμορφων έναντι των κρυσταλλικών περιοχών, και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (Zerbi et al. 1989) :

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

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

Οι σχέσεις από τις οποίες προκύπτουν οι δείκτες του πολυπροπυλενίου (PP) είναι:

$$\text{Δείκτης κετόνης} = A(1715) / A(974)$$

$$\text{Δείκτης εστέρα} = A(1740) / A(974)$$

$$\text{Δείκτης ενώσεων βινυλίου} = A(1640) / A(974)$$

$$\text{Δείκτης διπλού δεσμού} = A(908) / A(974)$$

Η τιμή απορρόφησης 974 cm^{-1} επιλέγεται ως τιμή αναφοράς καθώς παραμένει σταθερή κατά τη διαδικασία της γήρανσης (Rajakumar et al. 2009).

Η κρυσταλλικότητα της επιφάνειας του πολυπροπυλενίου προκύπτει από την εξίσωση:

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

Όπου τα h_{998} και h_{974} είναι οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν στα μήκη κύματος 998 και 974 cm^{-1} .

Πριν διεξαχθούν οι μετρήσεις απαραίτητη ήταν η προετοιμασία των δειγμάτων. Το μοντέλο φασματοσκόπιου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το PERKIN ELMER SPECTRUM 1000 για το οποίο το μέγεθος των υμενίων είναι μεγάλο. Για τον λόγο αυτό τα υμένια πρέπει να κοπούν σε διαστάσεις $1 \times 1 \text{ cm}^2$ περίπου ώστε να εφαρμόζουν στον δειγματοφορέα.



Εικόνα 30: Φασματοφωτόμετρο PERKIN ELMER SPECTRUM 1000

Έπειτα πρέπει να δημιουργηθούν δύο δισκία βρωμιούχου καλίου, τα οποία χρησιμοποιούνται ως φορείς για το δείγμα και είναι οπτικά διαφανή για το φως στο εύρος της μέτρησης IR ώστε να μην εμφανιστούν παρεμβολές στην απορρόφηση. Κάθε δισκίο παρασκευάζεται με την βοήθεια αντλιόπρεσας στην οποία εισάγονται 0,2 gr βρωμιούχου καλίου και ασκείται πίεση δέκα τόνων για δύο λεπτά περίπου, όπως φαίνεται στην εικόνα 31.



Εικόνα 31: Αντλιόπρεσα

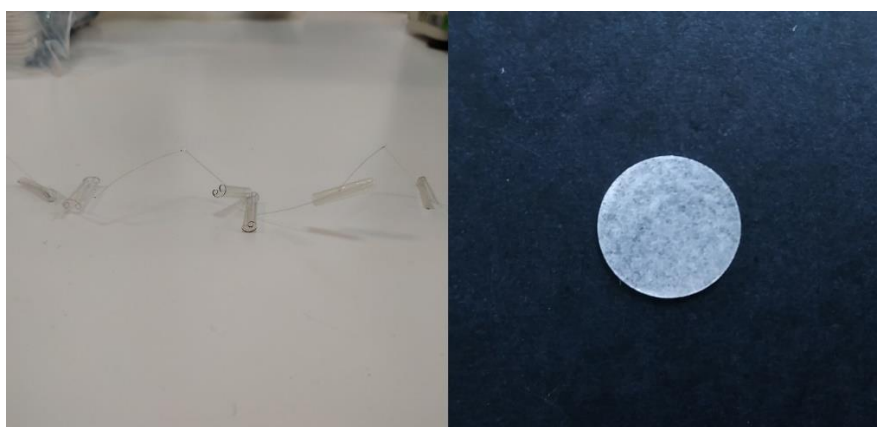
Οι πελέτες που δημιουργήθηκαν τοποθετούνται στον δειγματοφορέα του φασματοσκόπιου και χρησιμοποιούνται αρχικά ως υπόβαθρο (background) πριν από την μέτρηση των δειγμάτων. Στην συνέχεια ανάμεσα στα δισκία τοποθετείται το υμένιο και ξεκινούν 20 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις σε φάσμα $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ μήκη κύματος και με ανάλυση

σάρωσης στα 4 μήκη κύματος cm^{-1} . Ακολουθούν οι διορθώσεις της γραμμής βάσης (baseline correction) και της εξομάλυνσης (smooth). Τα αποτελέσματα αποθηκεύονται στον υπολογιστή. Έπειτα επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία και για την άλλη πλευρά του υμενίου για περισσότερη ακρίβεια καθώς ο προσανατολισμός των υμενίων στην ακτινοβολία UV ήταν τυχαίος.



Εικόνα 32: Τοποθετημένο υμένιο στον δειγματοφορέα

Για κάθε τύπο πλαστικού χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δείγματα διαστάσεων $1 \times 1 \text{ cm}^2$ με εξαίρεση τα δείγματα του πολυπροπυλενίου από την πειραματική διάταξη της άμμου τα οποία είχαν μετατραπεί σε εύθραυστους κυλίνδρους όπως φαίνεται εικόνα 33. Σε αυτήν την περίπτωση συγκεντρώθηκαν θραύσματα του πλαστικού βάρους 20mg περίπου, αναμείχθηκαν με το βρωμιούχο κάλιο και ανακατεύτηκαν μεταξύ τους έως ότου το μείγμα ομογενοποιηθεί σε μορφή σκόνης. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία για την παρασκευή του δισκίου. Για κάθε πλευρά του δισκίου πραγματοποιήθηκαν πολλές μετρήσεις όπου σε κάθε μέτρηση το δισκίο περιστρεφόταν λίγες μοίρες μέσα στον δειγματοφορέα. Με τον τρόπο αυτό οι μετρήσεις θα ήταν αρκετές για την μοντελοποίηση που θα ακολουθούσε αργότερα.



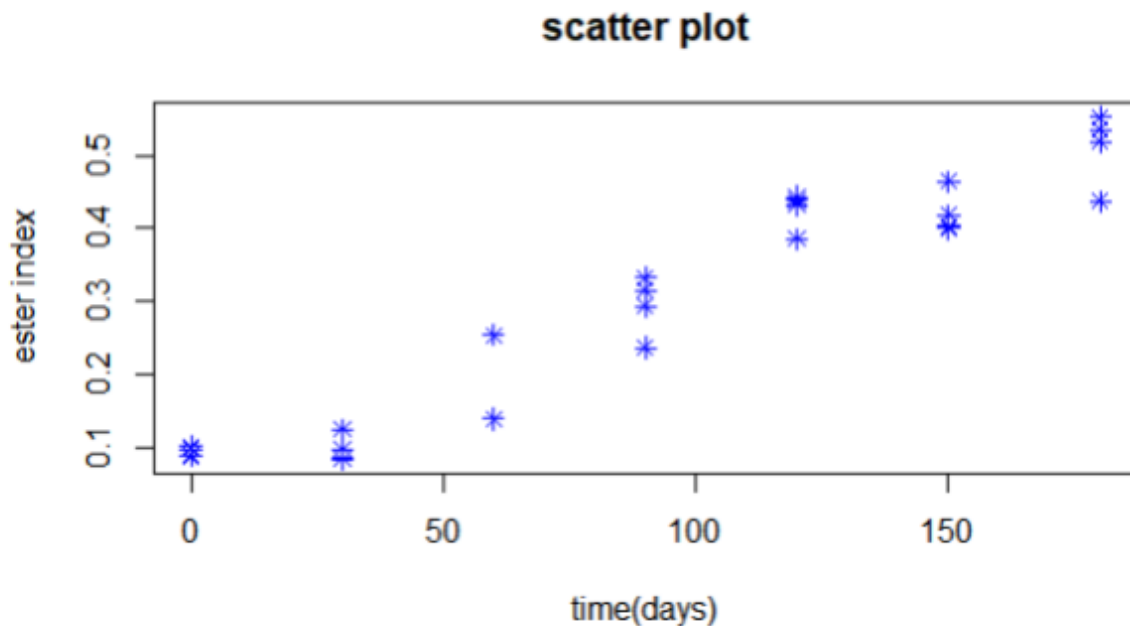
Εικόνα 33: Εύθραυστοι κύλινδροι PP(αριστερά), δισκίο βρωμιούχου καλίου με θραύσματα PP(δεξιά)

2.3 Ανάπτυξη μοντέλου με χρήση της R

Η R είναι μία γλώσσα προγραμματισμού ανοικτού κώδικα που χρησιμεύει κατεξοχήν στην επεξηγηματική ανάλυση και στην εφαρμογή διάφορων στατιστικών μοντέλων.

2.3.1 Μοντέλο απλής γραμμικής παλινδρόμησης

Η απλή γραμμική παλινδρόμηση μελετάει τη σχέση δύο μεταβλητών, της εξαρτημένης (dependent) ή προβλέψιμης (predicted) μεταβλητής Y και της ανεξάρτητης (independent) ή προβλεπτικής (predictive) μεταβλητής X . Στην περίπτωση μας εξαρτημένη μεταβλητή είναι ο δείκτης που μελετάται και ορίζεται ως «Value» ενώ ανεξάρτητη μεταβλητή είναι ο χρόνος που ορίζεται ως «Time».



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot)

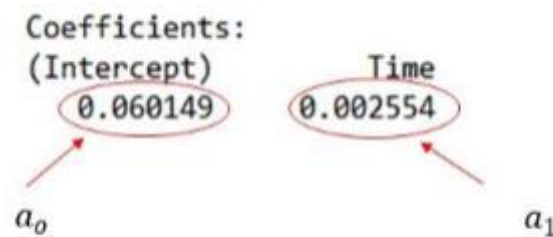
Για τη μελέτη της σχέσης των δύο μεταβλητών κατασκευάζεται ένα διάγραμμα διασποράς στο οποίο παρατηρείται ότι τα σημεία του διαγράμματος σχηματίζουν σχεδόν μία ευθεία. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η εξίσωση της παλινδρόμησης είναι γραμμικής φύσεως. Η γραμμική παλινδρόμηση είναι μια στατιστική μέθοδος που αποσκοπεί στον προσδιορισμό ενός μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή, την ερμηνεία και την πρόβλεψη των τιμών της εξαρτημένης ως προς την ανεξάρτητη μεταβλητή. Η σχέση που συνδέει τις δύο μεταβλητές είναι στατιστική, όπου για κάθε τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής υπολογίζεται μια θεωρητική τιμή της εξαρτημένης, ενώ η πραγματική τιμή της βρίσκεται μέσα σε ένα εύρος τιμών το οποίο περιέχει την θεωρητική τιμή. Για την κατασκευή του μοντέλου γίνεται επιλογή ντετερμινιστικών μοντέλων που θα προσεγγίζουν τη γραμμική φύση της σχέσης. Στα μοντέλα αυτά προστίθενται οι όροι σφαλμάτων των παραμέτρων και της κλίσης ώστε να προκύψουν μοντέλα που συνδέουν την ντετερμινιστική σχέση με τη στατιστική. Στη συνέχεια ακολουθούν τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Γραμμικό μοντέλο:
 $\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X_i + e_i$
- Πολυωνυμικό μοντέλο 5ου βαθμού:
 $\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + a_5 X^5 + e_i$
- Πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού:
 $\hat{Y}_i = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + a_5 X^5 + a_6 X^6 + e_i$
- Εκθετικό μοντέλο:

- $$\hat{Y}_i = a_0 + e^{X_i a_1}$$
- Γραμμικό μοντέλο:
- $$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 e^{X_i}$$

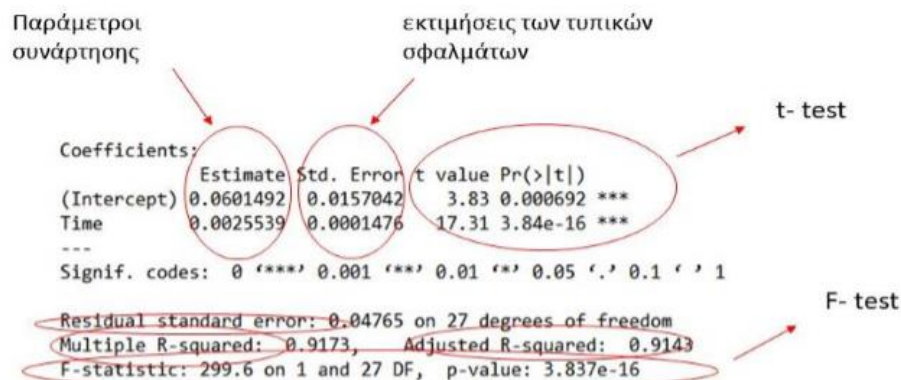
Οι τιμές X_i αντιστοιχούν στις τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής ενώ οι τιμές \hat{Y}_i αντιστοιχούν στις εκτιμώμενες τιμές του πληθυσμού Y_i . Οι τιμές e_i ορίζονται ως κατάλοιπα και υπολογίζονται από τη σχέση $e_i = Y_i - \hat{Y}_i$. Τέλος, οι συντελεστές a_i υπολογίζονται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και επιλέγονται εκείνοι που ελαχιστοποιούν το άθροισμα των τετραγώνων των κατάλοιπων e_i μεταξύ του πληθυσμού των πραγματικών τιμών και των εκτιμωμένων.

Με την δοκιμή του πρώτου γραμμικού μοντέλου τυπώνεται ο παρακάτω πίνακας της παρακάτω εικόνας, ο οποίος περιλαμβάνει τις παραμέτρους της προσαρμοσμένης συνάρτησης a_0 και a_1 .



Εικόνα 34: Τυπωμένος πίνακας με την εφαρμογή του πρώτου γραμμικού μοντέλου

Για το ίδιο μοντέλο τυπώνεται κι ένας πίνακας των παραμέτρων που περιλαμβάνει τους κατάλληλους στατιστικούς δείκτες βάσει των οποίων γίνεται η αξιολόγηση για την επιλογή του καλύτερου μοντέλου προσαρμογής.



Εικόνα 35: Τυπωμένος πίνακας που φέρει παραμέτρους και στατιστικούς δείκτες

Στη συνέχεια εφαρμόζεται ο έλεγχος της ανάλυσης διασποράς (Analysis of Variance, ANOVA) στο δείγμα, όπου τυπώνεται πίνακας που φέρει στατιστικούς δείκτες για την αξιολόγηση της προσαρμογής του δείγματος στο εφαρμοζόμενο μοντέλο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 36.

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		

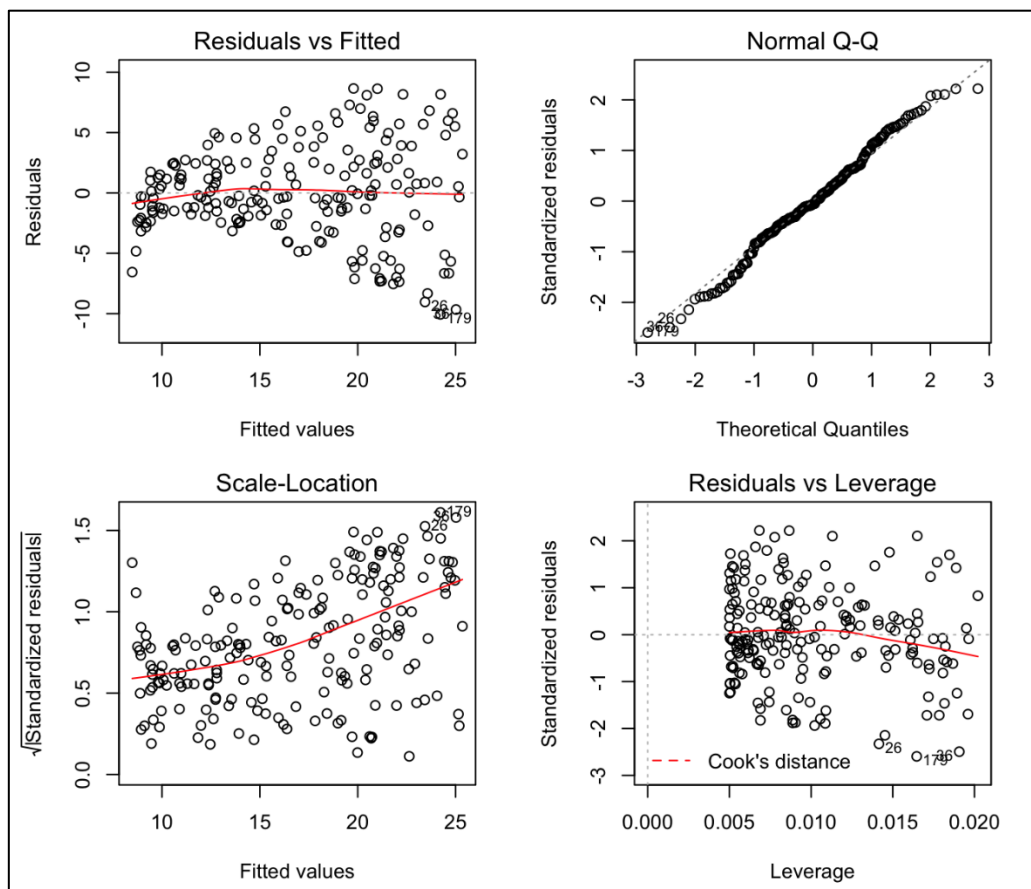
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Εικόνα 36: Τυπωμένος πίνακας ανάλυσης διασποράς (ANOVA)

2.3.2 Προϋποθέσεις ANOVA

Πριν την εφαρμογή κάθε γραμμικού μοντέλου παλινδρόμησης πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποιες προϋποθέσεις οι οποίες πρέπει να ικανοποιούνται για να προχωρήσουμε στην εφαρμογή του.

- Ο μέσος όρος των υπολειμμάτων πρέπει να είναι μηδέν ή κοντά στο 0 όσο το δυνατόν περισσότερο. Αυτό γίνεται για τον έλεγχο εάν η γραμμή είναι στην πραγματικότητα η γραμμή της "καλύτερης προσαρμογής".
- Οι υπόλοιπες προϋποθέσεις μπορούν να ελεγχθούν από τα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 2: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA

Το διάγραμμα “Residuals vs Fitted” εμφανίζει τις καθορισμένες τιμές που σχεδιάζονται έναντι των υπολειμμάτων του μοντέλου. Η κόκκινη ευθεία προσδιορίζει την γραμμικότητα του μοντέλου και πρέπει να είναι ευθεία οριζόντια όσο το δυνατόν περισσότερο.

Το διάγραμμα “Normal Q-Q” εξετάζει αν τα υπολείμματα είναι κανονικά κατανομημένα. Εάν τα σημεία βρίσκονται ακριβώς πάνω στην γραμμή, τότε υπάρχει απολύτως φυσιολογική κατανομή. Όμως, αναμένονται κάποιες αποκλίσεις, ιδιαίτερα στα άκρα της γραμμής, οι οποίες όμως πρέπει να είναι μικρές.

Το διάγραμμα “Scale-Location” ελέγχει την ομοσκεδαστικότητα της διακύμανσης των υπολειμμάτων. Η κόκκινη γραμμή πρέπει να είναι οριζόντια και τα σημεία να κατανέμονται εξίσου κατά μήκος της. Στο παράδειγμα του Διαγράμματος 2 δεν υπάρχει ομοσκεδαστικότητα αλλά ετεροσκεδαστικότητα.

Τέλος, το διάγραμμα “Residuals vs Leverage” δείχνει πώς επηρεάζει κάθε σημείο τη συνολική εξίσωση έναντι των τυποποιημένων υπολειμμάτων. Στην περίπτωση που δεν υπάρχουν ακραία σημεία, δεν επηρεάζεται η προσαρμογή του μοντέλου.

2.3.3 Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της προσαρμογής

Στους παραπάνω πίνακες, Εικόνες 35 και 36, περιλαμβάνονται οι στατιστικοί δείκτες με τους οποίους γίνεται η επιλογή του καλύτερου μοντέλου προσαρμογής στο δείγμα. Το δείγμα περιέχει το 80% των συνολικών τιμών.

Ανάλυση διασποράς (Analysis of Variance, ANOVA)

Η μέθοδος ANOVA αποτελεί μία μέθοδο στατιστικού ελέγχου υποθέσεων που αναφέρονται σε περισσότερους από δύο πληθυσμούς. Στην συγκεκριμένη περίπτωση εφαρμόζεται σε έναν πληθυσμό με στόχο να ελέγξει εάν το γραμμικό μοντέλο μπορεί να εξηγήσει την σχέση μεταξύ εξαρτημένης και ανεξάρτητης μεταβλητής. Ο έλεγχος, F-test, πραγματοποιείται με δύο υποθέσεις:

1. Μηδενική υπόθεση, δεν υπάρχει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ Y και X
 $H_0 : \alpha_0 = 0$
2. Εναλλακτική υπόθεση, υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ Y και X
 $H_0 : \alpha_0 \neq 0$

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

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

- MSR: το μέσο άθροισμα των τετραγώνων των επεμβάσεων της παλινδρόμησης
- MSE: το μέσο τετραγωνικό σφάλμα των κατάλοιπων της παλινδρόμησης (ανεμνήνευτες τιμές)

Εάν η πιθανότητα p-value να εμφανιστεί ο αριθμός F στην κρίσιμη περιοχή είναι μικρότερη από το επίπεδο σημαντικότητας, $p < 0,05$, τότε απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση, πως δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεταβλητών και κατά συνέπεια το μοντέλο είναι κατάλληλο. Προτιμάται το μοντέλο με την μικρότερη τιμή MSE.

Στα πολυωνυμικά μοντέλα, εφαρμόζεται ένας αντίστοιχος έλεγχος (t-test) στους συντελεστές για το αν υπάρχει σχέση εξάρτησης μεταξύ τους. Αν η τιμή p-value είναι μεγαλύτερη από το 0,05 τότε ισχύει η μηδενική υπόθεση.

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

Εικόνα 37: Τυπωμένος πίνακας παλινδρόμησης πολυωνύμου 5^{ου} βαθμού

Συντελεστής Προσδιορισμού R^2

Ο συντελεστής προσδιορισμού εκφράζει το μέτρο προσαρμογής που έχει το γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης στο δείγμα. Ισούται με το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης του Pearson, r , και εκφράζει το ποσοστό της διασποράς της εξαρτημένης μεταβλητής. Οι τιμές του συντελεστή κυμαίνονται στο διάστημα $[0,1]$ και προτιμάται το μοντέλο με τη μεγαλύτερη τιμή. Η χρήση του προσαρμοσμένου συντελεστή προσδιορισμού (adjusted R-squared) προτιμάται καθώς δεν επηρεάζεται άμεσα από τον αριθμό των ανεξάρτητων μεταβλητών και λαμβάνει υπόψη τους βαθμούς ελευθερίας. Ο υπολογισμός του γίνεται από τη σχέση:

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

- SSE: το άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων που εκφράζει την απόκλιση από τον μέσο όρο των παρατηρήσεων που δεν περιλαμβάνονται στην ερμηνεία που δίνει το μοντέλο.
- $SST = SSR + SSE$, όπου
SSR είναι το άθροισμα των τετραγώνων των επεμβάσεων, η απόσταση ή η απόκλιση, δηλαδή, μεταξύ των πειραματικών παρατηρήσεων της Y_i , από τη μέση αναμενόμενη τιμή που υπολογίζει το μοντέλο.

Κατάλοιπα τυπικού σφάλματος (Residuals Standard Errors)

Ως κατάλοιπα τυπικού σφάλματος ορίζονται οι διαφορές μεταξύ των υποθετικών τιμών που υπολογίζει το μοντέλο και των πραγματικών πειραματικών τιμών. Όσο μικρότερη είναι η

διαφορά μεταξύ πραγματικών και υποθετικών τιμών τόσο καλύτερη είναι η πρόβλεψη που παρέχει το μοντέλο για τις επόμενες τιμές. Επομένως προτιμάται το μοντέλο με τη μικρότερη τιμή αυτού του δείκτη.

2.3.4 Στατιστικοί δείκτες και έλεγχοι για την αξιολόγηση της πρόβλεψης

Κριτήριο πληροφόρησης του Akaike (AIC)

Ο δείκτης AIC προσδιορίζει πόσο καλά εφαρμόζεται το μοντέλο στα καινούρια δεδομένα συνεπώς προσδιορίζει ποιο μοντέλο κάνει την καλύτερη πρόβλεψη. Συγκεκριμένα, το κριτήριο αυτό εκφράζει πόση πληροφορία χάνεται από το μοντέλο και συχνά η τιμή του είναι αρνητική. Προτιμάται το μοντέλο με την μικρότερη τιμή AIC.

Έλεγχος συσχέτισης (Correlation test)

Ο έλεγχος συσχέτισης του Pearson εφαρμόζεται μεταξύ των τιμών που προβλέπει το μοντέλο με τις πραγματικές τιμές του δείγματος. Η τιμή του κυμαίνεται στο διάστημα $[-1, 1]$. Προτιμάται το μοντέλο με τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή καθώς αυτό κάνει την καλύτερη πρόβλεψη.

Ακρίβεια μέγιστης και ελάχιστης τιμής (Min-max accuracy)

Η ακρίβεια μέγιστης και ελάχιστης τιμής προσδιορίζει την ακρίβεια που έχει το μοντέλο ως προς την πρόβλεψη και ορίζεται με τη σχέση:

$$MinMaxAccuracy = mean \frac{a_{min} - p_{min}}{a_{max} - p_{max}}$$

- α: πραγματική τιμή
- ρ: προβλεπόμενη τιμή

Προτιμάται το μοντέλο με τη μεγαλύτερη τιμή.

Μέσο απόλυτο σφάλμα (MAPE)

Ο δείκτης MAPE εξετάζει τη συμπεριφορά της απόλυτης τιμής του σφάλματος της πρόβλεψης σε σχέση με την πραγματική τιμή του δείγματος της χρονοσειράς και υπολογίζεται από τη σχέση:

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

- α: πραγματικές τιμές
- ρ: προβλεπόμενες τιμές

Προτιμάται το μοντέλο με τη μικρότερη τιμή.

Ρίζα του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE)

Ο δείκτης RMSE προσδιορίζει τη ρίζα του δείκτη του μέσου σφάλματος των τετραγώνων MSE και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$RMSE = \sqrt{MSE}$$

Προτιμάται το μοντέλο με τη μικρότερη τιμή.

3. Αποτελέσματα- Συζήτηση

3.1 Πειραματικές διατάξεις

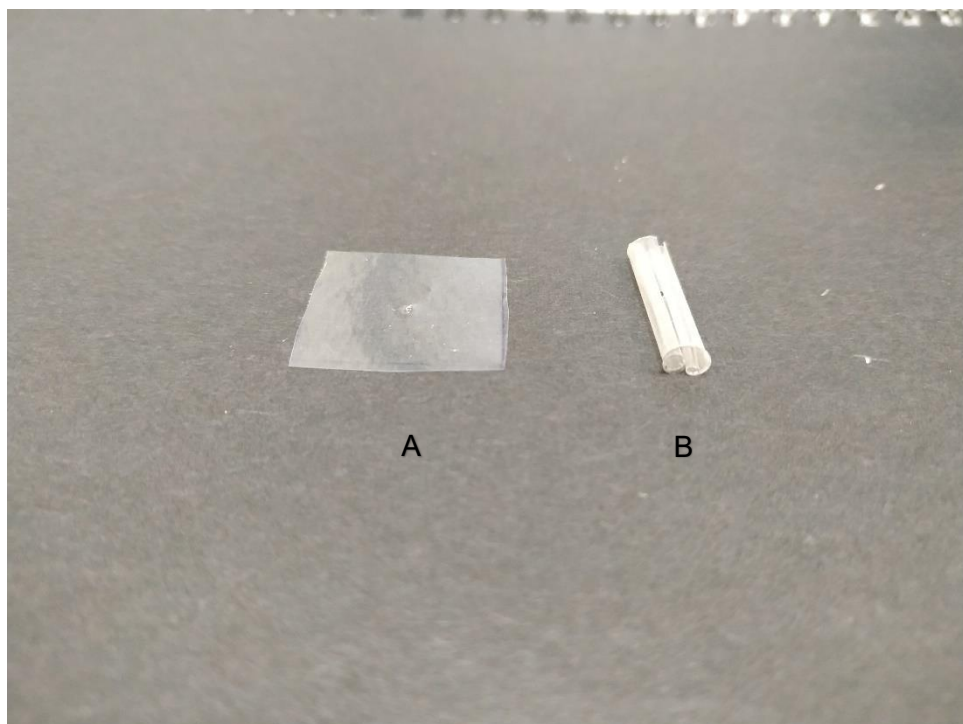
3.1.1 Πειραματική διάταξη άμμου

Έπειτα από δώδεκα μήνες ακτινοβολήσης των υμενίων παρατηρήθηκαν αλλαγές και στα τρία είδη πλαστικού. Τα υμένια του PET παρουσίασαν τις λιγότερες μεταβολές συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες πλαστικού. Παρέμειναν ανθεκτικά, χωρίς επιφανειακές αλλοιώσεις και παρουσίασαν μόνο λίγη θολερότητα.

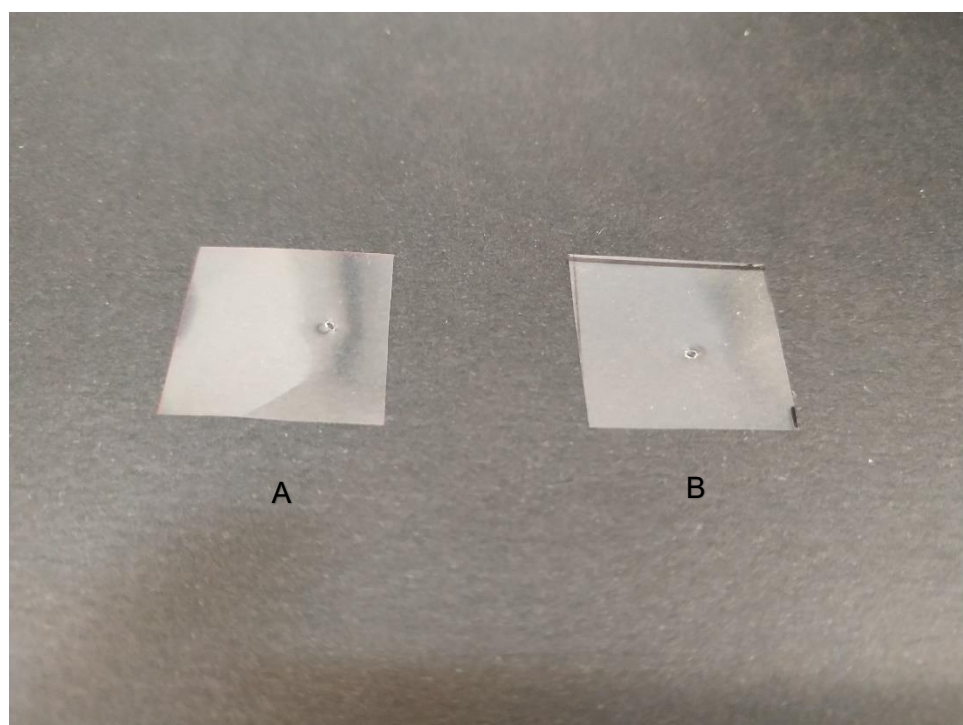
Αντίθετα, τα υμένια του LDPE κάθε μήνα παρουσίαζαν όλο και περισσότερη ευαισθησία ως προς την ανθεκτικότητά τους ενώ κατά τον δέκατο μήνα άρχισαν να γίνονται εύθραυστα. Επίσης εμφάνισαν θολερότητα και κιτρίνισμα.

Τη μεγαλύτερη αλλαγή έφεραν τα υμένια PP καθώς από τον τέταρτο μήνα ακτινοβολήσης άρχισαν να παίρνουν μία κυλινδρική μορφή και από τον πέμπτο μήνα άρχισε ο θρυμματισμός τους, γεγονός που καθιστούσε τη δειγματοληψία κάθε μήνα όλο και πιο δύσκολη καθώς ήταν εύθραυστα και κομμάτια του πλαστικού χάνονταν στην άμμο. Η ακτινοβολήση των υμενίων οδηγεί στη δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια των δειγμάτων, οι οποίες συσχετίζονται με την αύξηση κρυσταλλικότητας των δειγμάτων (Rouillon et al., 2016). Τα PP είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή και χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα. Η αύξηση όμως της κρυσταλλικότητας τα καθιστά πιο εύθραυστα υλικά (Andrady, 2017). Επίσης, ο θρυμματισμός των υμενίων οφείλεται στην εξασθένηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους και στη μείωση της αντοχής εφελκυσμού (Rajakumar, Sarasvathy, Thamarai Chelvan, Chitra, & Vijayakumar, 2009).

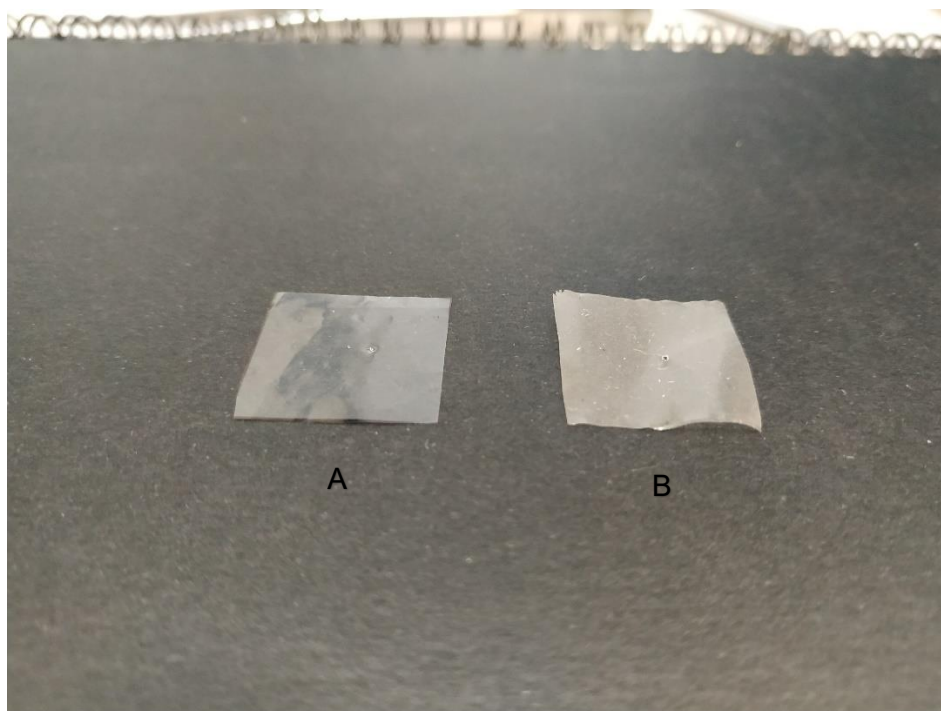
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται οι οπτικές διαφορές μεταξύ ακτινοβολημένου υμενίου και μη για κάθε τύπο πλαστικού.



Εικόνα 38: Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου PP (A) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (B)



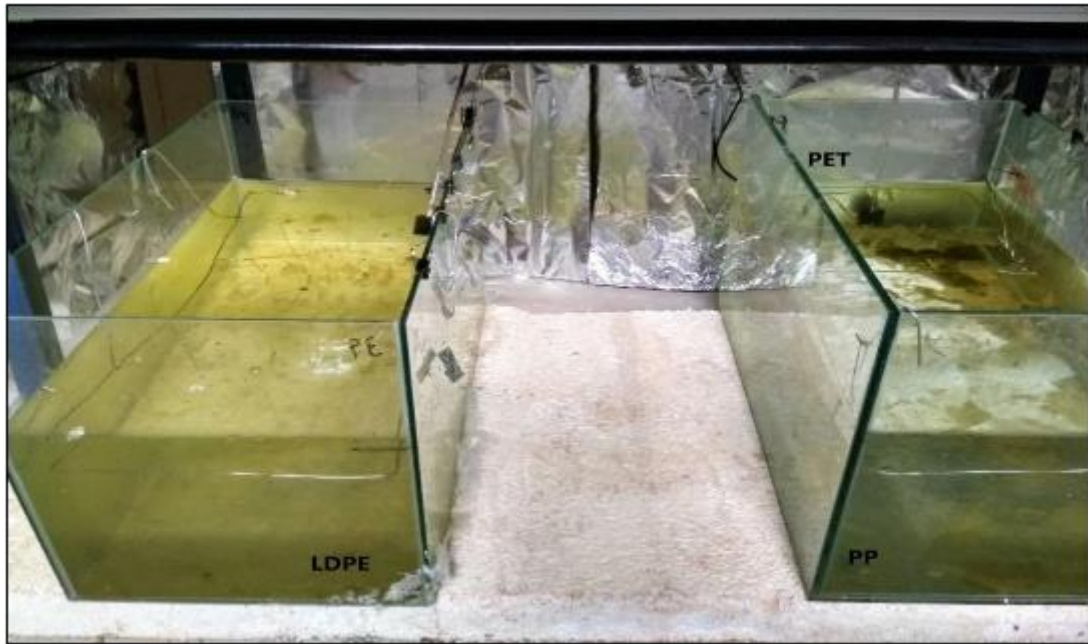
Εικόνα 39: Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου PET (A) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (B)



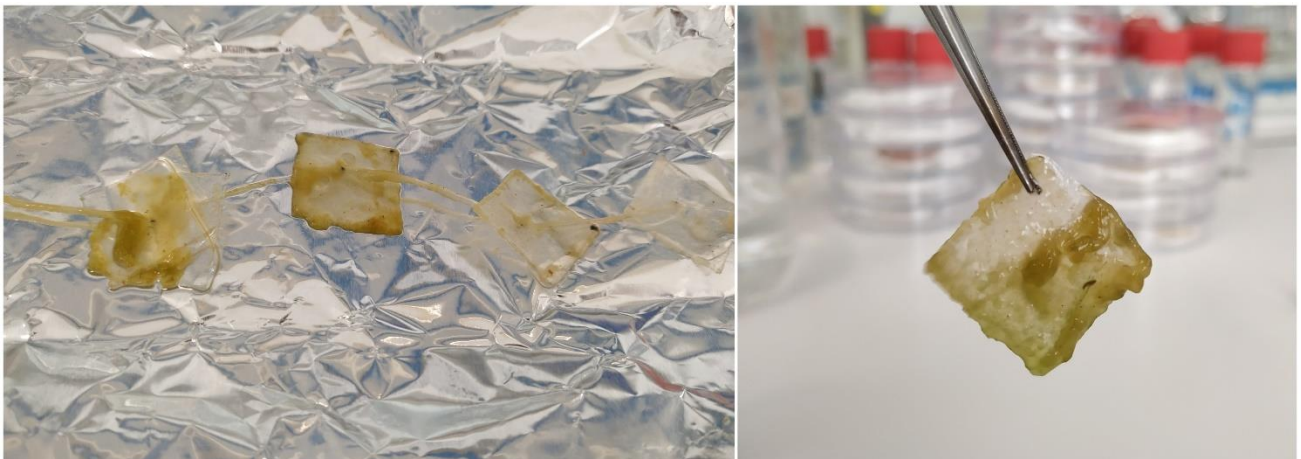
Εικόνα 40: Οπτικές διαφορές Οπτικές διαφορές μεταξύ παρθένου υμενίου LDPE (A) και γηρασμένου υμενίου 12 μηνών (B)

3.1.2 Πειραματική διάταξη ενυδρείου

Σε αντίθεση με τα υμένια της πειραματικής διάταξης της άμμου, αυτά του ενυδρείου εμφάνισαν λιγότερες μεταβολές στην εμφάνιση και την ανθεκτικότητά τους. Πάνω στις επιφάνειες των πλαστικών και στα τοιχώματα των ενυδρείων άρχισε να σχηματίζεται βιοφίλμ από τους πρώτους μήνες ακτινοβολήσης. Η δημιουργία βιοφίλμ προκλήθηκε από την θερμοκρασία, την παροχή οξυγόνου από τους ανεμιστήρες και την μερική επικοινωνία της διάταξης με το εξωτερικό περιβάλλον. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε φιλτραρισμένο νερό το οποίο περιείχε μικροοργανισμούς. Οι παράγοντες αυτοί ευνοούν την ανάπτυξη βιοφίλμ στο εσωτερικό των ενυδρείων. Το βιοφίλμ που δημιουργείται στην επιφάνεια των πλαστικών εμποδίζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα πλαστικά με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της γήρανσής τους. Τα υμένια PP κατά τον δέκατο μήνα ακτινοβολήσης άρχισαν να αλλάζουν σχήμα και να παίρνουν μια κυλινδρική μορφή. Παρ' όλα αυτά παρέμειναν ανθεκτικά στην καταπόνηση και δεν θρυμματίστηκαν. Τα υμένια LDPE και PET εμφάνισαν μόνο λίγη θολερότητα.



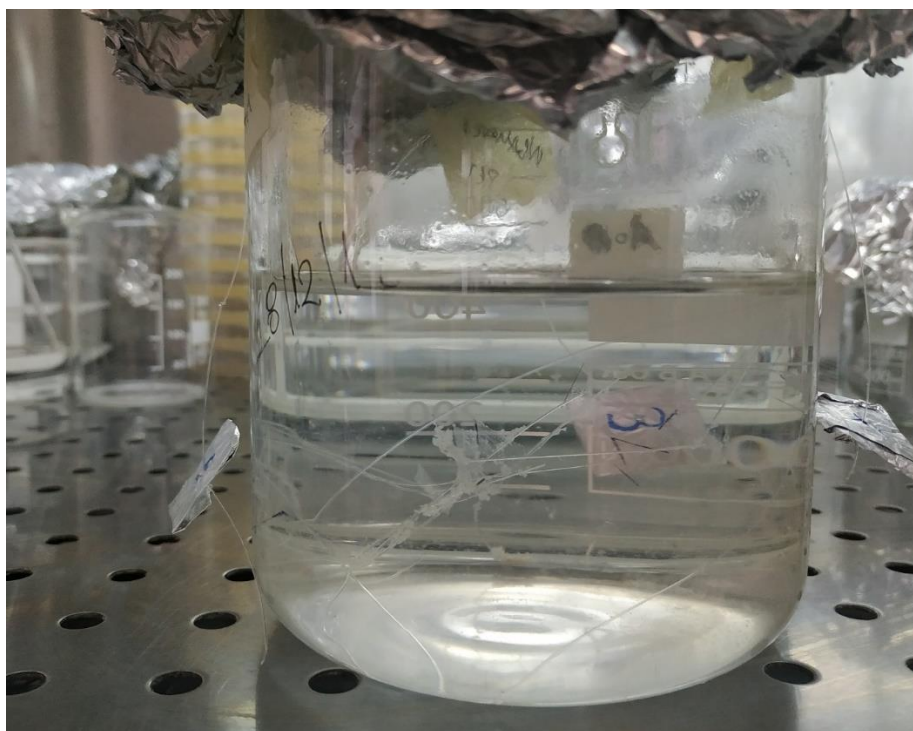
Εικόνα 41: Πειραματική διάταξη ενυδρείου κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης



Εικόνα 42: Πλαστικά υμένια καλυμμένα από βιοφίλμ κατά τη διάρκεια ακτινοβόλησης

3.1.3 Βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET

Μετά τους δύο μήνες επώασης των δειγμάτων με τους μικροοργανισμούς παρατηρήθηκε η δημιουργία βιοφίλμ και στα δύο δοχεία, με περισσότερο να βρίσκεται στο δοχείο με τα γηρασμένα υμένια.



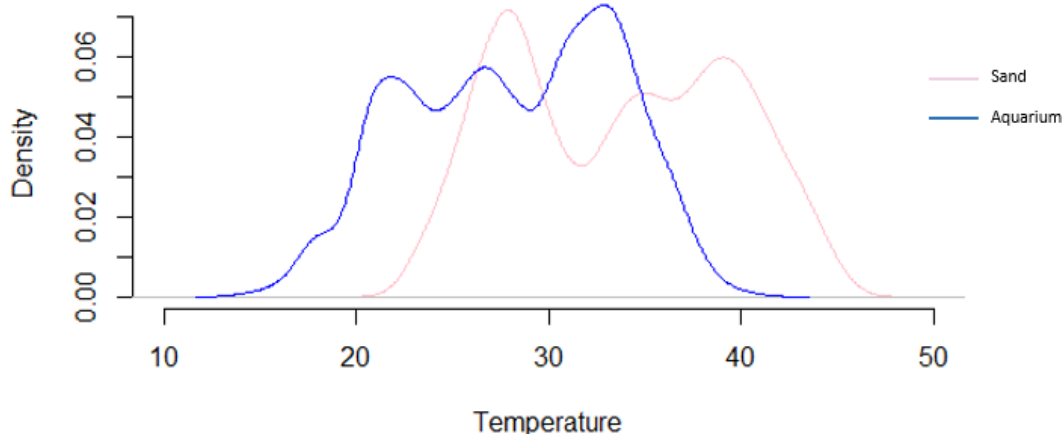
Εικόνα 43: Παρουσία βιοφίλμ στο δοχείο γηρασμένων υμενίων

Κατά τις δειγματοληψίες δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στην εμφάνιση και την ανθεκτικότητα των πλαστικών υμενίων.

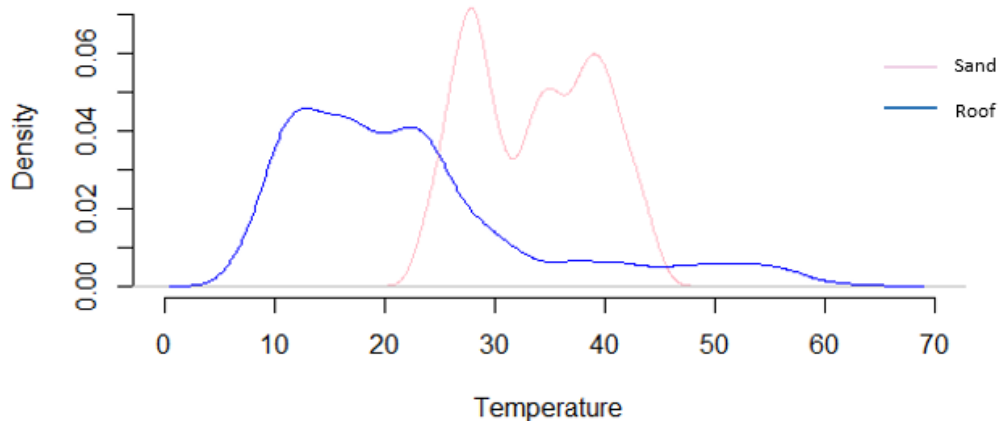
3.2 Θερμοκρασία και αθροιστική ακτινοβολία πειραματικών διατάξεων

Από τους μετρητές HOBO Temperature Light 3500 DP Logger που τοποθετήθηκαν σε κάθε πειραματική διάταξη καταγράφηκαν η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) και η ένταση της ακτινοβολίας (LUX). Επιπλέον τοποθετήθηκε μετρητής και στον εξώστη του κτιρίου ώστε να γίνει σύγκριση της άμμου με τις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα σύγκρισης των θερμοκρασιών σε μορφή density plot καθώς και τα διαγράμματα της αθροιστικής έντασης της ακτινοβολίας για κάθε διάταξη για το συνολικό διάστημα ακτινοβολήσής τους.



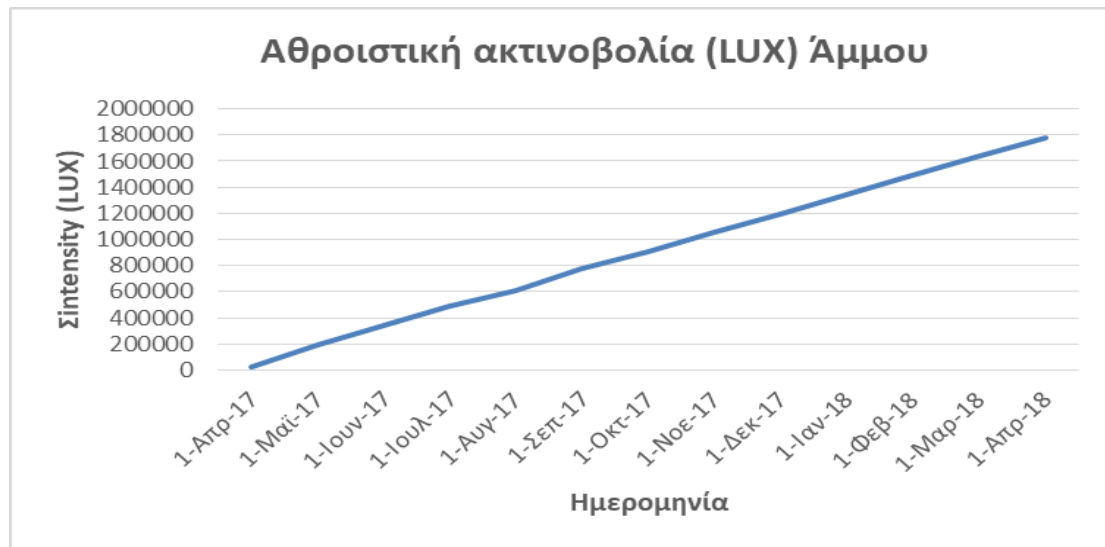
Διάγραμμα 3: Density plot θερμοκρασίας πειραματικής διάταξης άμμου και ενυδρείου



Διάγραμμα 4 Density plot θερμοκρασίας διάταξης άμμου και εξώστη

Η θερμοκρασία της πειραματικής διάταξης της άμμου κυμαίνεται από 22-46°C ενώ αντίθετα η θερμοκρασία της διάταξης του ενυδρείου κυμαίνεται από 14-41°C. Η υψηλή θερμοκρασία των διατάξεων οφείλεται στην εκπομπή ακτινοβολίας UV από τους λαμπτήρες και από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία στην επιφάνεια των πλαστικών υμενίων κάτι που οδηγεί στην ταχύτερη αποδόμησή τους (Anthony L., 2015). Στη διάταξη του ενυδρείου η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλότερη λόγω του νερού συνεπώς σε συνδυασμό με το βιοφίλμ που δημιουργείται στην επιφάνειά των υμενίων, η θερμοκρασία της επιφάνειάς τους στο ενυδρείο είναι μικρότερη. Η διάταξη της άμμου, λοιπόν, και κατά συνέπεια η παράκτια ζώνη θεωρείται περιβάλλον καταλληλότερο για την ταχύτερη γήρανση των πλαστικών υμενίων.

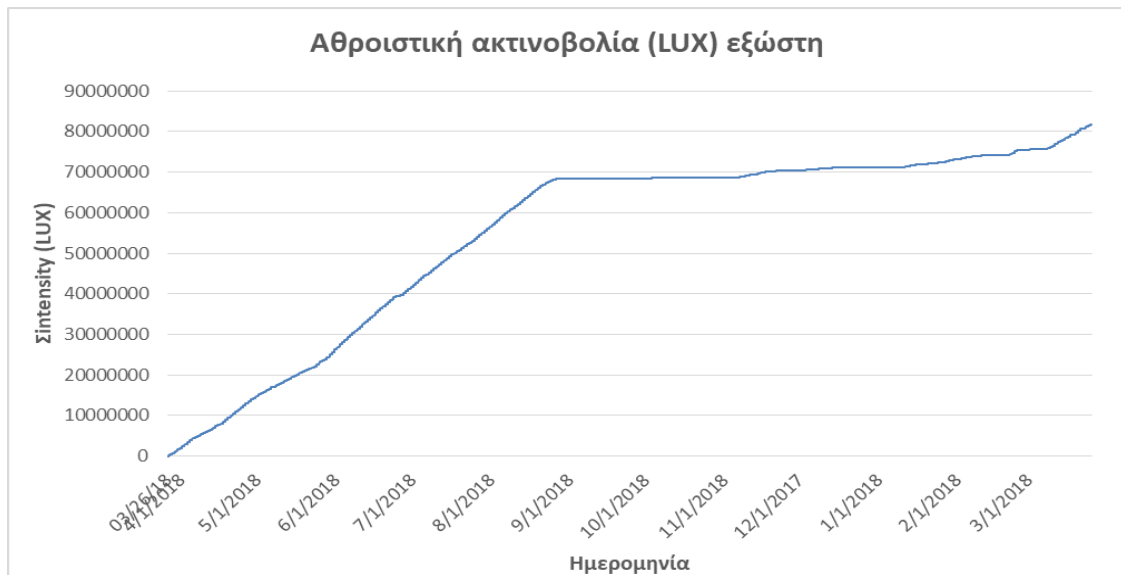
Η θερμοκρασία στον εξώστη κυμαίνεται από 5-64°C. Είναι λογική η απόκλιση των αποτελεσμάτων της διάταξης της άμμου από το εξωτερικό περιβάλλον καθώς η εκπομπή ακτινοβολίας είναι σταθερή επί 24 ώρες στην διάταξη της άμμου, χωρίς να επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες.



Διάγραμμα 5: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) πειραματικής διάταξης άμμου



Διάγραμμα 6: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) πειραματικής διάταξης ενυδρείου



Διάγραμμα 7: Αθροιστική ένταση ακτινοβολίας (LUX) εξώστη

Μεταξύ των διατάξεων της άμμου και του ενυδρείου μεγαλύτερη αθροιστική ακτινοβολία εμφανίζεται στην άμμου με ένταση περίπου $19,3 \times 10^5$ LUX ενώ στο ενυδρείο η μέγιστη φτάνει τα $9,9 \times 10^5$ LUX. Αυτό συμβαίνει καθώς η ανάκλαση, η διάχυση και η εκτροπή της ακτινοβολίας είναι χαμηλότερες στο θαλασσινό νερό με αποτέλεσμα τα υμένια να απορροφούν λιγότερη ακτινοβολία (Cai, Wang, Peng, Wu, & Tan, 2018).

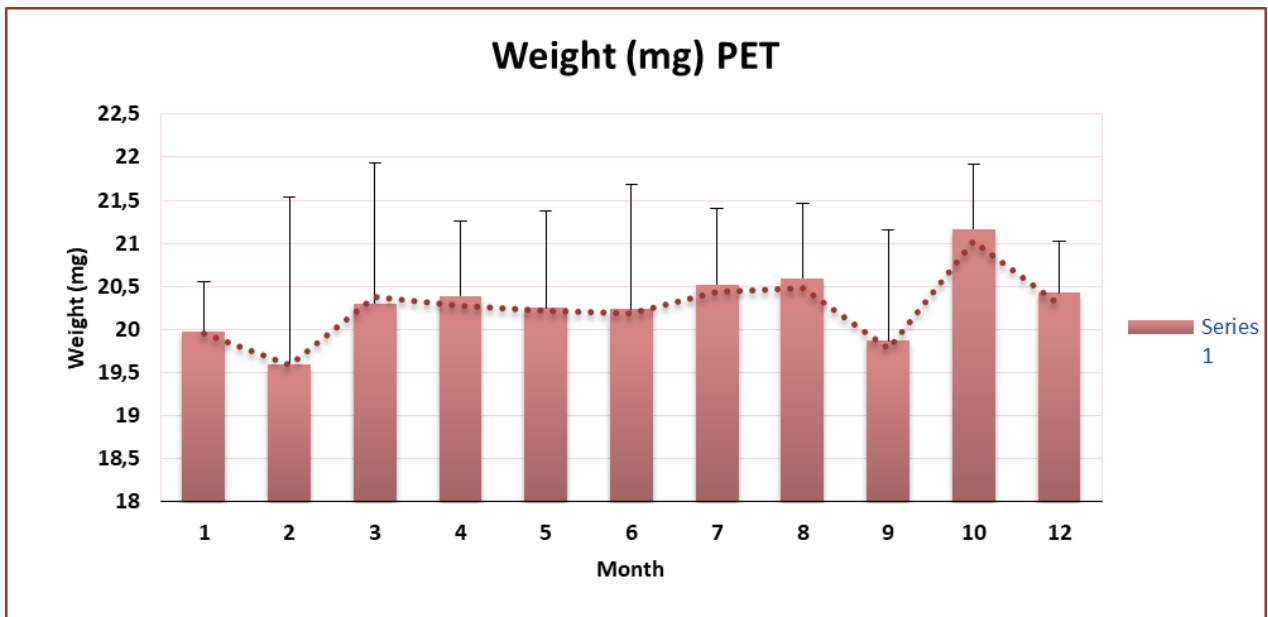
3.3 Προσδιορισμός Βάρους

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία, προσδιοριζόταν το βάρος κάθε υμενίου. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο διαγράμματα για κάθε τύπο πλαστικού και για τις δύο διατάξεις. Στο ένα διάγραμμα απεικονίζεται ο μέσος όρος του βάρους (mg) των υμενίων πριν ακτινοβοληθούν και μετά, ενώ στο δεύτερο διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή του βάρους των ακτινοβολημένων υμενίων.

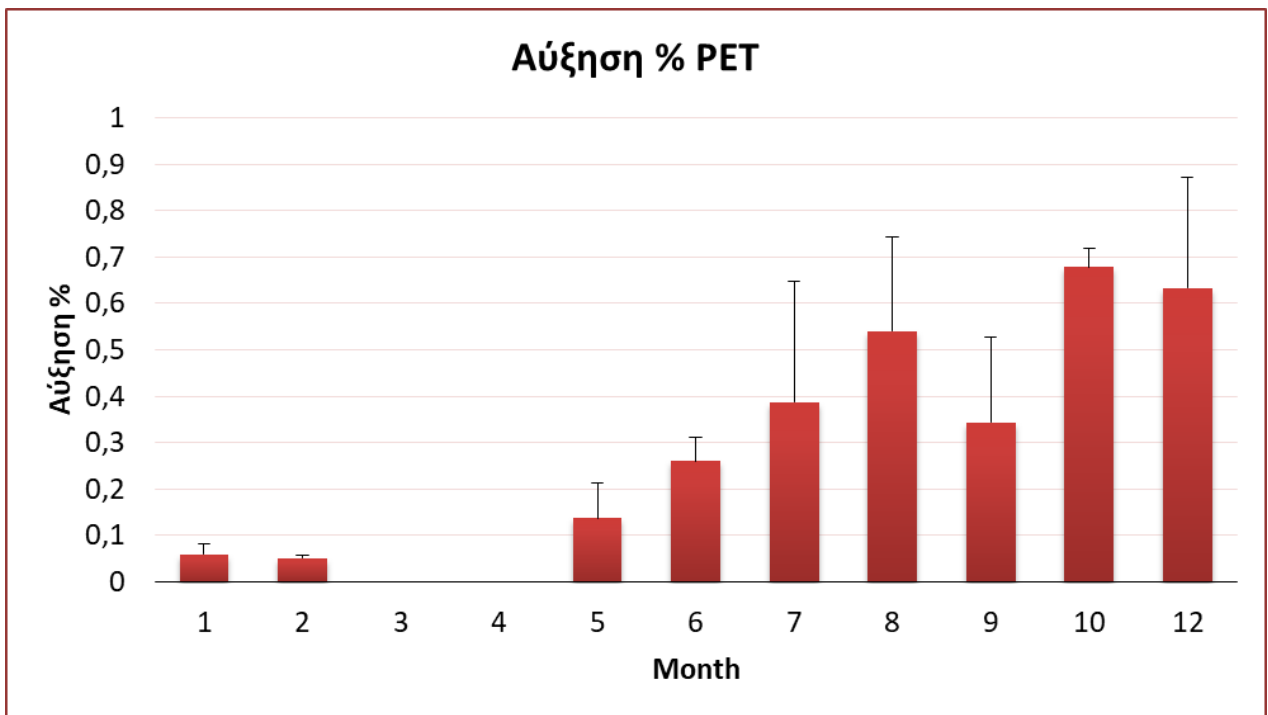
3.3.1 Πειραματική διάταξη άμμου

Τα υμένια PET και LDPE δεν παρουσίασαν μεγάλη μεταβολή βάρους πριν και μετά την ακτινοβολήση. Ενώ λόγω της αποδόμησης θα ήταν λογικό το βάρος των υμενίων να μειωθεί, αντίθετα το βάρος τους αυξήθηκε (González Mota & Soto Bernal, n.d.). Συγκεκριμένα η αύξηση βάρους για το PET κυμαινόταν μεταξύ 0,05-0,7% περίπου ενώ για το LDPE παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης 1,7%. Η αύξηση του βάρους μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση νερού από την ατμόσφαιρα (González Mota & Soto Bernal, n.d.).

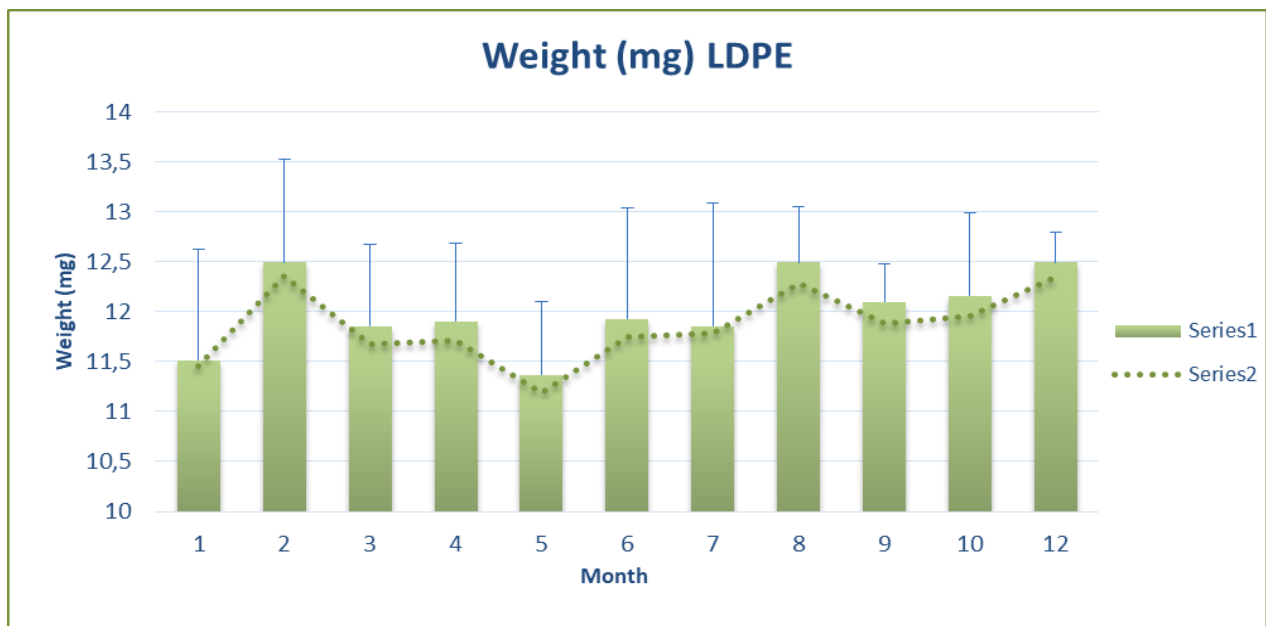
Τα υμένια PP από τον πέμπτο μήνα ακτινοβολήσης άρχισαν να θρυμματίζονται και κάθε μήνα η δειγματοληψία τους γινόταν όλο και πιο δύσκολη. Τα θραύσματα είτε θα έπεφταν στην άμμο είτε θα συγχέονταν μεταξύ τους, επομένως η μέτρηση δεν θα μπορούσε να είναι ακριβής. Για τον λόγο αυτό τα αποτελέσματα της μεταβολής του βάρους τους παρουσιάζονται μέχρι τον τέταρτο μήνα ακτινοβολήσης, πριν ξεκινήσει δηλαδή ο θρυμματισμός τους.



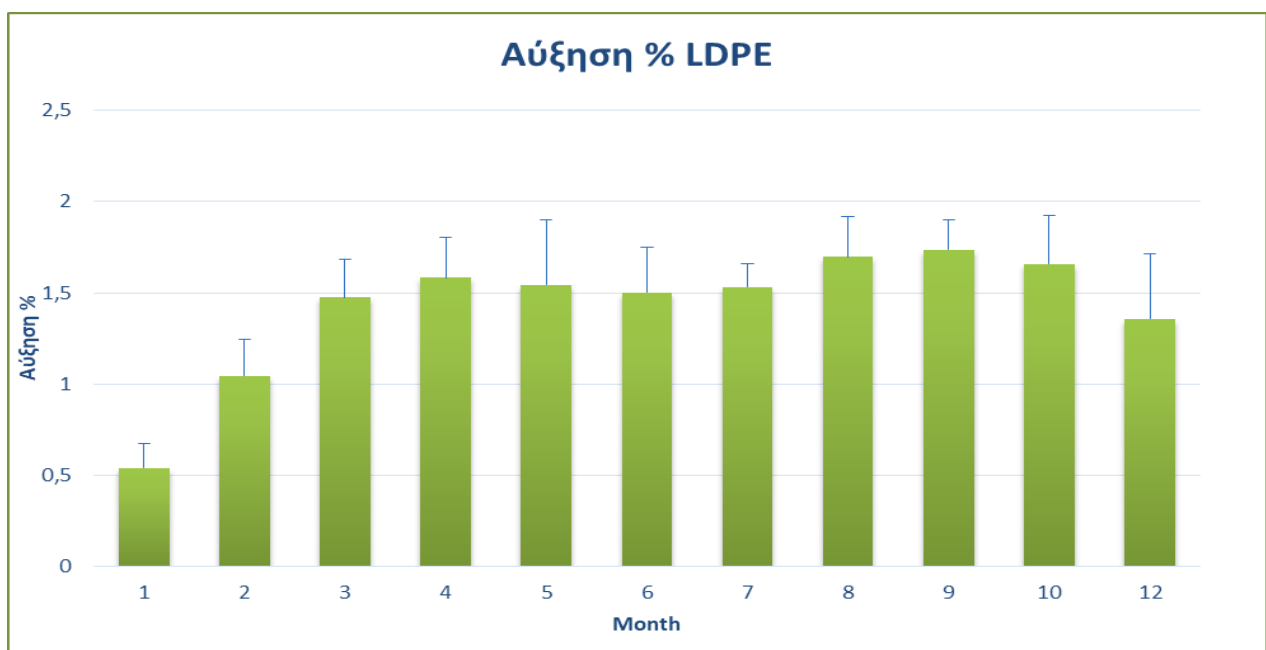
Διάγραμμα 8: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PET πειραματικής διατάξης άμμου



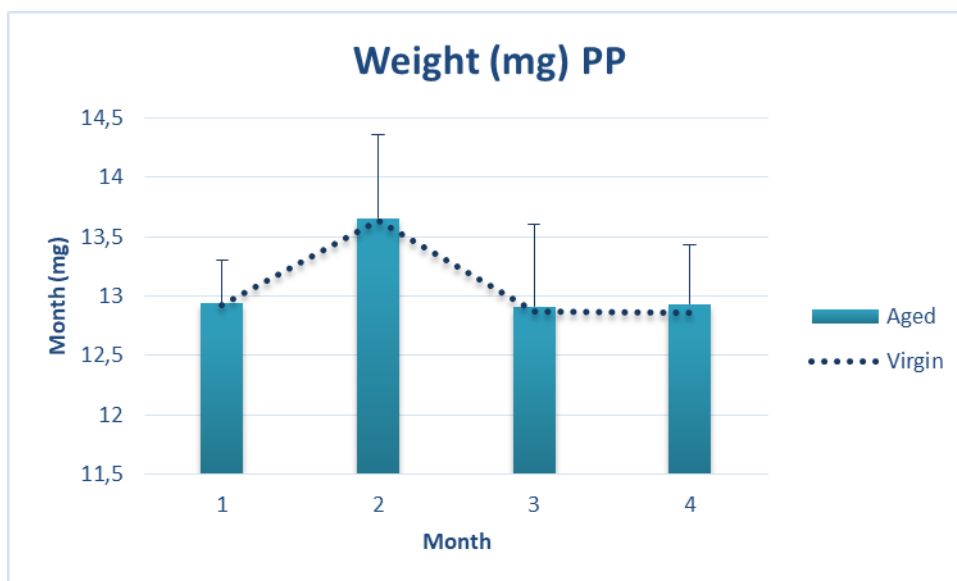
Διάγραμμα 9: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PET πειραματικής διατάξης άμμου



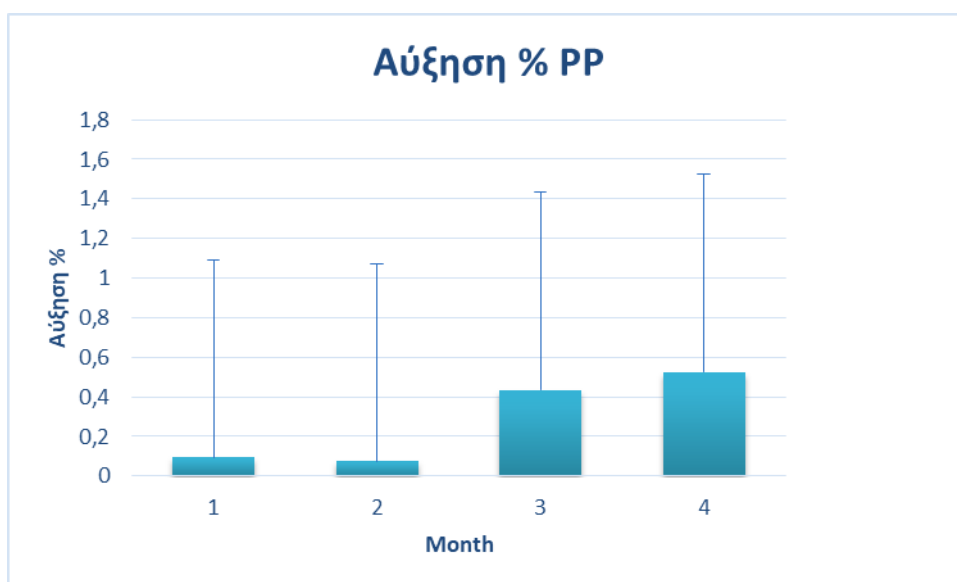
Διάγραμμα 10: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου



Διάγραμμα 11: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου



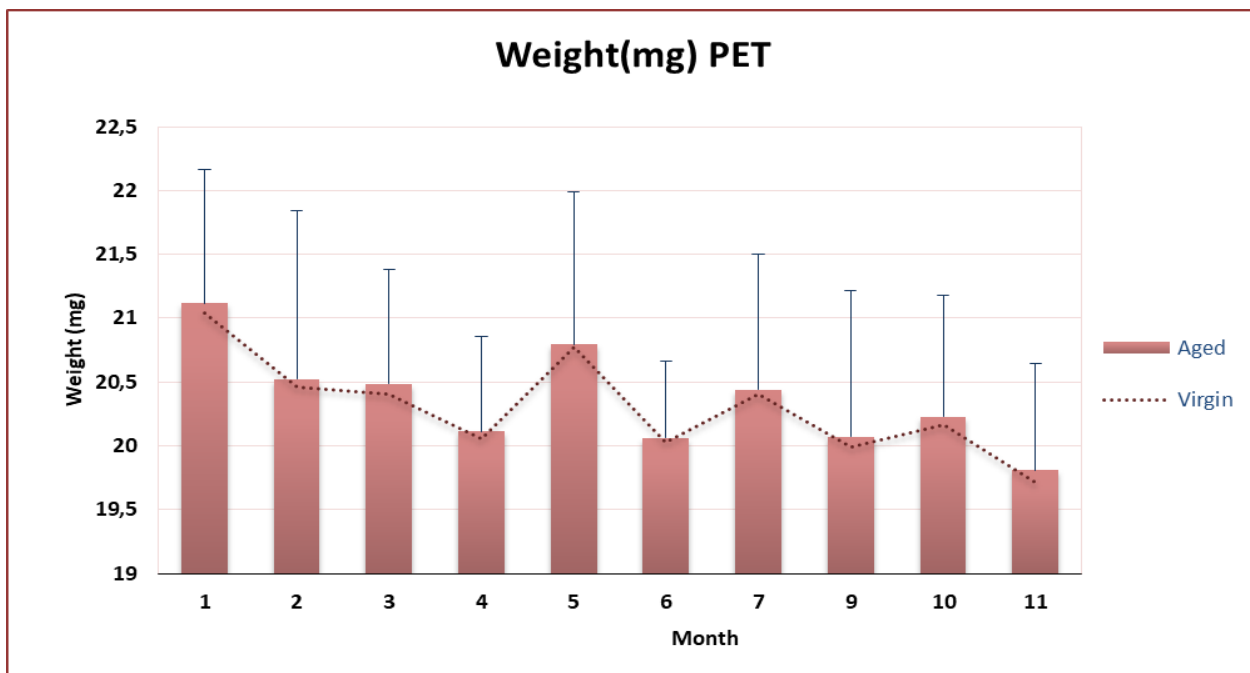
Διάγραμμα 12: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου



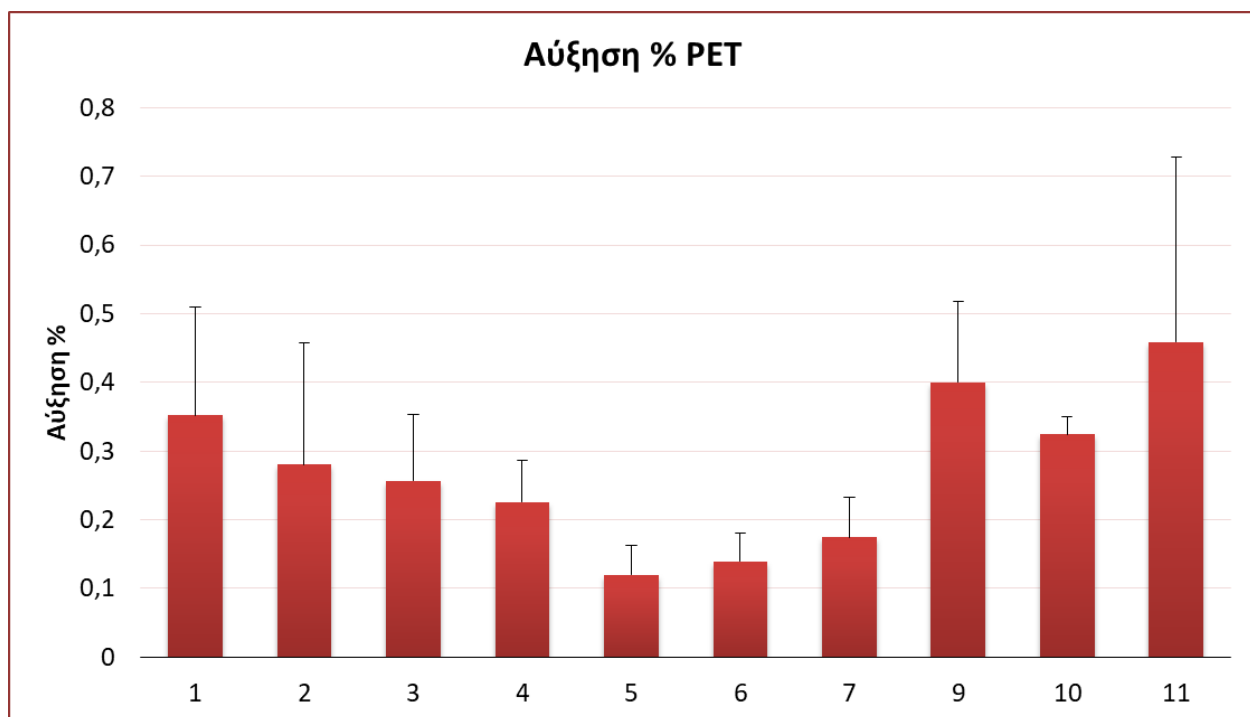
Διάγραμμα 13: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου

3.3.2 Πειραματική διάταξη ενυδρείου

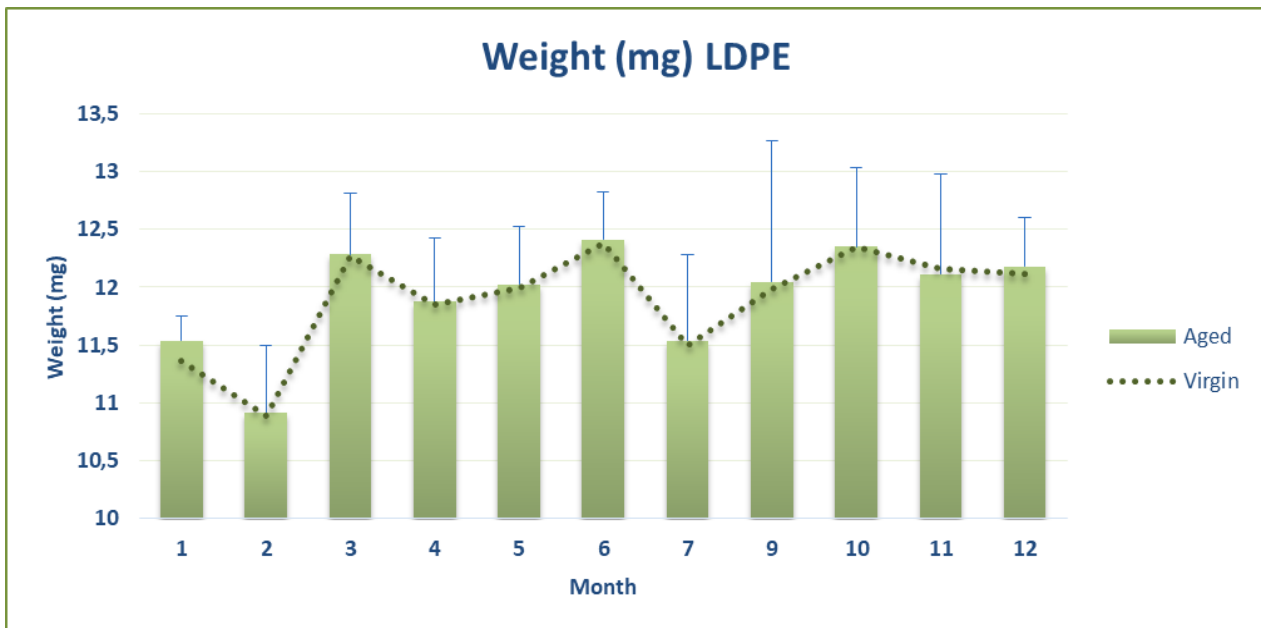
Στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου παρατηρήθηκε αύξηση του βάρους και στα τρία είδη πλαστικών, μικρότερη όμως από αυτή της άμμου. Μεγαλύτερη αύξηση παρουσίασε το LDPE με 0,75% περίπου, το PP με 0,7% και το PET με 0,45%. Η αύξηση του βάρους για το LDPE ήταν πιο εμφανής από τον τέταρτο μήνα και μετά ενώ για το PP από τον πέμπτο.



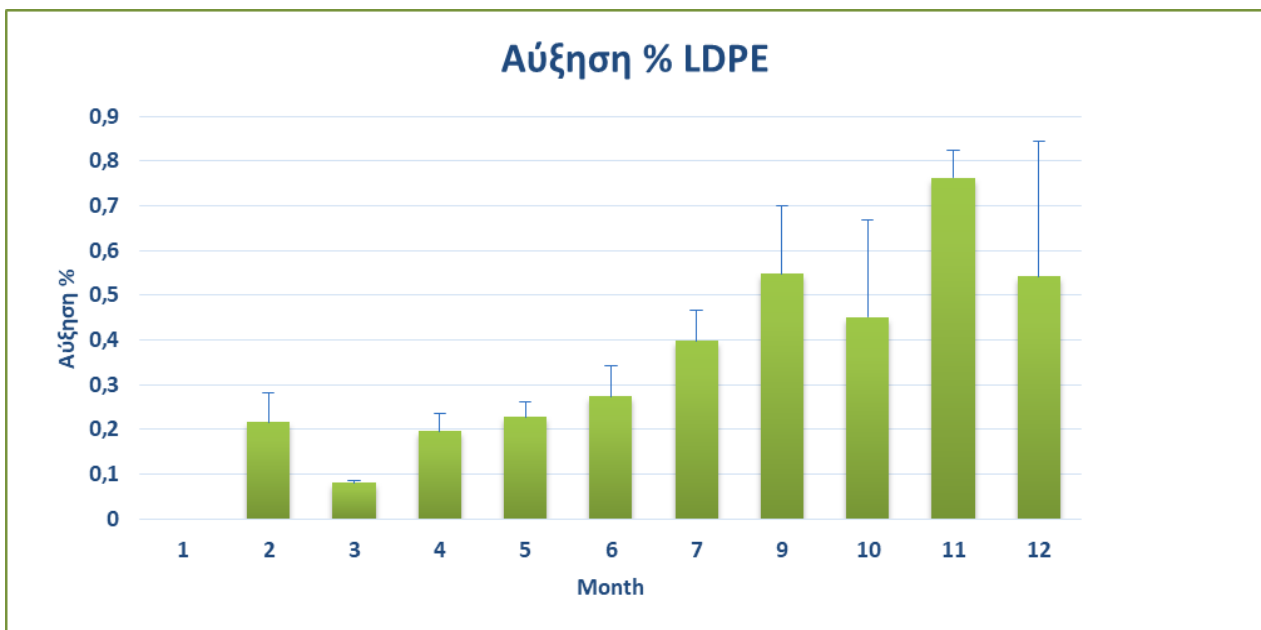
Διάγραμμα 14: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου



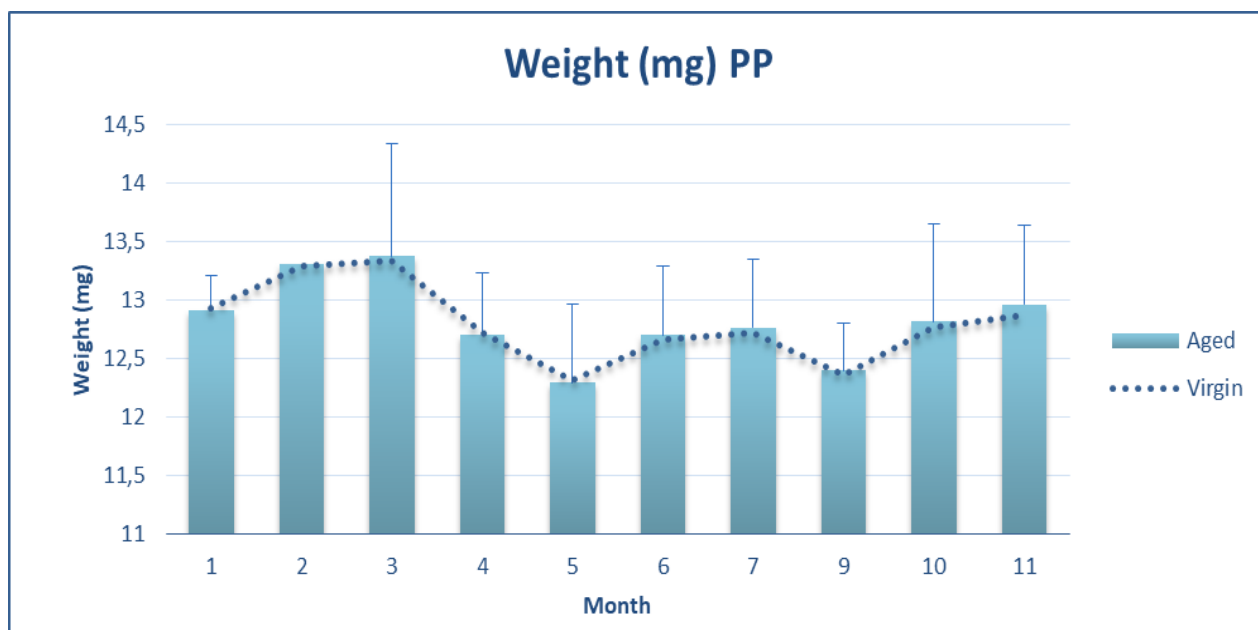
Διάγραμμα 15: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου



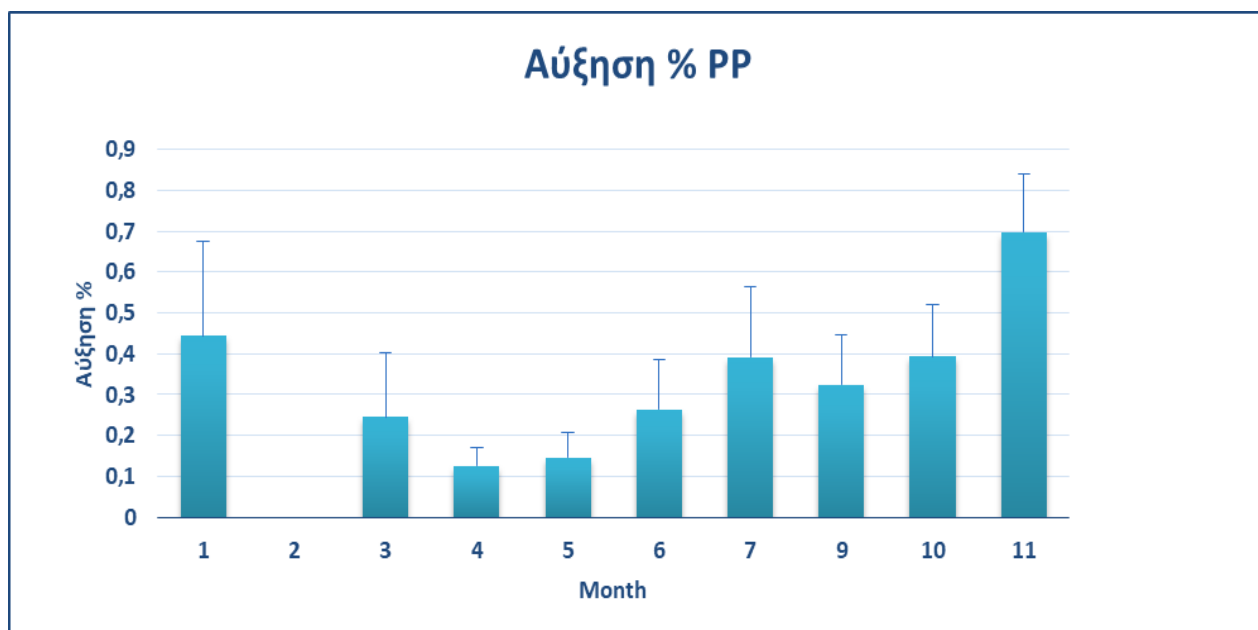
Διάγραμμα 16: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου



Διάγραμμα 17: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου



Διάγραμμα 18: Μεταβολή βάρους (mg) υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου



Διάγραμμα 19: Ποσοστό αύξησης βάρους (%) υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

3.3.3 Βιοαποδόμηση γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET

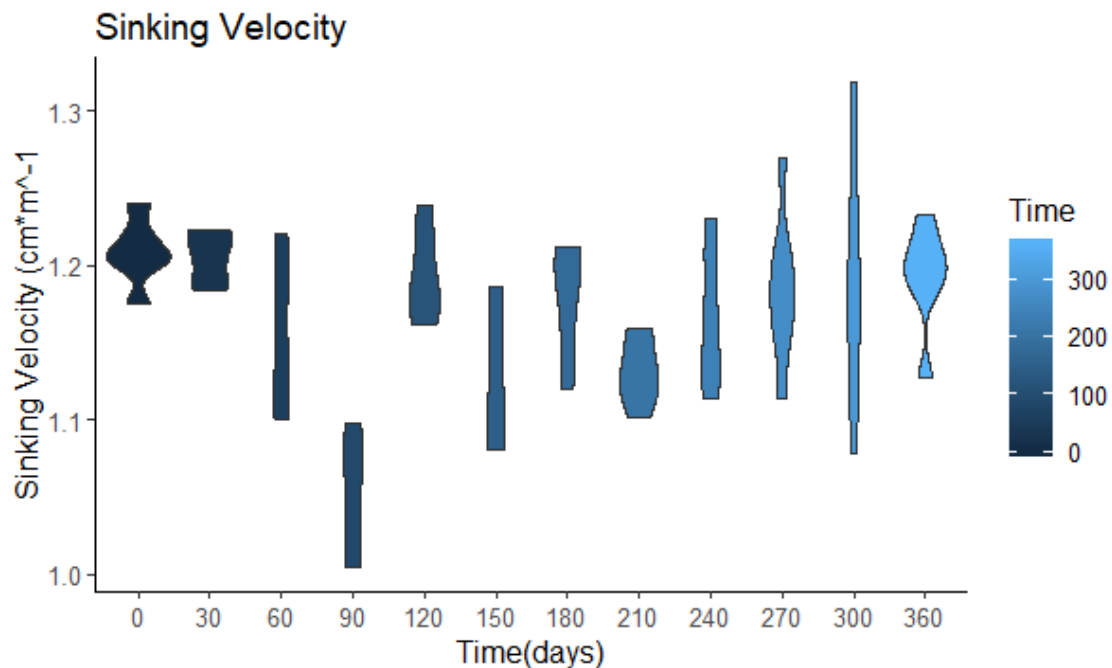
Η βιοαποδόμηση των γηρασμένων και μη υμενίων PET διήρκησε εννέα μήνες. Σε αντίθεση με τις διατάξεις της άμμου και του ενυδρείου, το βάρος των υμενίων μεταβλήθηκε λίγο έως καθόλου. Το βάρος κάποιων παρέμεινε σταθερό ενώ άλλων μεταβλήθηκε ελάχιστα. Η μέγιστη απομάκρυνση βάρους ήταν μικρότερη από 1%.

3.4 Ταχύτητα Καθίζησης

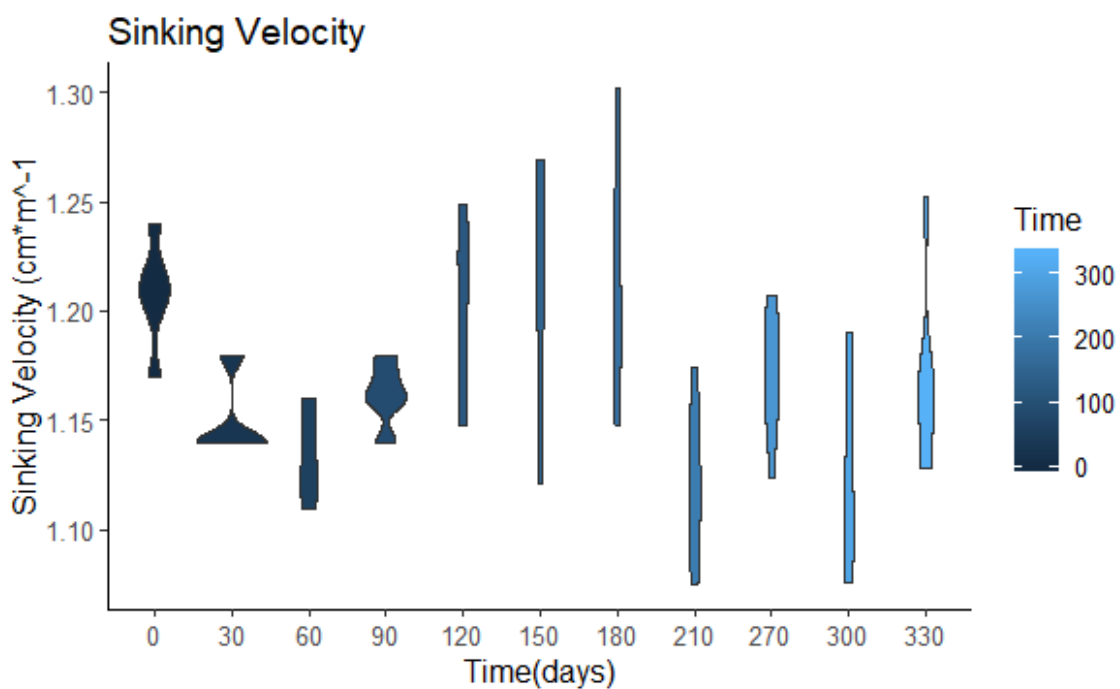
Μετά τον προσδιορισμό βάρους πραγματοποιούνταν ο προσδιορισμός ταχύτητας καθίζησης για κάθε υμένιο ξεχωριστά, για να παρατηρηθούν τυχόν αλλαγές στην πυκνότητα των

πλαστικών. Από τα τρία είδη πλαστικού, μόνο τα υμένια PET μπορούσαν να βυθιστούν καθώς η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από αυτή του θαλασσινού νερού. Τα υμένια PET της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου καθαρίζονταν μετά τη δειγματοληψία με tween 80 για να απαλλαγούν από το βιοφίλμ και να μην επηρεαστεί η ταχύτητα καθίζησης.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ταχύτητες καθίζησης των υμενίων. Κάθε σχήμα violin περιλαμβάνει τις ταχύτητες καθίζησης των υμενίων του αντίστοιχου μήνα που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 20: Violin plot ταχυτήτων καθίζησης PET πειραματικής διάταξης άμμου



Διάγραμμα 21: Violin plot ταχυτήτων καθίζησης PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο με το οποίο μεταβάλλεται η ταχύτητα καθίζησης και δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ταχύτητας και του χρόνου ακτινοβολήσης.

Όταν ένα στερεό με πυκνότητα μεγαλύτερη του θαλασσινού νερού, τοποθετηθεί σε στήλη ύδατος εκτελεί επιταχυνόμενη κίνηση μέχρι να φτάσει την οριακή του ταχύτητα. Η συμπεριφορά βύθισης των πολυμερών εξαρτάται όχι μόνο από την πυκνότητά τους, αλλά και από το σχήμα και το μέγεθός τους (Chubarenko, Bagaev, Zobkov, & Esiukova, 2016; Kowalski et al., 2016). Παράλληλα, η ταχύτητα καθίζησής τους επηρεάζεται και από το βιοφίλμ που δημιουργείται στην επιφάνειά τους. Στο συγκεκριμένο πείραμα όμως τα πλαστικά έχουν καθαριστεί και απαλλαχτεί πλήρως από το βιοφίλμ. Η μεταβολή της πυκνότητας των πλαστικών γενικά μπορεί να οφείλεται στη διάβρωση, την φωτοχημική διάσπαση και την παρατεταμένη μηχανική τριβή (Morét-Ferguson et al., 2010). Ωστόσο δεν έχει αποδειχτεί αν η γήρανση των πολυμερών οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητάς τους.

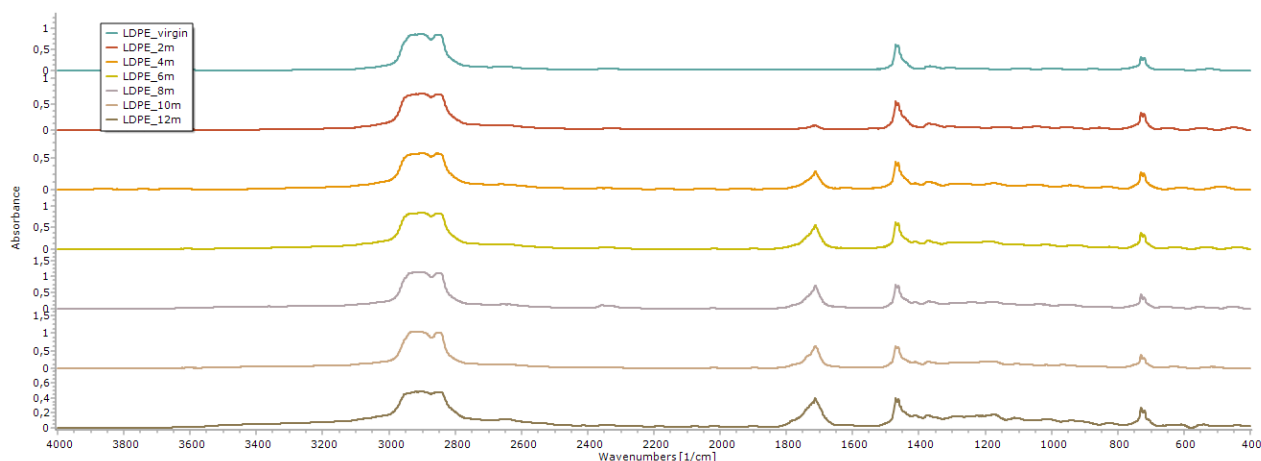
Οι δυνάμεις που ασκούνται στο στερεό και το οδηγούν σε κατακόρυφη κίνηση στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι η άνωση, η βαρύτητα και η οπισθέλκουσα δύναμη (Chubarenko et al., 2016). Οι μετρήσεις για το πείραμα έλαβαν μέρος σε σωλήνα, επομένως στις δυνάμεις προστίθεται και η τριβή που δημιουργείται από τα τοιχώματα του σωλήνα (wall effect). Επίσης, λόγω της μεγάλης επιφάνειας των υμενίων συγκριτικά με το βάρος τους, δημιουργόταν επιφανειακή τάση που εμποδίζει τη βύθισή τους. Για τον λόγο αυτόν, τα υμένια βυθίζονταν κατά 5cm στον ογκομετρικό κύλινδρο και αφήνονταν, ώστε να μπορέσουν να βυθιστούν.

3.5 Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η μέθοδος του FTIR χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των οξειδώσεων της επιφάνειας και τον εντοπισμό δημιουργίας καινούριων χαρακτηριστικών ομάδων κατά τη γήρανση των υμενίων. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν μετά από κάθε δειγματοληψία κάθε μήνα, για τους τρεις τύπους πλαστικού και για τις δύο διατάξεις. Στόχος ήταν η παρατήρηση αλλαγών σε συγκεκριμένους κυματοαριθμούς για κάθε πλαστικό ανά μήνα, οι οποίοι αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες.

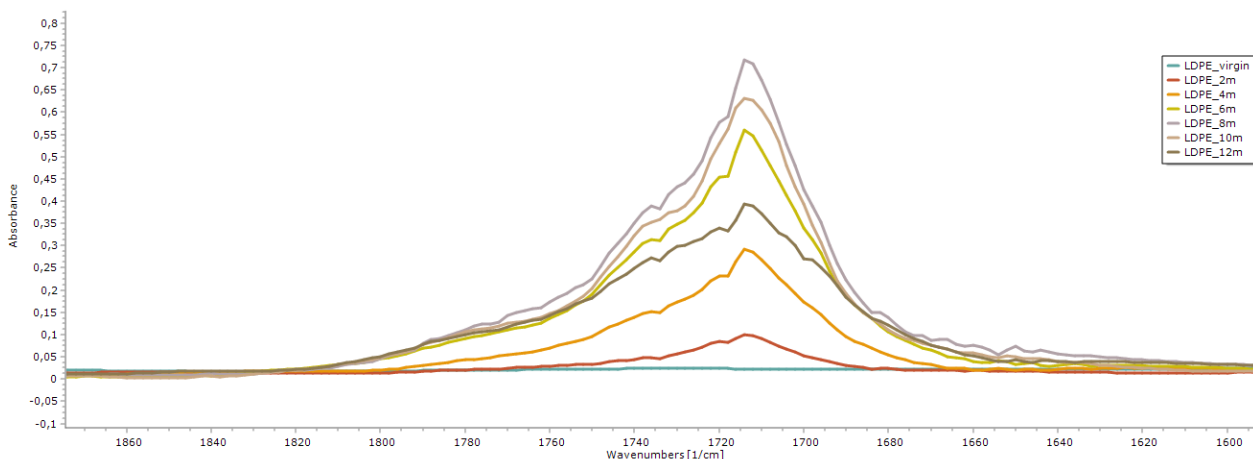
Κάθε διάγραμμα παρακάτω παρουσιάζει κάποια από τα φάσματα για το διάστημα των δώδεκα μηνών ακτινοβολήσης, εκτός από το διάγραμμα του PP της διάταξης ενυδρείου που παρουσιάζεται μέχρι τον ενδέκατο μήνα.

3.5.1 Φάσματα FTIR υμενίων LDPE



Διάγραμμα 22: Φάσματα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης άμμου

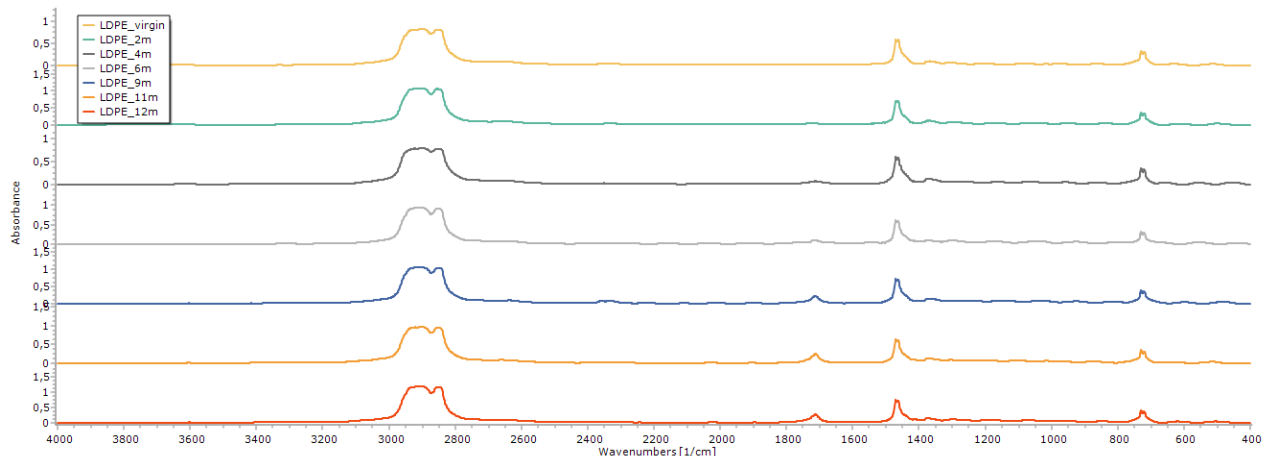
Στα φάσματα των υμενίων LDPE της άμμου παρατηρείται η δημιουργία κορυφής μεταξύ των κυματαριθμών 1600 και 1800. Σε αυτό το εύρος αντιστοιχούν οι ομάδες των κετονών και των εστέρων, σύμφωνα με τον πίνακα 2. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 22 η τιμή της απορρόφησης αυξάνεται από τους πρώτους μήνες ακτινοβολήσης και συνεχίζει να αυξάνεται κάθε μήνα.



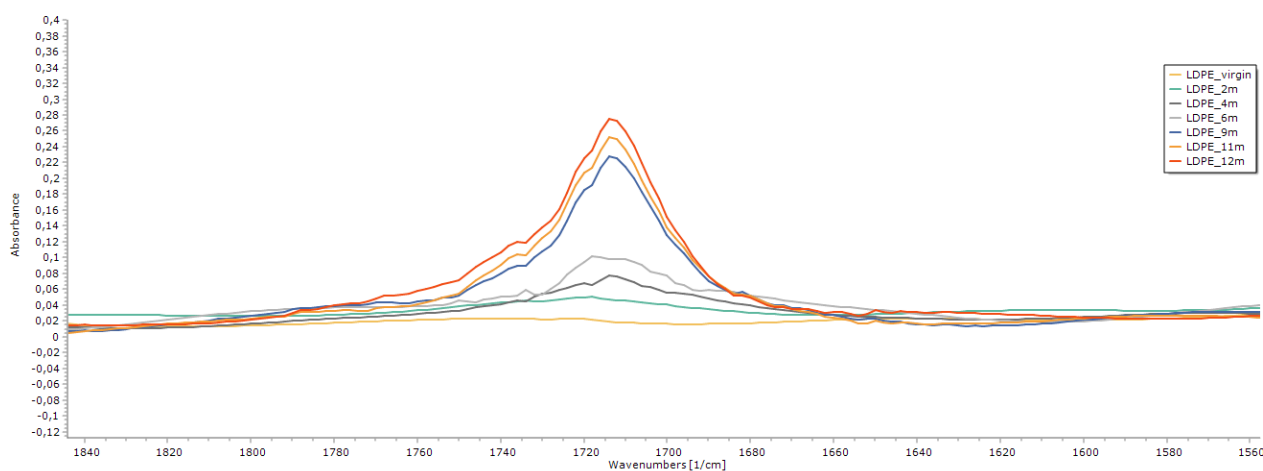
Διάγραμμα 23: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LPDE πειραματικής διάταξης άμμου

Για τις ενώσεις βινυλίου και διπλού δεσμού που αντιστοιχούν στους κυματαριθμούς 1640 και 908 αντίστοιχα δεν εμφανίζεται κάποια αλλαγή στα φάσματα FTIR κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης δώδεκα μηνών.

Στην πειραματική διάταξη ενυδρείου δεν παρατηρείται τόσο μεγάλη αύξηση στις απορροφήσεις των κυματαριθμών των κετόνων και του εστέρα όπως στην διάταξη της άμμου. Παρ' όλα αυτά από τον τέταρτο μήνα ακτινοβολήσης περίπου ξεκινάει η αύξηση της απορρόφησης στους αντίστοιχους κυματαριθμούς και συνεχίζει με βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τη διάταξη της άμμου.



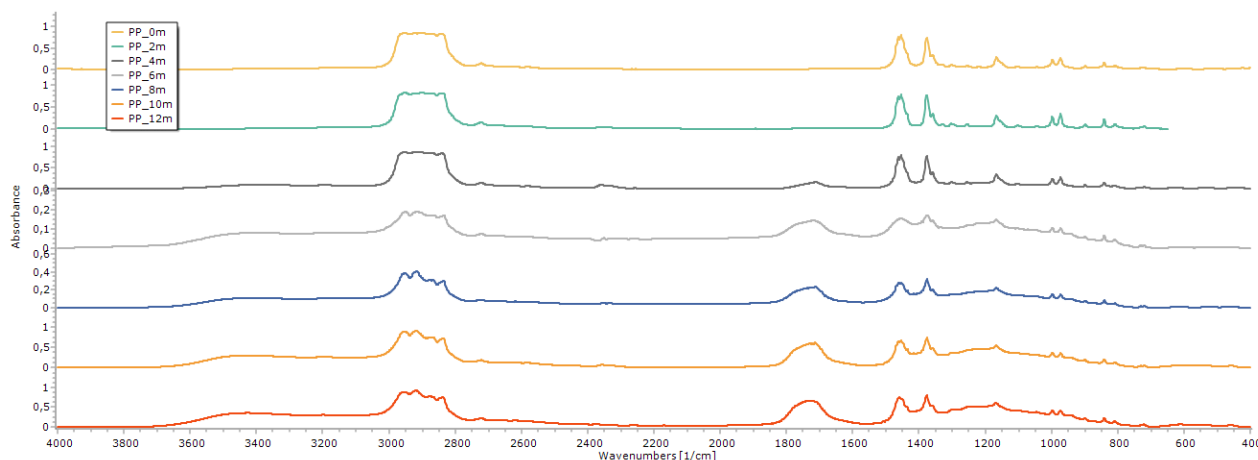
Διάγραμμα 24: Φάσματα FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου



Διάγραμμα 25: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Ομοίως και για την πειραματική διάταξη του ενυδρείου δεν παρουσιάζεται κάποια μεταβολή στα φάσματα των LDPE στους κυματαριθμούς που αντιστοιχούν στις ενώσεις διπλού δεσμού και των βινυλίων.

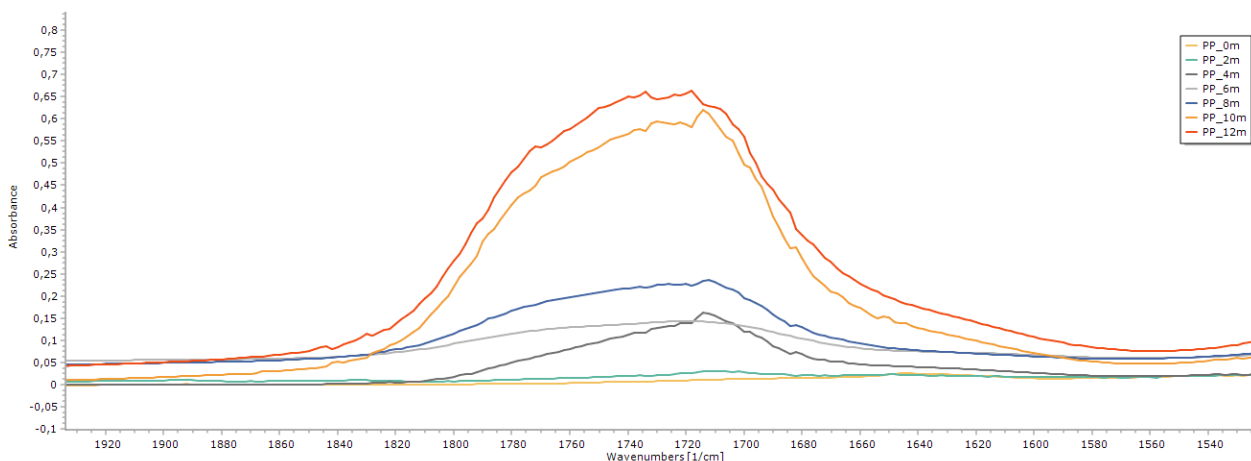
3.5.2 Φάσματα FTIR υμενίων PP



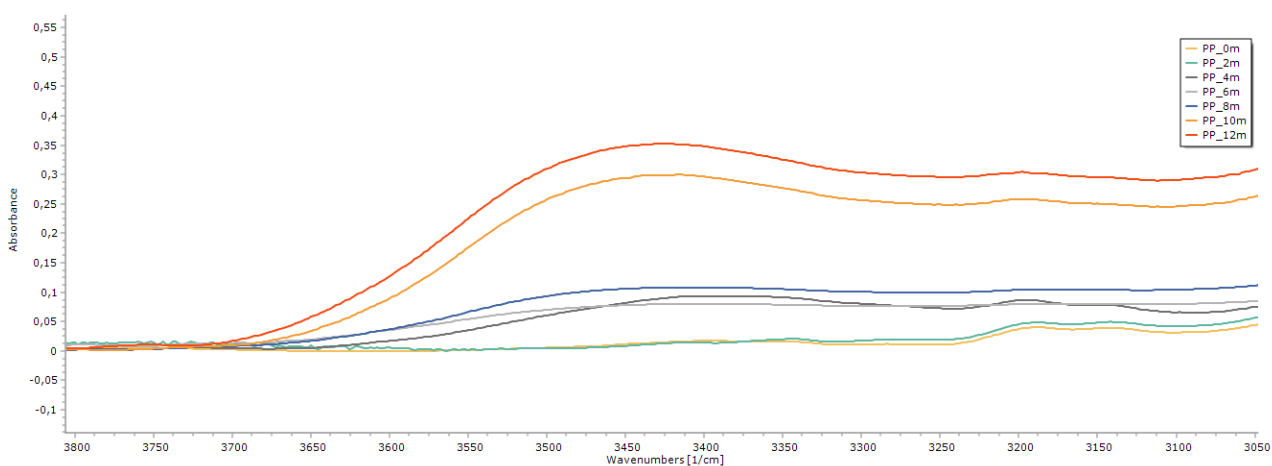
Διάγραμμα 26: Φάσματα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης άμμου

Παρατηρώντας τα φάσματα FTIR υμενίων PP της πειραματικής διάταξης της άμμου παρατηρούνται μεταβολές στην απορρόφηση στους κυματαριθμούς $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ και $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, οι οποίοι αντιστοιχούν στα υδροξύλια, τις καρβονυλικές ομάδες και σε ακόρεστες ομάδες αντίστοιχα (Rajakumar et al., 2009). Η εμφάνιση των κορυφών ξεκινάει από τον τέταρτο μήνα ακτινοβολήσης περίπου.

Παρακάτω παρουσιάζονται σε μεγέθυνση τα φάσματα στους κυματαριθμούς που εμφάνισαν μεταβολή στην απορρόφηση.

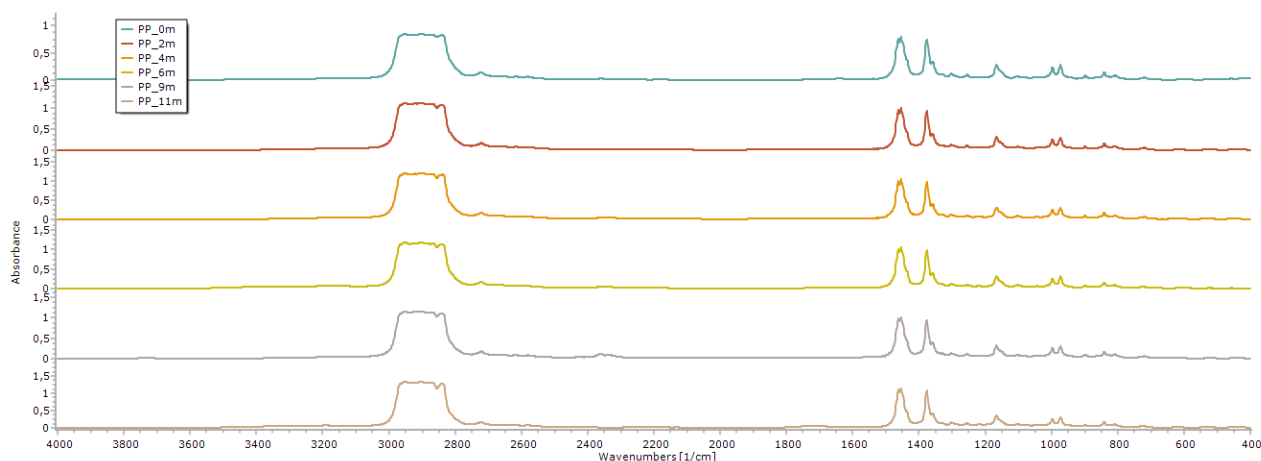


Διάγραμμα 27: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP στην περιοχή καρβονυλικών ομάδων πειραματικής διάταξης άμμου



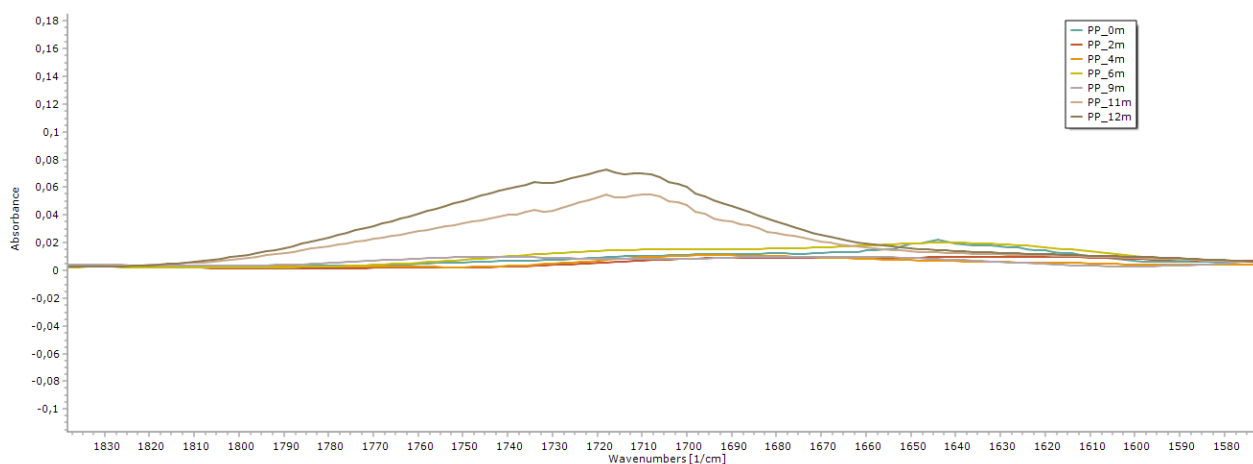
Διάγραμμα 28: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP στην περιοχή υδροξυλίων πειραματικής διάταξης άμμου

Σε αντίθεση με την πειραματική διάταξη της άμμου, στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου για την διάρκεια ακτινοβολήσης έντεκα μηνών δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στα φάσματα FTIR των υμενίων PP όπως στα υμένια της άμμου.



Διάγραμμα 29: Φάσματα FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

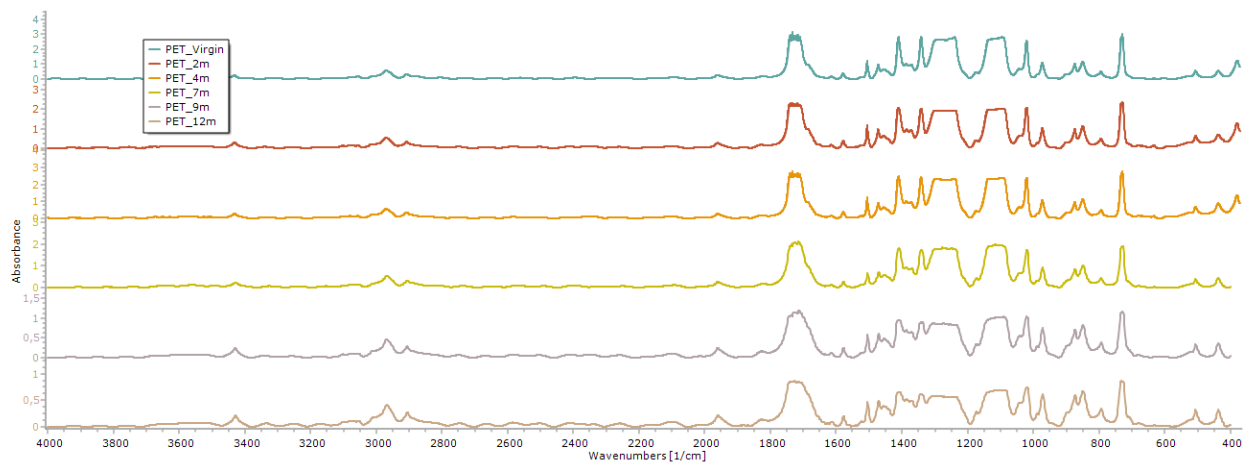
Παρακάτω από τη μεγέθυνση των φασμάτων FTIR παρατηρείται η αύξηση της απορρόφησης στους κυματαριθμούς 1800-1700 cm^{-1} κατά τον ενδέκατο μήνα ακτινοβολήσης σε αντίθεση με την πειραματική διάταξη της άμμου όπου η απορρόφηση άρχισε να μεταβάλλεται από τον τέταρτο μήνα.



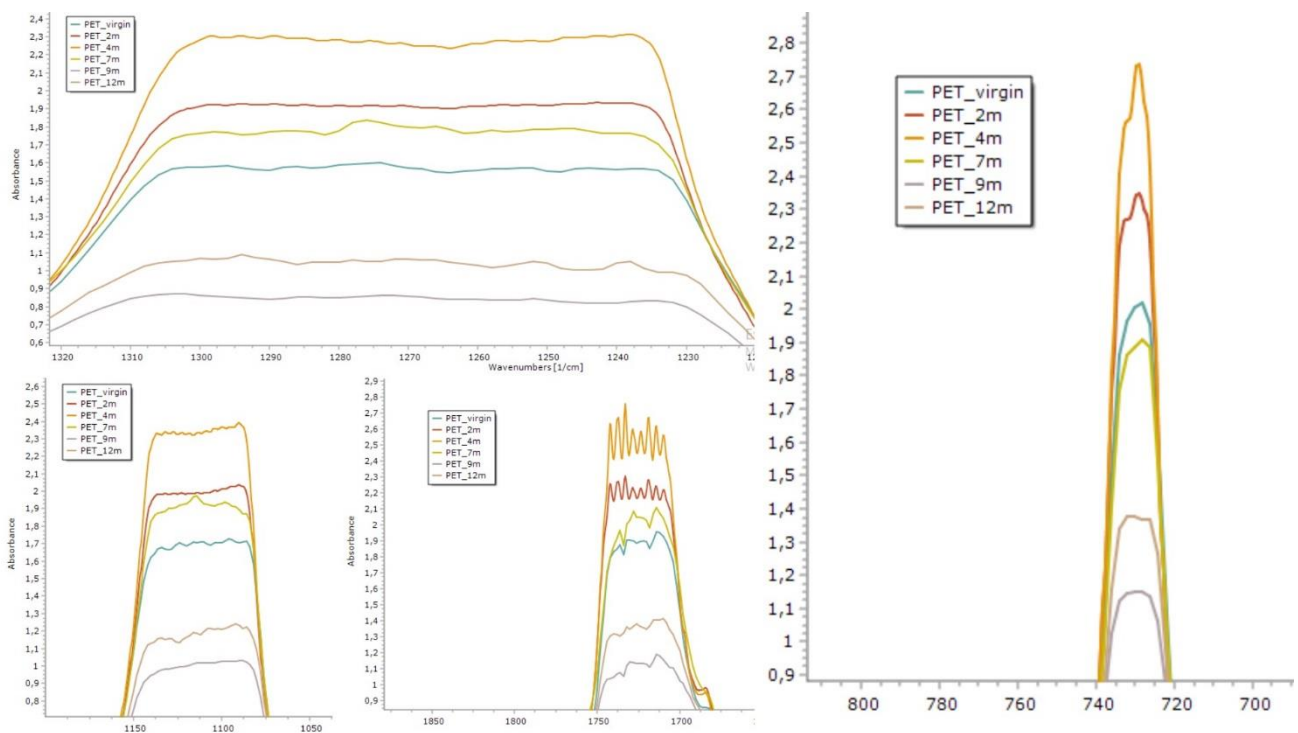
Διάγραμμα 30: Μεγέθυνση φάσματος FTIR υμενίων PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

3.5.3 Φάσματα FTIR υμενίων PET

Από τα δύο παρακάτω διαγράμματα των φασμάτων των υμενίων PET της πειραματικής διάταξης άμμου παρατηρείται μείωση της απορρόφησης στους κυματαριθμούς 1715 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} και 730 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ομάδες της κετόνης, του αρωματικού δεσμού αιθέρα, του αλιφατικού δεσμού αιθέρα και του αρωματικού δεσμού αντίστοιχα.

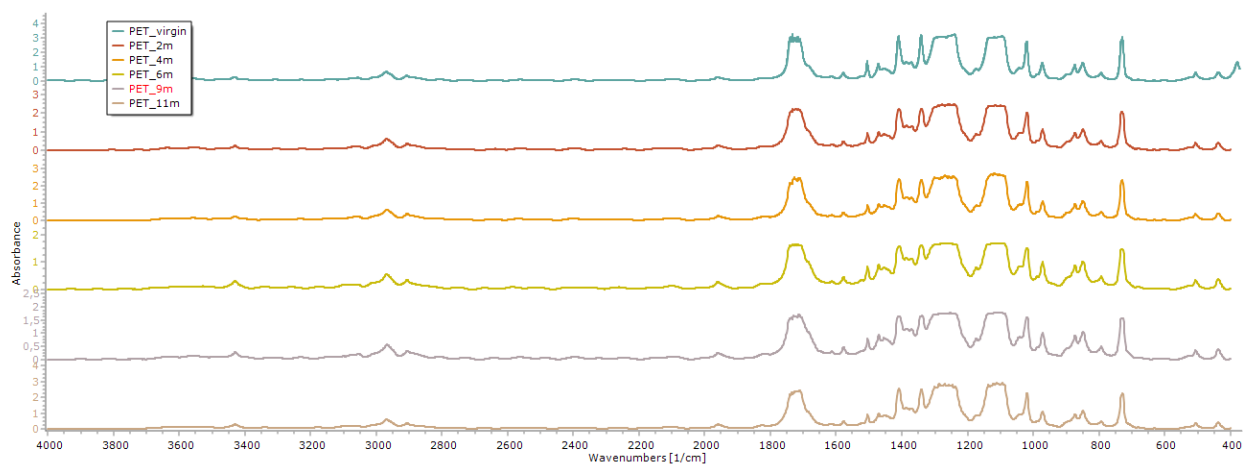


Διάγραμμα 31: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου

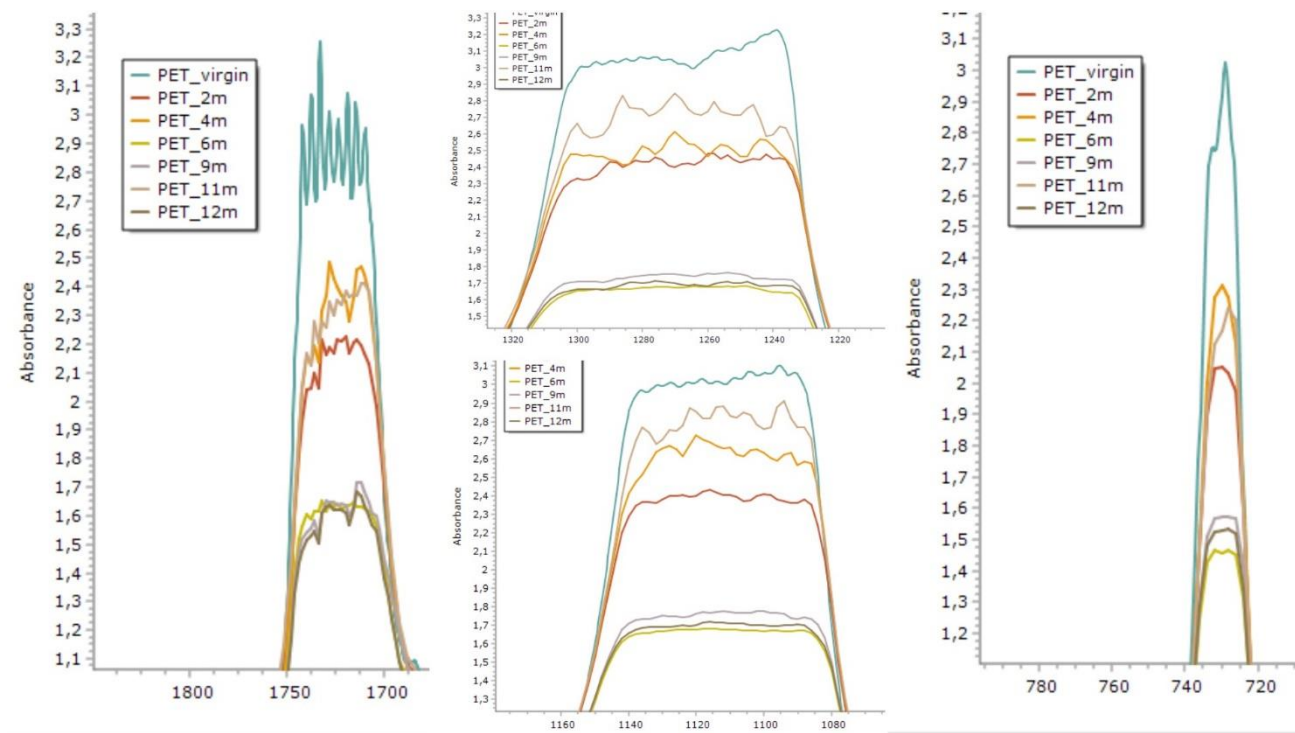


Διάγραμμα 32: Μεγέθυνση φασμάτων FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης άμμου

Στα φάσματα των υμενίων PET της διάταξης του ενυδρείου παρατηρείται ομοίως μείωση των απορροφήσεων στους αντίστοιχους κυματαριθμούς. Παρ' όλα αυτά η συνολική μείωση είναι μικρότερη συγκριτικά με αυτή της διάταξης της άμμου για το συνολικό διάστημα ακτινοβολήσης δώδεκα μηνών. Επίσης από το Διάγραμμα 34 παρατηρείται ότι τους τελευταίους έξι μήνες ακτινοβολήσης η απορρόφηση μεταβάλλεται ελάχιστα σε αντίθεση με το Διάγραμμα 32.



Διάγραμμα 33: Φάσματα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου

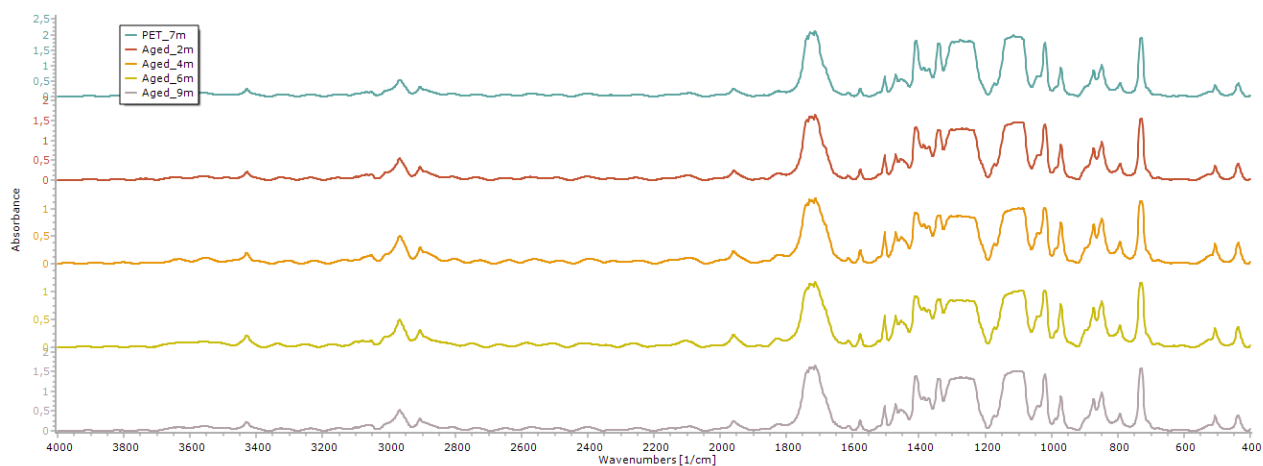


Διάγραμμα 34: Μεγέθυνση φασμάτα FTIR υμενίων PET πειραματικής διάταξης ενυδρείου

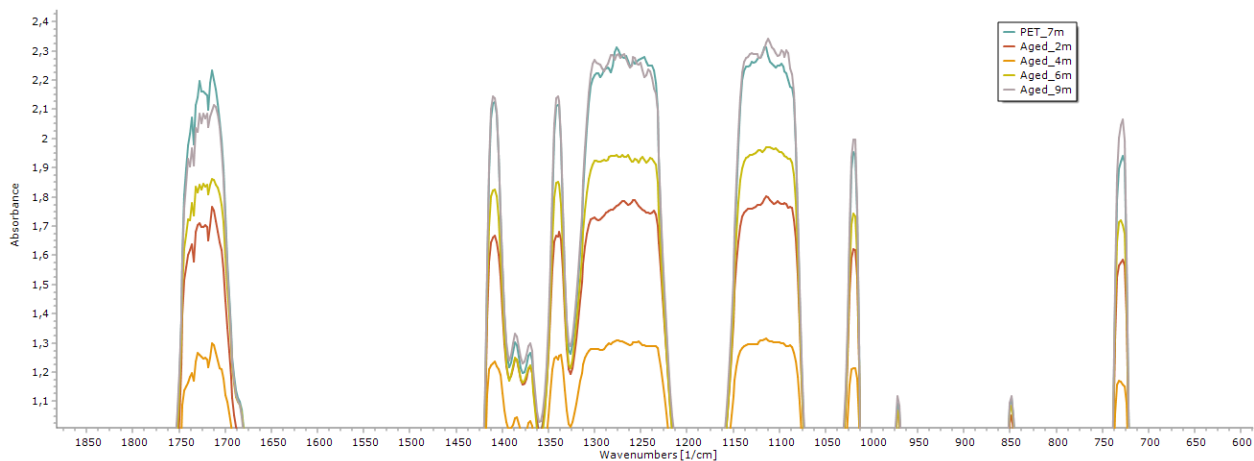
Οι παραπάνω μεταβολές της απορρόφησης που παρατηρήθηκαν έχουν επιβεβαιωθεί και σε άλλη μελέτη γήρανσης υμενίων PET (Ioakeimidis et al., 2016). Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι συγκριτικά με τις δύο πειραματικές διατάξεις, αυτή της άμμου είναι πιο αποτελεσματική για την γήρανση των υμενίων PET.

3.5.4 Φάσματα FTIR βιοαποδόμησης γηρασμένων και παρθένων υμενίων PET

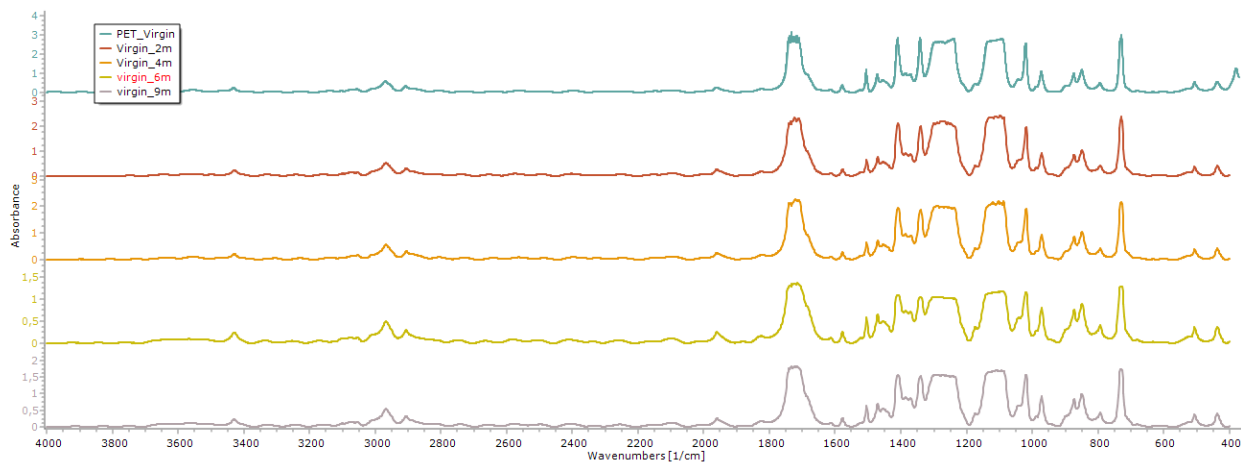
Οι ίδιες αλλαγές στις χαρακτηριστικές ομάδες της κετόνης, του αρωματικού δεσμού αιθέρα, του αλιφατικού δεσμού αιθέρα και του αρωματικού δεσμού παρουσιάστηκαν και στα φάσματα FTIR της βιοαποδόμησης γηρασμένων και παρθένων υμενίων μετά την έκθεσή τους στους μικροοργανισμούς.



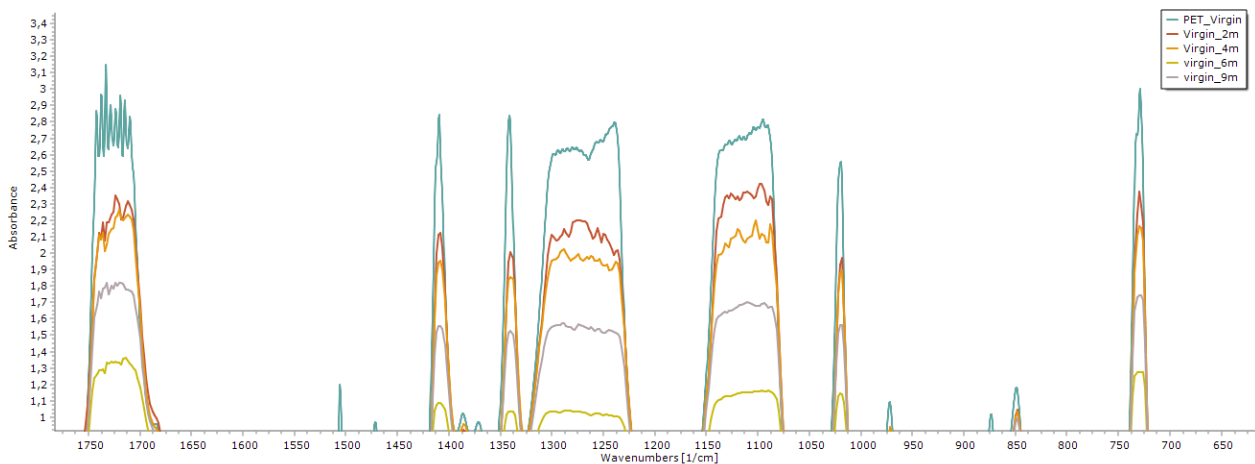
Διάγραμμα 35: Φάσματα FTIR γηρασμένων υμενίων PET



Διάγραμμα 36: Μεγέθυνση φασμάτων FTIR γηρασμένων υμενίων PET



Διάγραμμα 37: Φάσματα FTIR παρθένων υμενίων PET



Διάγραμμα 38: Μεγέθυνση φασμάτων FTIR παρθένων υμενίων PET

Παρατηρώντας και τα δύο διαγράμματα η μείωση των απορροφήσεων στους αντίστοιχους κυματαριθμούς παρουσιάζεται από τον δεύτερο μήνα βιοαποδόμησης. Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω διαγράμματα, τα γηρασμένα υμένια παρουσιάζουν μικρότερες τιμές απορρόφησης στους κυματαριθμούς που εξετάζονται ανά μήνα, με μικρή διαφορά ωστόσο από τα παρθένα υμένια.

3.6 Μοντελοποίηση δεικτών χαρακτηριστικών ομάδων με χρήση της R

Η ακτινοβολή των υμενίων οδήγησε σε αλυσιδωτές αντιδράσεις οξείδωσης και στη συνέχεια στη δημιουργία καινούριων χαρακτηριστικών ομάδων. Οι δείκτες των LDPE και PP που αντιστοιχούν σε αυτές τις ομάδες μοντελοποιήθηκαν. Έπειτα από σύγκριση των μοντέλων επιλέχθηκε αυτό που ικανοποιεί καλύτερα τις προϋποθέσεις της ANOVA, τους στατιστικούς δείκτες και τους ελέγχους που εφαρμόστηκαν. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται το μοντέλο που επιλέχθηκε καθώς και τα διαγράμματα της ANOVA. Στο διάγραμμα κάθε μοντέλου είναι γραμμοσκιασμένο το διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Οι πίνακες με τα συνολικά αποτελέσματα με τα οποία έγινε η σύγκριση των μοντέλων εμφανίζονται στο παράρτημα.

3.6.1 Πειραματική διάταξη άμμου

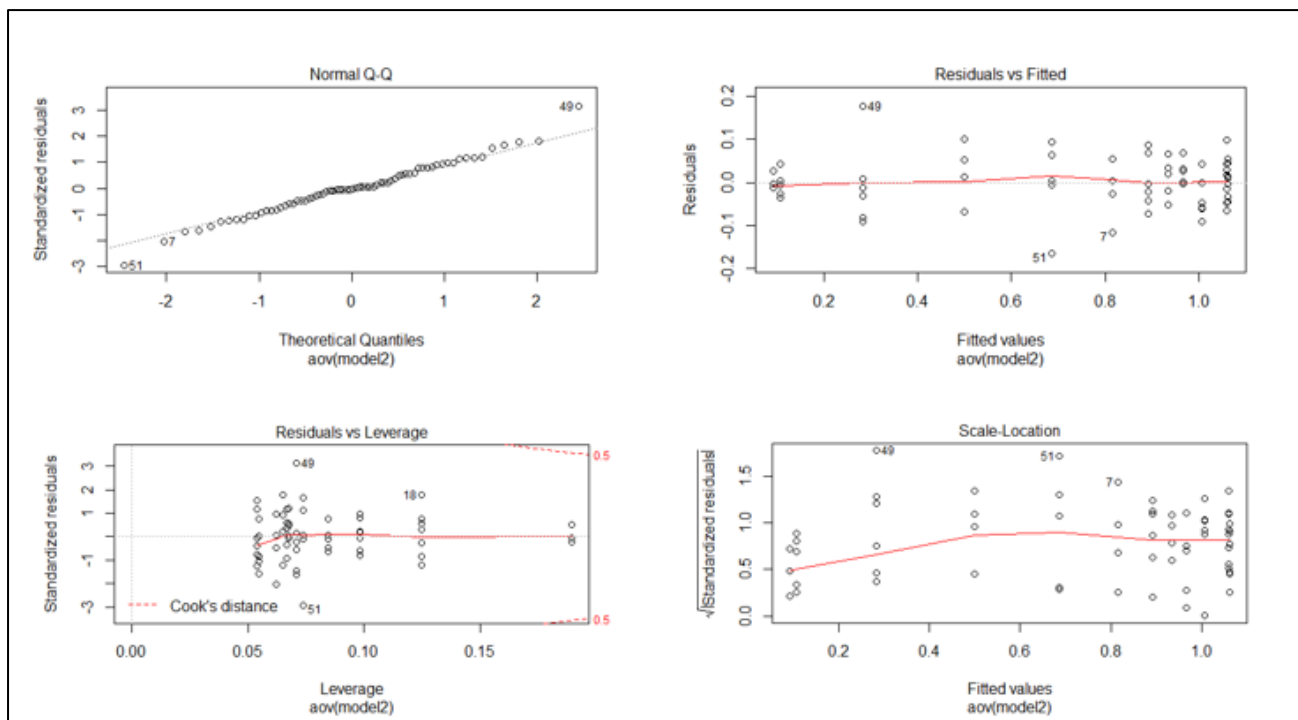
3.6.1.1 Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE

Οι δείκτες του LDPE που μοντελοποιήθηκαν είναι η κετόνη, ο εστέρας και η κρυσταλλικότητα. Οι δείκτες βινυλίου και διπλού δεσμού δεν προσαρμόστηκαν στα προτεινόμενα μοντέλα.

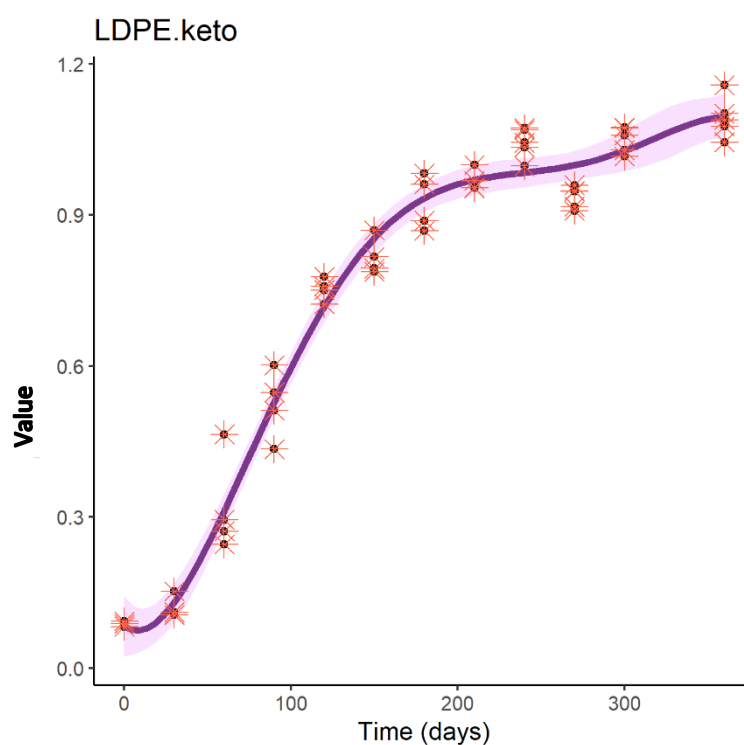
Δείκτης κετόνης (keto index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,848e^{-2} - 4,981e^{-3}X + 2,040e^{-4}X^2 - 1,432e^{-6}X^3 + 4,019e^{-9}X^4 - 4,028e^{-12}X^5$$



Διάγραμμα 39: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 5ου βαθμού κετόνης LDPE



Διάγραμμα 40: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5ου βαθμού του δείκτη κετόνης LDPE

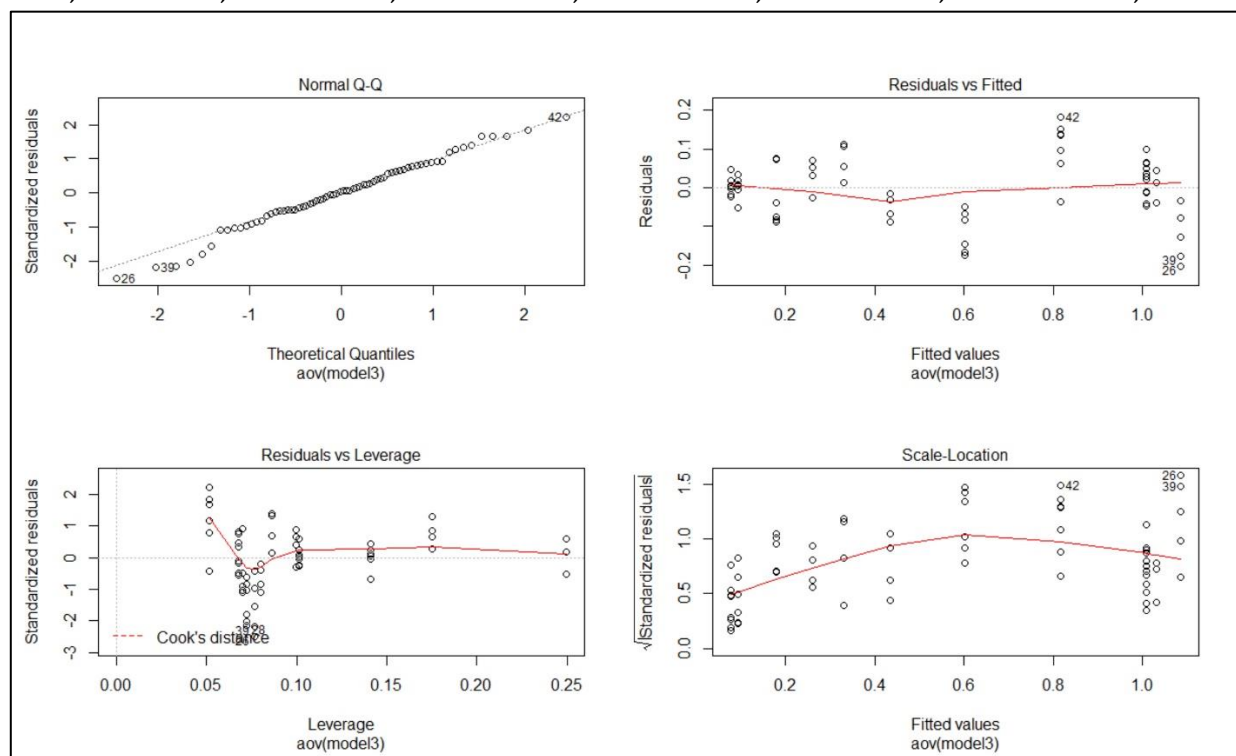
Το προτεινόμενο μοντέλο για τον δείκτη της κετόνης είναι γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5ου βαθμού. Οι κετόνες παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξητική τάση για το διάστημα ακτινοβολήσης 180 ημερών και στη συνέχεια αυξάνονται με βραδύτερο ρυθμό. Οι κετόνες δημιουργούνται στα πρώτα στάδια της φωτοαποδόμησης από τα υδρουπεροξειδία και στη συνέχεια καταναλώνονται μέσω των διαδικασιών Norrish I και II παράγοντας είτε βινύλια είτε

καρβοξυλικά οξέα, εστέρες και λακτόνες (Gardette et al., 2013). Έτσι δικαιολογείται ο βραδύτερος ρυθμός αύξησης. Επίσης, ο σχηματισμός κετόνων δεν συνεπάγεται μόνο από την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων πράγμα που δικαιολογεί την αυξητική τους τάση (Gardette et al., 2013).

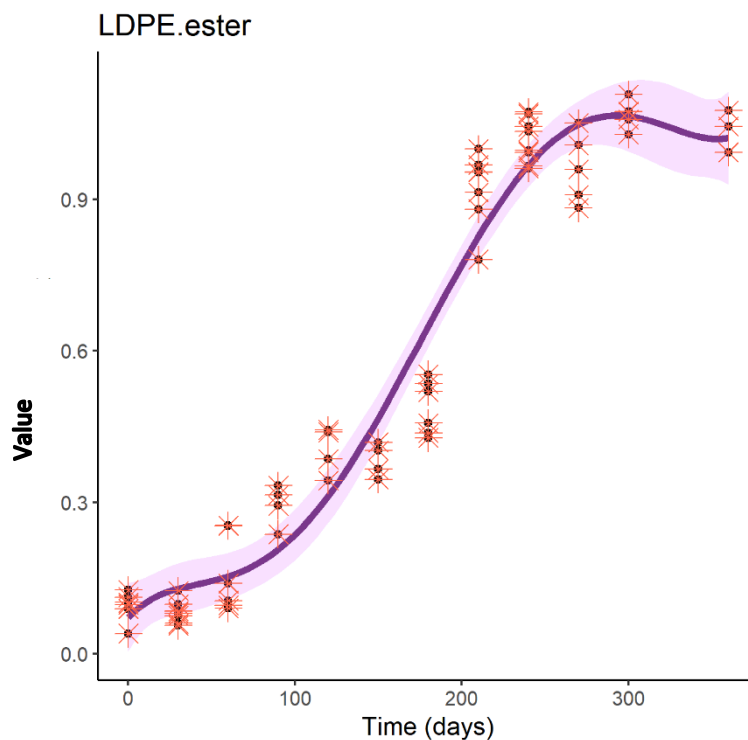
Δείκτης εστέρα (Ester index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 1,008e^{-1} - 5,515e^{-3}X + 2,419e^{-4}X^2 - 3,164e^{-6}X^3 + 1,961e^{-8}X^4 - 5,493e^{-11}X^5 + 5,607e^{-14}X^6$$



Διάγραμμα 41: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού εστέρα LDPE



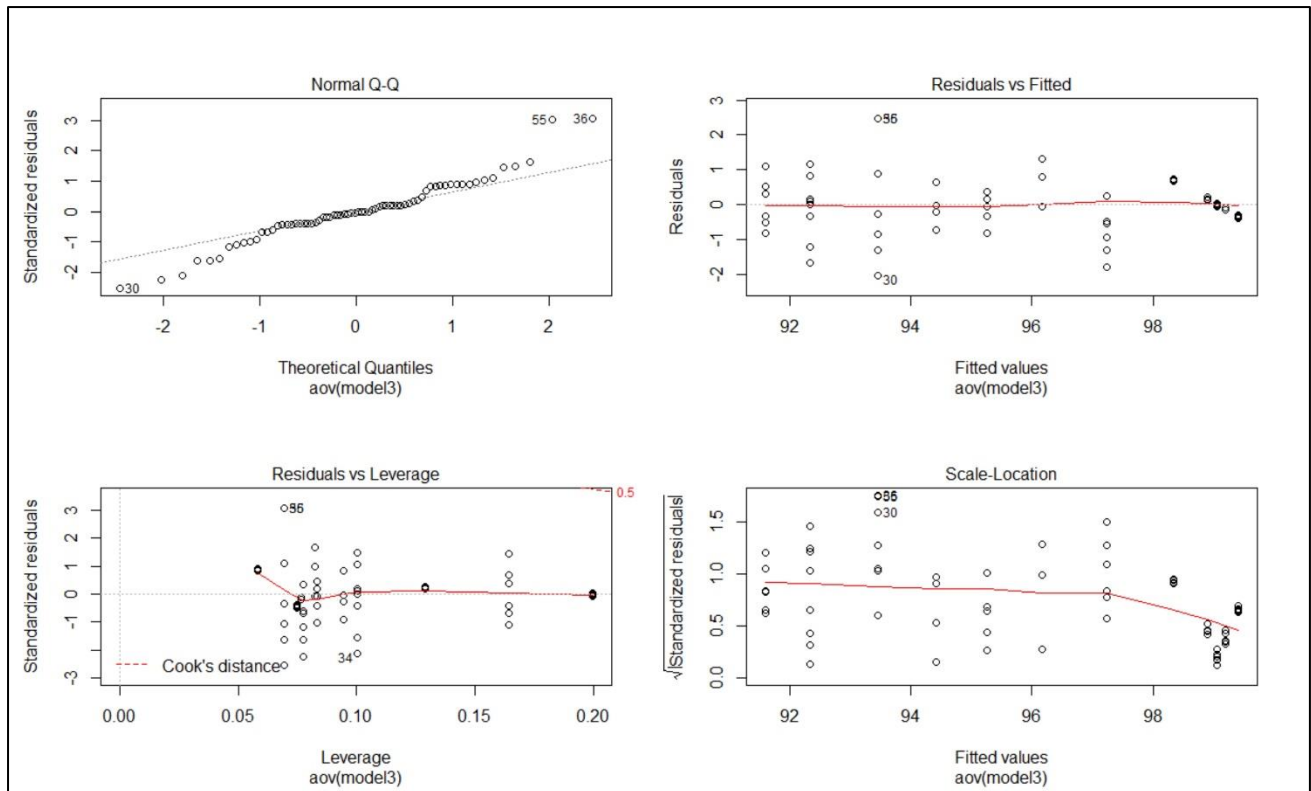
Διάγραμμα 42: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού του δείκτη εστέρα LDPE

Οι εστέρες παρουσιάζουν και αυτοί αυξητική τάση καθώς ο σχηματισμός τους εξαρτάται από τις κετόνες. Γι' αυτόν τον λόγο, μετά τις 210 μέρες ακτινοβολήσης σταματούν να αυξάνονται καθώς έχει μειωθεί και η παραγωγή κετόνων.

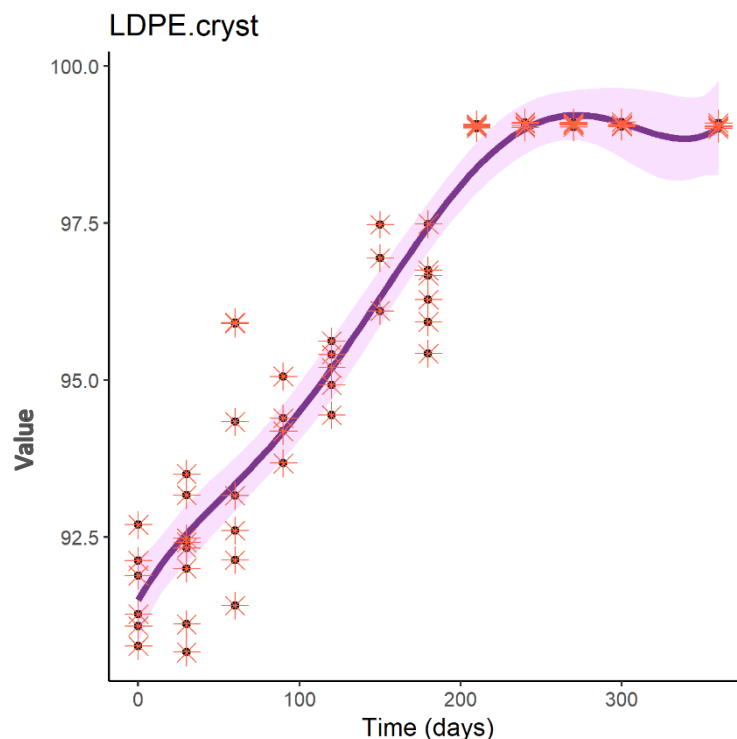
Δείκτης ποσοστού κρυσταλλικότητας (crystallinity index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 9,166e - 6,810e^{-2}X + 5,029e^{-3}X^2 - 7,950e^{-5}X^3 + 5,268e^{-7}X^4 - 1,515e^{-9}X^5 + 1,566e^{-12}X^6$$



Διάγραμμα 43: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού κρυσταλλικότητας LDPE



Διάγραμμα 44: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού κρυσταλλικότητας LDPE

Από το διάγραμμα ποσοστού κρυσταλλικότητας παρατηρείται ότι από τον πρώτο κιόλας μήνα ακτινοβόλησης ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται. Τα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από σκληρούς κρυσταλλίτες μικρής κλίμακας ενσωματωμένους σε μαλακή άμορφη μήτρα (Andrady, 2017). Η οξειδωτική αποδόμηση κατά τη γήρανση εμφανίζεται

κυρίως στο άμορφο κλάσμα του πλαστικού, καθώς η διαπερατότητα οξυγόνου στη κρυσταλλική περιοχή είναι σχετικά χαμηλότερη από ότι στις άμορφες περιοχές (Andrady, 2017). Λόγω όμως της σχάσης αλυσίδας που πραγματοποιείται κατά την οξείδωση, παράγονται τμήματα τα οποία ανασχηματίζονται και δημιουργούν κρυσταλλικές ενώσεις (Andrady, 2017). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα της αύξηση της κρυσταλλικότητας.

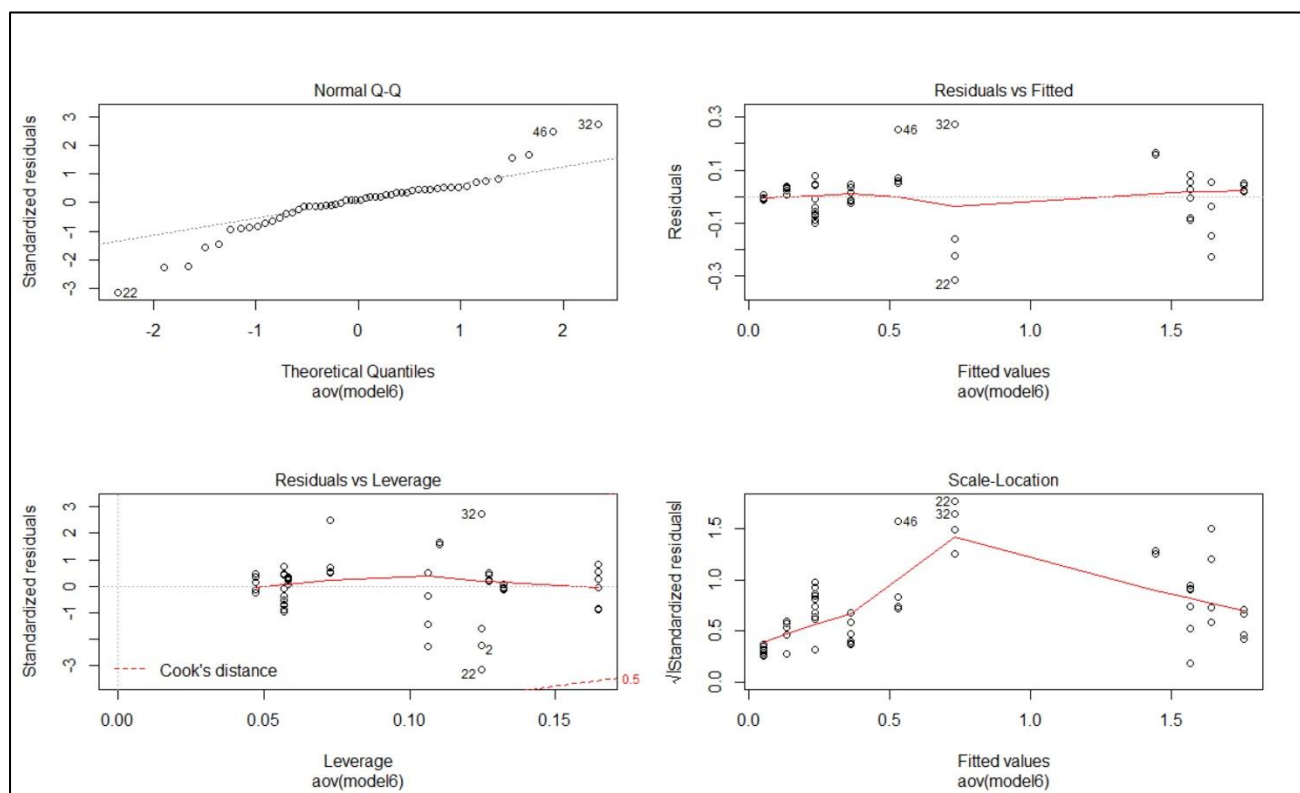
3.6.1.2 Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του PP

Οι δείκτες του PP που μοντελοποιήθηκαν είναι η κετόνη, ο εστέρας, το βινύλιο, ο εσωτερικός διπλός δεσμός, η κρυσταλλικότητα και το υδροξύλιο. Λόγω του θρυμματισμού τους από τον πέμπτο μήνα ακτινοβολήσης και μετά, τα υμένια ομογενοποιούνταν μαζί με το KBr κατά τη χρήση της μεθόδου FTIR για την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Για τον λόγο αυτό στα διαγράμματα των εξισώσεων κάθε δείκτη εμφανίζεται μία διακεκομμένη γραμμή στον πέμπτο μήνα καθώς από τον έκτο μήνα και μετά τα δεδομένα δεν ήταν αρκετά για ακριβή αποτελέσματα.

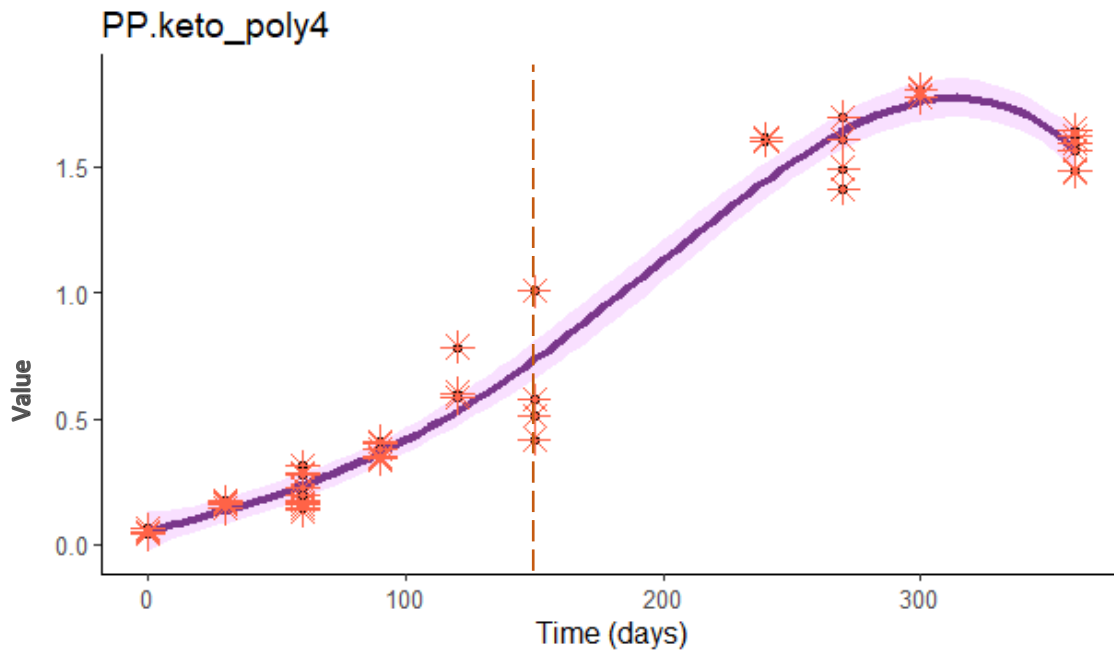
Δείκτης κετόνης (keto index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 4ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 5,487e^{-2} + 2,521e^{-3}X + 1,463e^{-6}X^2 + 1,352e^{-7}X^3 - 3,519e^{-10}X^4$$



Διάγραμμα 45: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού κετόνης PP



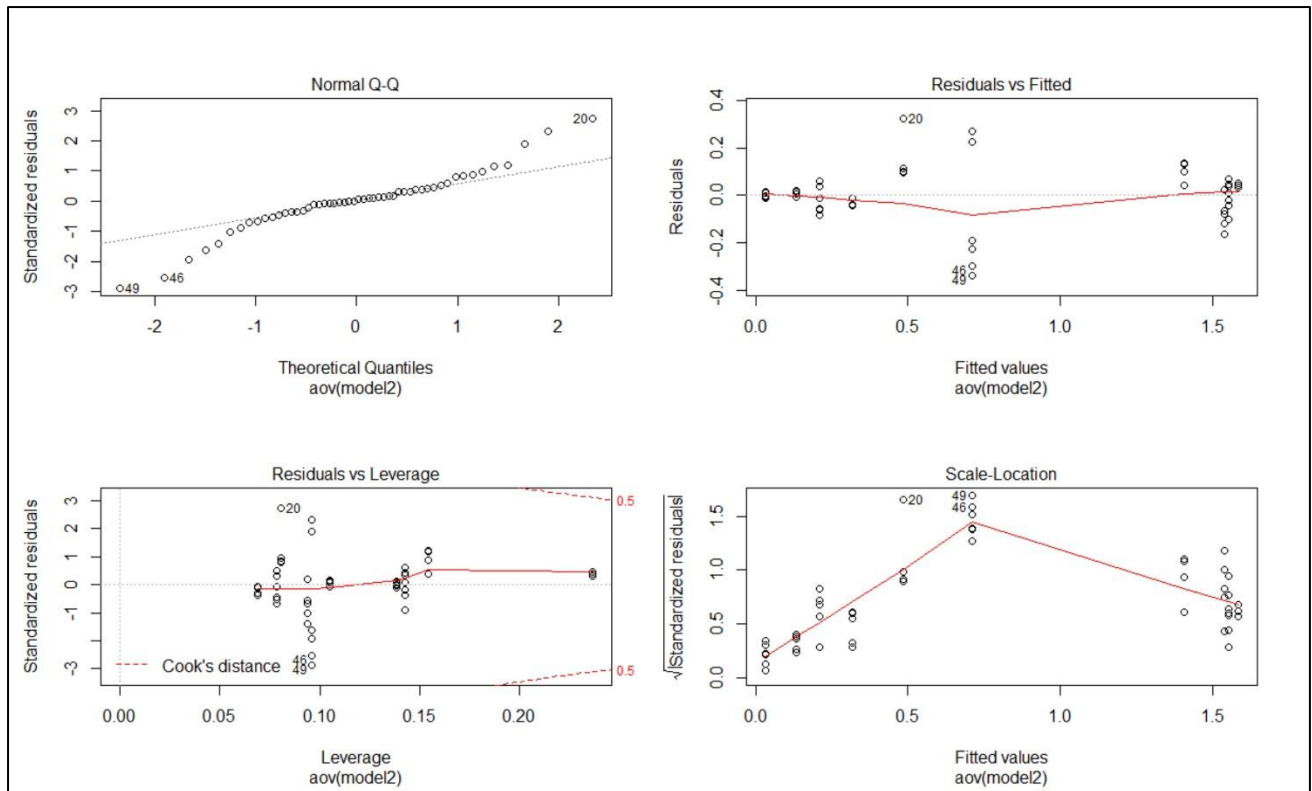
Διάγραμμα 46: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού κετόνης PP

Το μοντέλο που προτείνεται για τον δείκτη κετόνης του PP είναι γραμμικό πολυώνυμο 4ου βαθμού. Από το διάγραμμα 44 παρατηρείται σταδιακή αύξηση της κετόνης κατά το διάστημα ακτινοβολήσης δέκα περίπου μηνών ενώ στη συνέχεια ξεκινάει η μείωσή της. Αυτό εξηγείται καθώς η κετόνη δημιουργείται από τα υδροϋοεροξείδια που σχηματίζονται και στη συνέχεια καταναλώνεται για την παραγωγή εστέρων, βινυλίων κ.ά. μέσω των διαδικασιών Norrish I και II (Gardette et al., 2013). Επομένως, δικαιολογείται η μειωτική τάση τους τελευταίους μήνες.

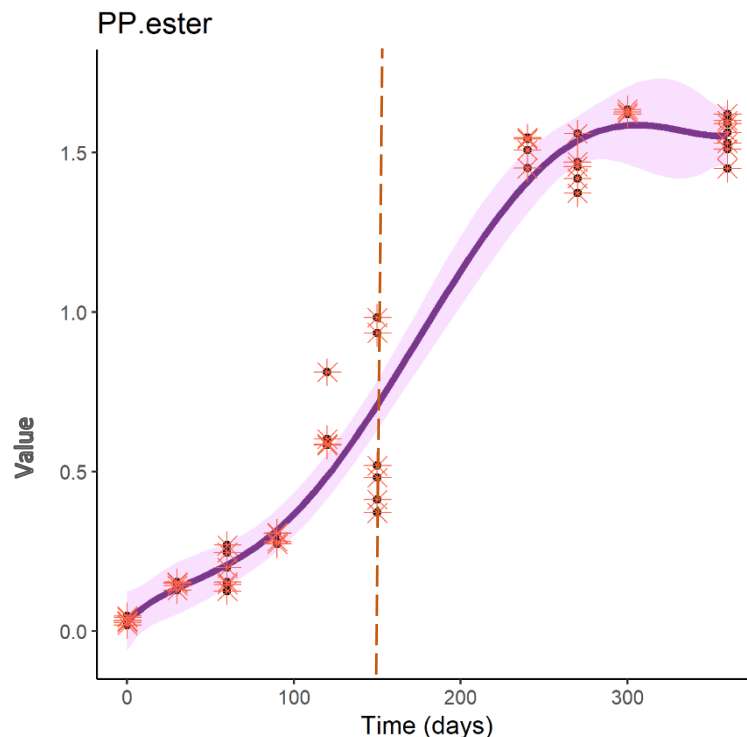
Δείκτης εστέρα (Ester index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_t = 4,780e^{-2} + 7,016e^{-4}X + 8,357e^{-6}X^2 + 4,266e^{-7}X^3 - 2,253e^{-9}X^4 + 2,994e^{-12}X^5$$



Διάγραμμα 47: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 5ου βαθμού εστέρα PP



Διάγραμμα 48: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 5ου βαθμού εστέρα PP

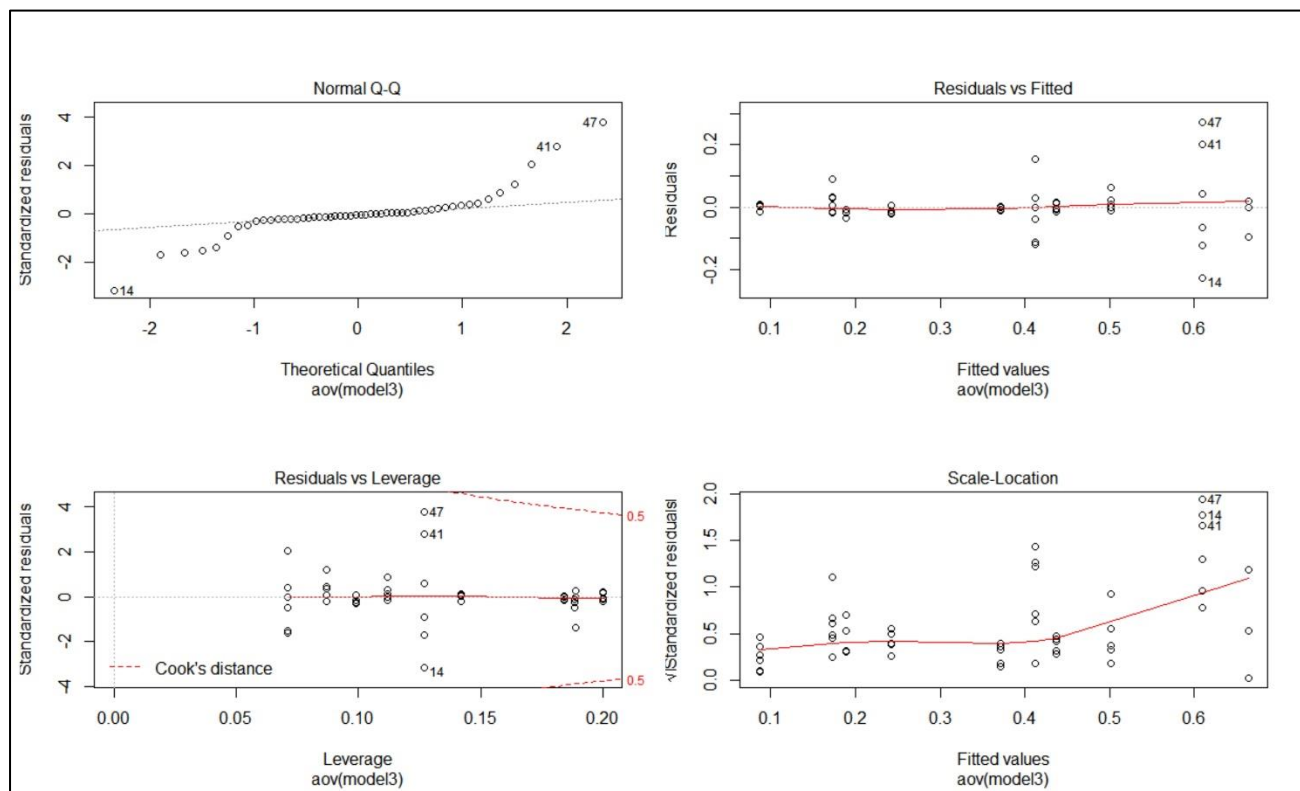
Για τον δείκτη εστέρα προτείνεται γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 5ου βαθμού. Η παραγωγή των εστέρων προκύπτει από διάφορες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τόσο τις αλδεύδες όσο και τις ρίζες κετόνης που προκύπτουν από τις αντιδράσεις Norrish I (Gardette et al., 2013). Η αυξητική τάση λοιπόν που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 46 δικαιολογείται από τα

παραπάνω. Από τον ένατο μήνα ακτινοβολήσης σταματάει η αύξηση των εστέρων καθώς αρχίζει να μειώνεται και η παραγωγή των κετόνων. Παρ' όλα αυτά, δεν εμφανίζουν μειωτική τάση καθώς η παραγωγή τους εξαρτάται και από τον σχηματισμό αλδεϋδων.

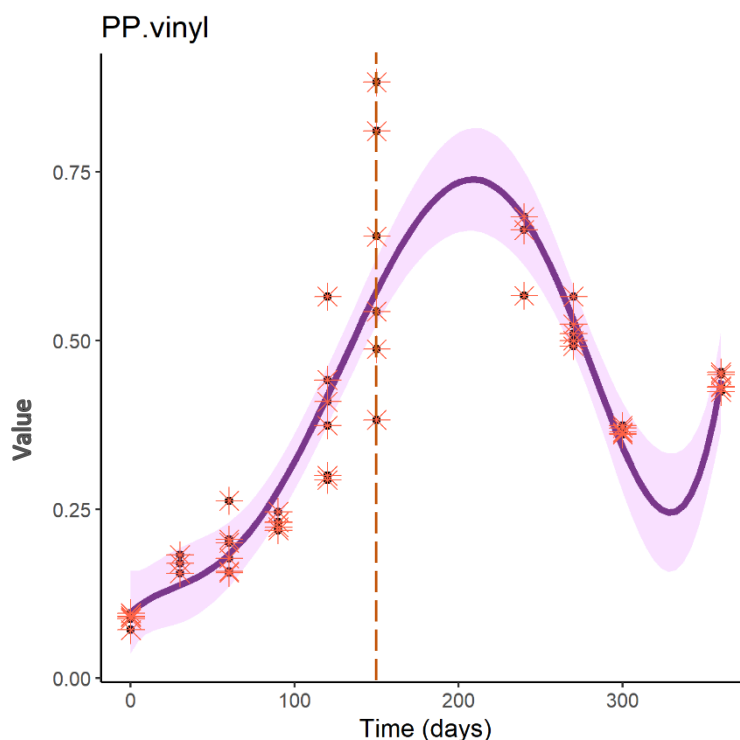
Δείκτης Βινυλίου (Vinyl index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,684e^{-2} + 9,973e^{-3}X - 3,288e^{-4}X^2 + 4,310e^{-6}X^3 - 2,311e^{-8}X^4 + 5,398e^{-11}X^5 - 4,593e^{-14}X^6$$



Διάγραμμα 49: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού βινυλίου PP



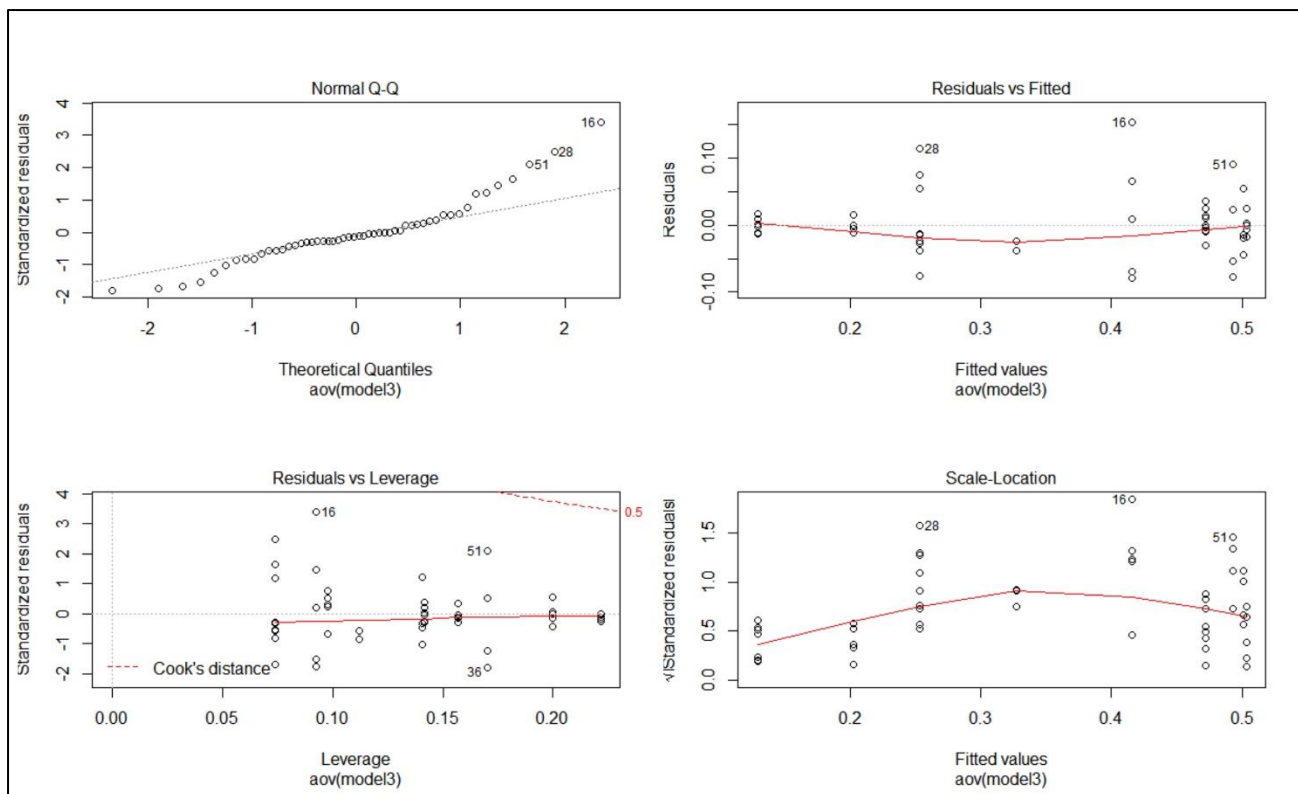
Διάγραμμα 50: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού βινυλίου PP

Για τις ενώσεις βινυλίου προτείνεται πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού. Από το διάγραμμα 46 παρατηρείται η μεταβολή της συγκέντρωσής τους, καθώς ενώ αρχικά αυξάνονται από τον έβδομο μήνα περίπου και μετά μειώνονται. Ο σχηματισμός βινυλίων προκύπτει από τις αντιδράσεις Norrish II. Όμως, τα βινύλια καταναλώνονται για τον σχηματισμό κορεσμένων κετόνων και βινυλενίων. Επίσης, η μείωση τους μπορεί να οφείλεται στην θερμική οξείδωση, καθώς οι συγκεντρώσεις βινυλίου εξαρτώνται από την επίδραση του φωτός και της θερμοκρασίας. Η φωτο-οξείδωση διευκολύνει την δημιουργία βινυλικών ομάδων ενώ αντίθετα η θερμική οξείδωση διευκολύνει την εξαφάνιση αυτών (Lv et al., 2015).

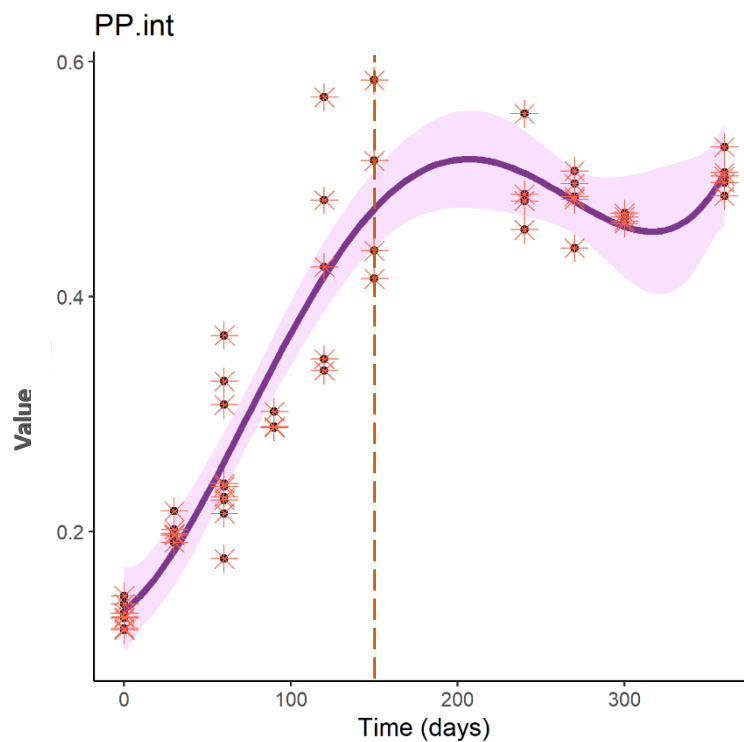
Δείκτης Διπλού δεσμού (internal index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 6ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_I = 1,289e^{-1} + 4,086e^{-3}X - 8,588e^{-5}X^2 + 1,259e^{-6}X^3 - 7,657e^{-9}X^4 + 2,001e^{-11}X^5 - 1,890e^{-14}X^6$$



Διάγραμμα 51: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 6ου βαθμού διπλού δεσμού PP

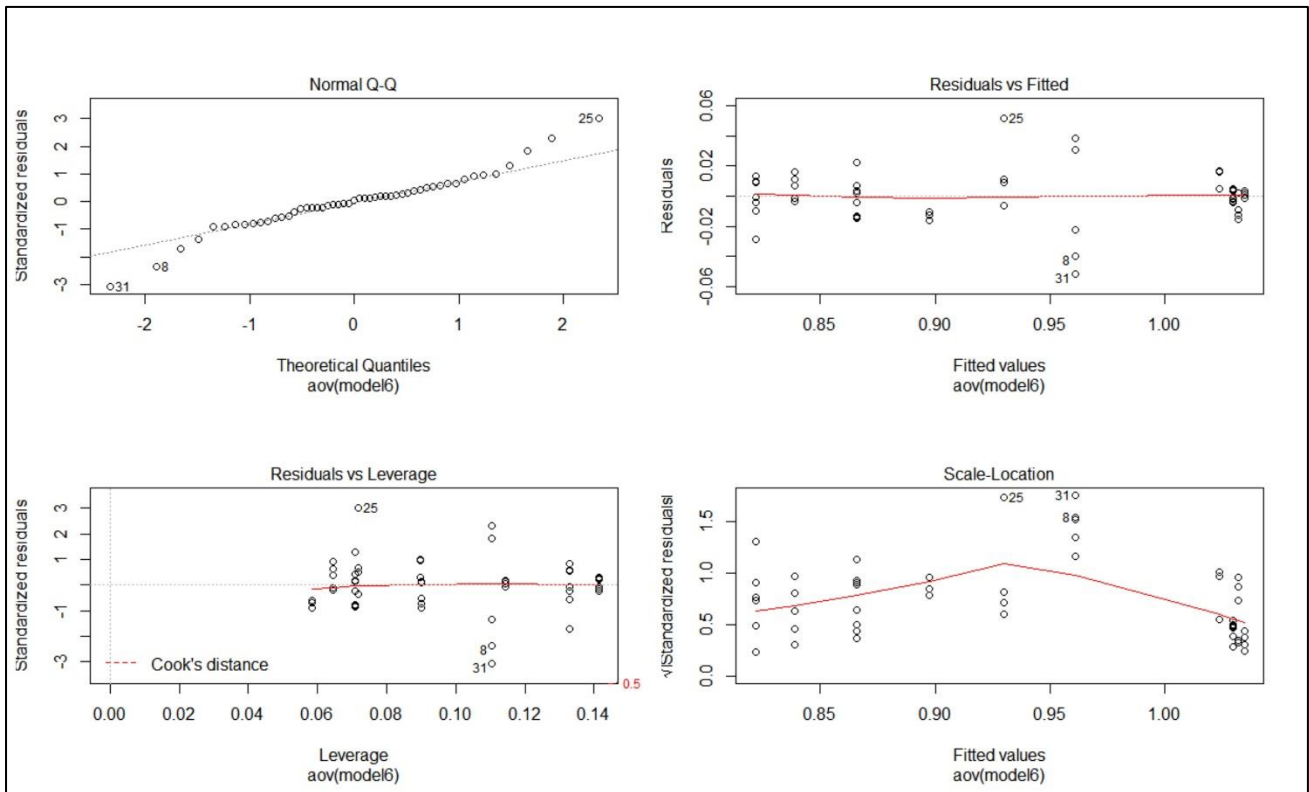


Διάγραμμα 52: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 6ου βαθμού διπλού δεσμού PP

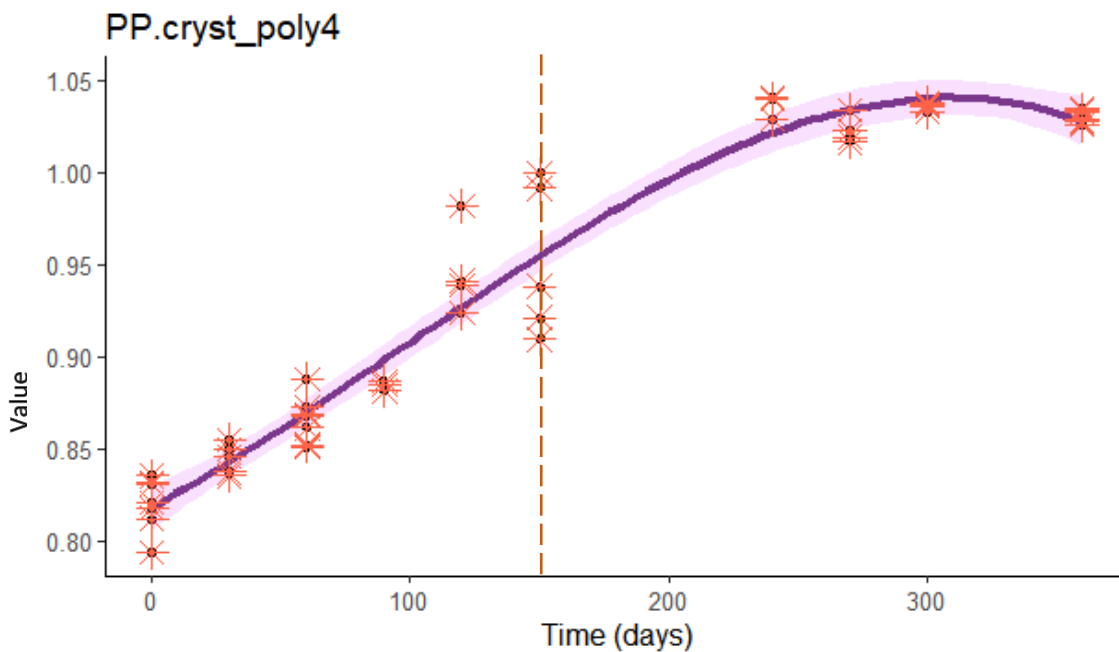
Δείκτης κρυσταλλικότητας (Crystallinity index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 4ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,218e^{-1} + 3,573e^{-4}X + 8,169e^{-6}X^2 - 3,499e^{-8}X^3 + 3,886e^{-11}X^4$$



Διάγραμμα 53: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού κρυσταλλικότητας PP



Διάγραμμα 54: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού κρυσταλλικότητας PP

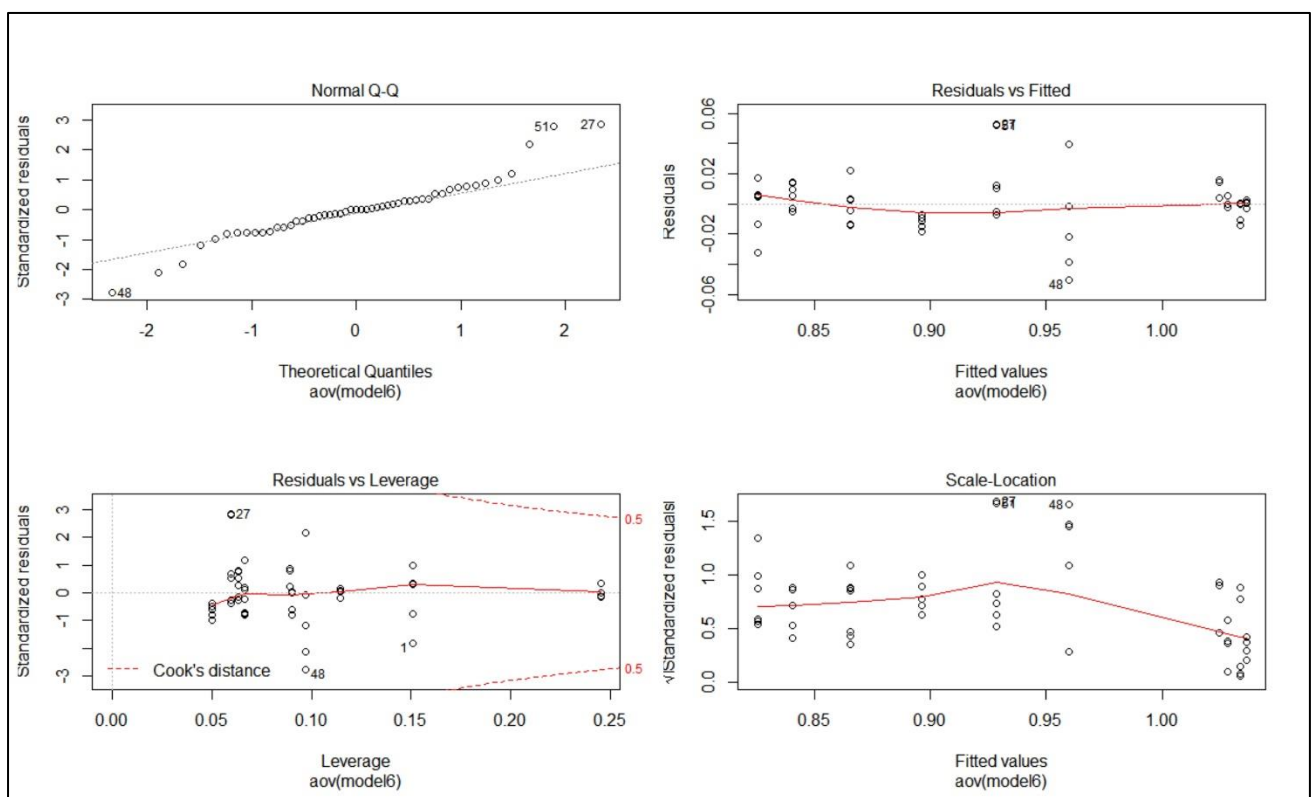
Το προτεινόμενο μοντέλο για τον δείκτη κρυσταλλικότητας είναι γραμμικό πολυώνυμο 4ου βαθμού. Όπως και στο LDPE, έτσι και στο PP η κρυσταλλικότητα αυξάνεται μέχρι να φθάσει

το μέγιστο δυνατό. Γενικά, η ημι-κρυσταλλικότητα καθιστά το πολυμερές πιο δυνατό και όσο ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται, τόσο πιο εύθραυστο γίνεται το πολυμερές και οδηγείται σε θρυμματισμό (Andrady, 2017). Στο διάγραμμα 50, η διακεκομμένη γραμμή σημαίνει τον θρυμματισμό των υμενίων PP και ξεκινάει όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας φτάνει περίπου στη μέγιστη τιμή του.

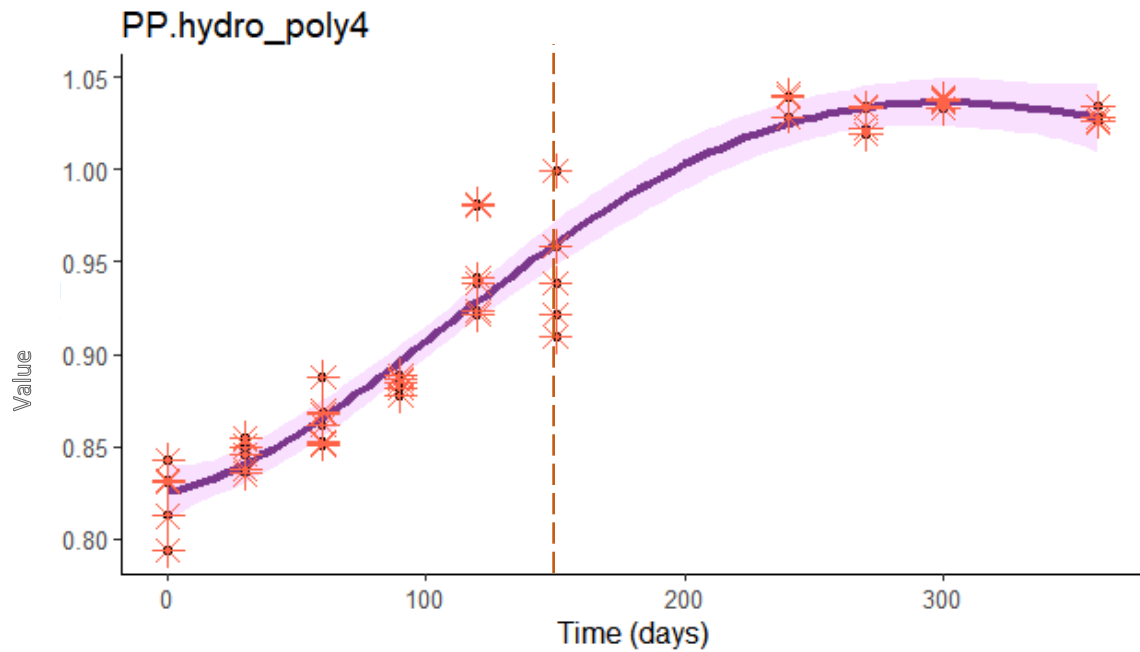
Δείκτης Υδροξυλίου (Hydroxyl index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 4ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 8,257e^{-1} + 2,693e^{-4}X + 8,544e^{-6}X^2 - 3,471e^{-8}X^3 + 3,679e^{-11}X^4$$



Διάγραμμα 55: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 4ου βαθμού υδροξυλίου PP



Διάγραμμα 56: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 4ου βαθμού υδροξυλίου PP

Για τον δείκτη υδροξυλίου προτείνεται γραμμικό μοντέλο 4ου βαθμού. Τα υδροξύλια είναι από τις πρώτες ομάδες που σχηματίζονται κατά την φωτοαποδόμηση, τα οποία στη συνέχεια καταναλώνονται για τη δημιουργία κετόνων. Στις ομάδες υδροξυλίων ανήκουν τα υδροϋπεροξείδια, οι αλκοόλες και τα καρβονυλικά οξέα που παράγονται από τις αντιδράσεις Norrish I (Rajakumar et al., 2009).

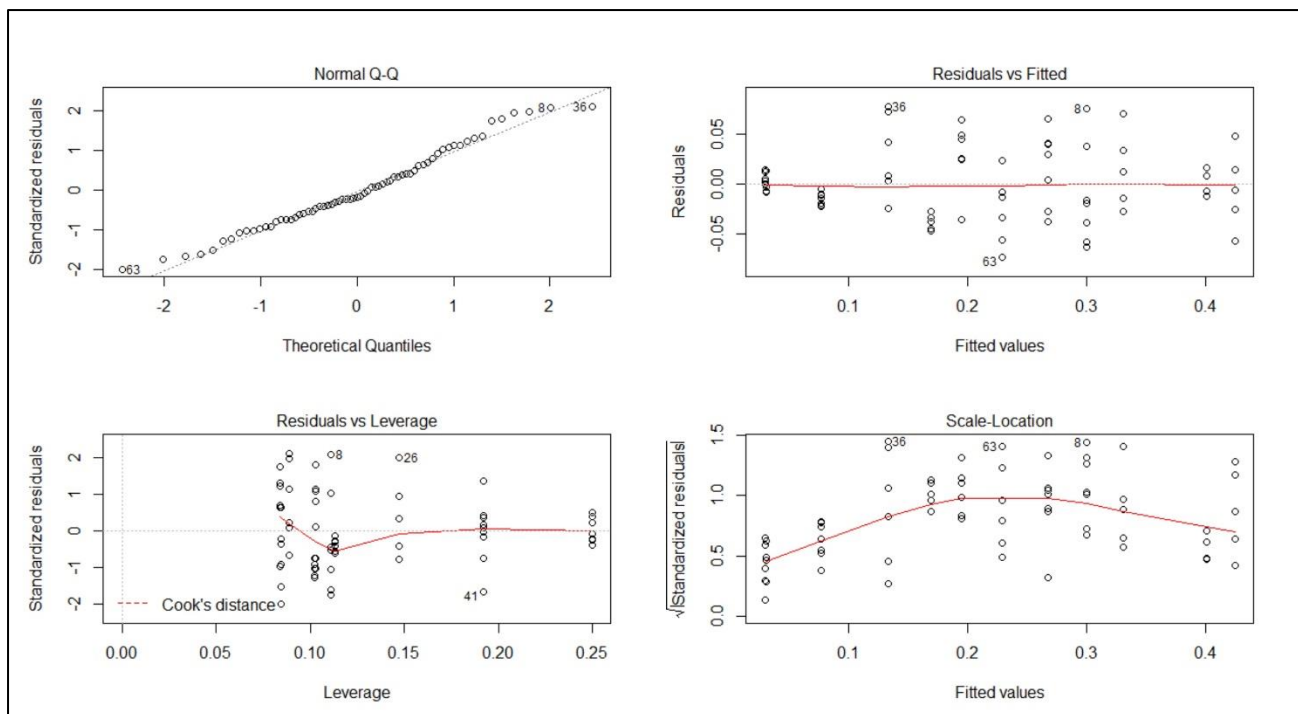
3.6.2 Πειραματική διάταξη ενυδρείου

3.6.2.1 Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του LDPE

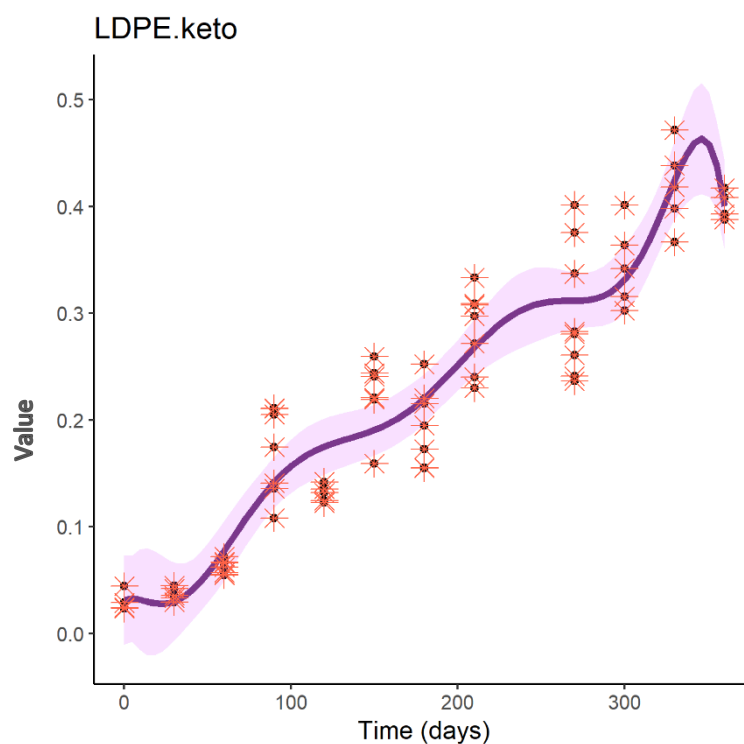
Δείκτης κετόνης (*keto index*)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 8ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 3,156e^{-2} - 3,993e^{-4}X - 2,164e^{-5}X^2 + 1,820e^{-6}X^3 - 2,927e^{-8}X^4 + 2,159e^{-10}X^5 - 8,277e^{-13}X^6 + 1,599e^{-15}X^7 - 1,229e^{-18}X^8$$



Διάγραμμα 57: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 8ου βαθμού κετόνης LDPE



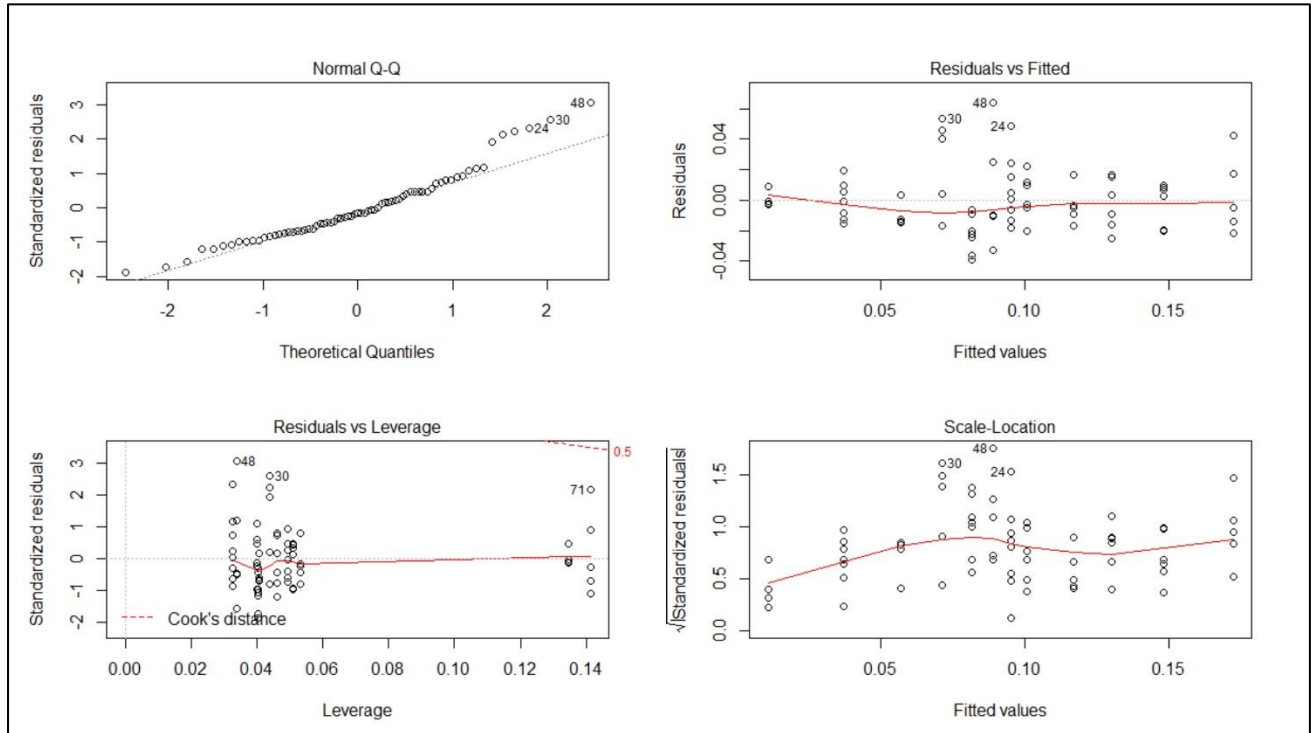
Διάγραμμα 58: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 8ου βαθμού κετόνης LDPE

Για τον δείκτη κετόνης προτείνεται γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 8ου βαθμού. Όπως και στη διάταξη της άμμου, έτσι και στη διάταξη του ενυδρείου παρατηρείται αύξηση του δείκτη κετόνης κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης.

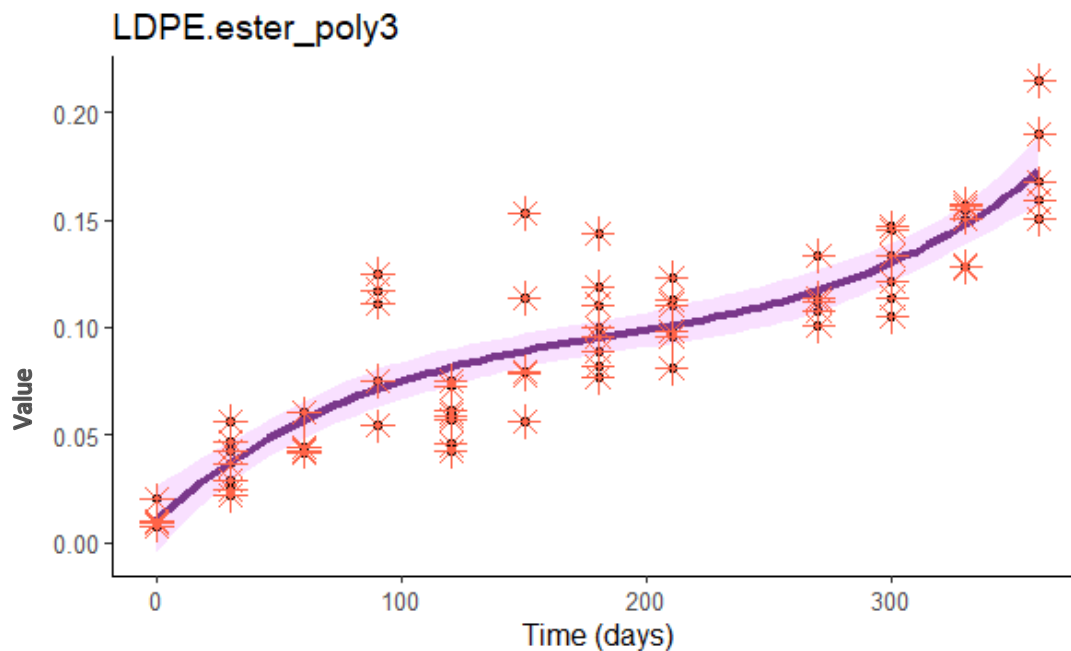
Δείκτης εστέρα (ester index)

Γραμμικό πολυωνυμικό μοντέλο 3ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 1,488e^{-2} + 7,082e^{-4}X - 2,418e^{-6}X^2 + 4,460e^{-9}X^3$$



Διάγραμμα 59: Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για το πολυώνυμο 3ου βαθμού εστέρα LDPE



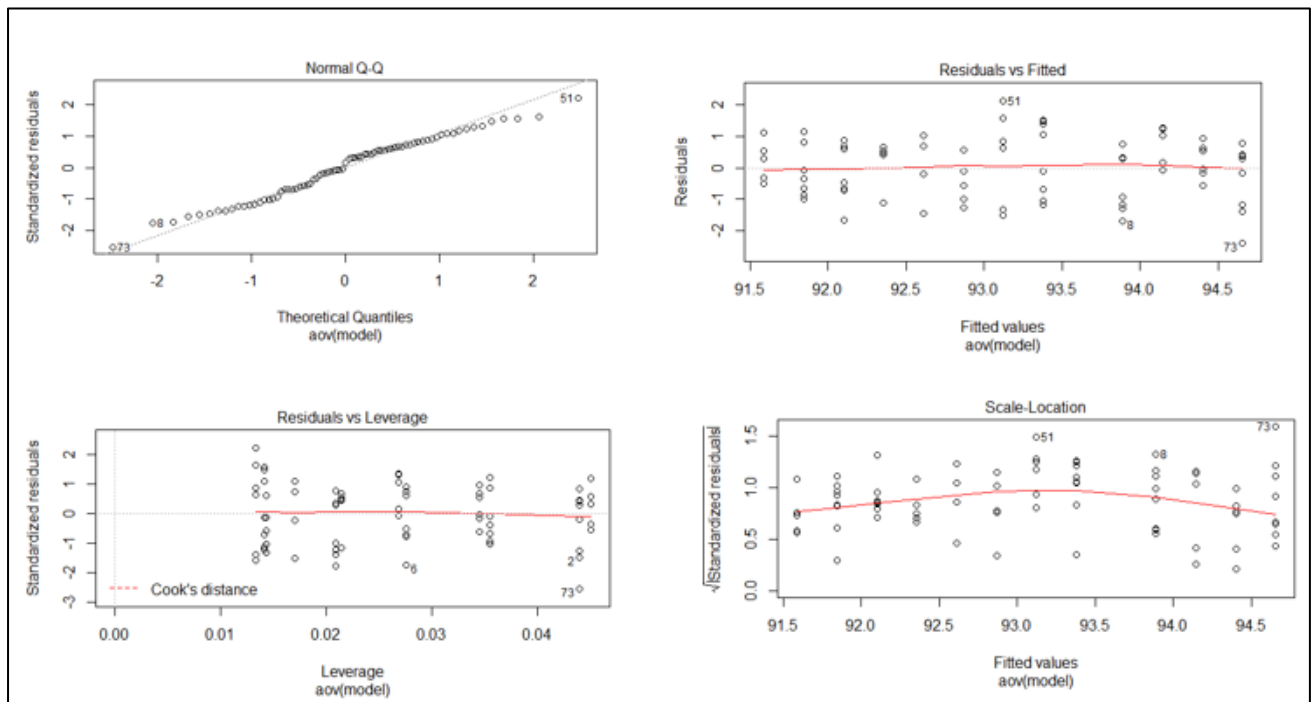
Διάγραμμα 60: Απλή γραμμική παλινδρόμηση πολυωνύμου 3ου βαθμού εστέρα LDPE

Αντίστοιχη αύξηση παρουσιάζει και ο δείκτης εστέρα καθώς ο σχηματισμός τους εξαρτάται από τη δημιουργία κετόνων. Προτεινόμενο μοντέλο για τον δείκτη εστέρα είναι γραμμικό πολυωνυμικό 3ου βαθμού.

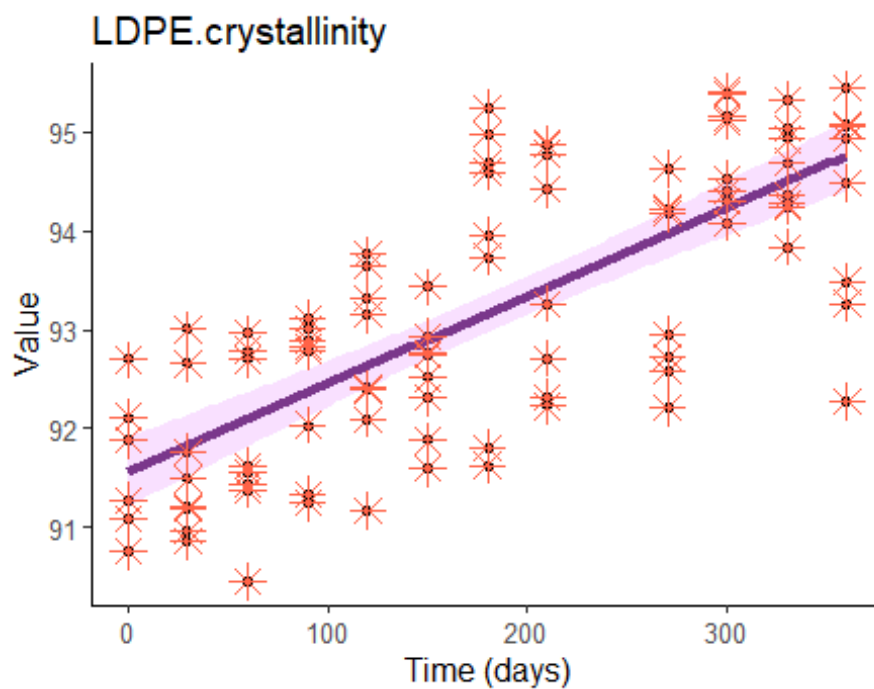
Δείκτης Κρυσταλλικότητας

Γραμμικό πολυώνυμο 1ου βαθμού της μορφής:

$$\hat{Y}_i = 9,159e + 8.526e^{-3}X$$



Διάγραμμα 61 Διαγράμματα ελέγχου προϋποθέσεων της ANOVA για την απλή γραμμική παλινδρόμηση δείκτη κρυσταλλικότητας LDPE

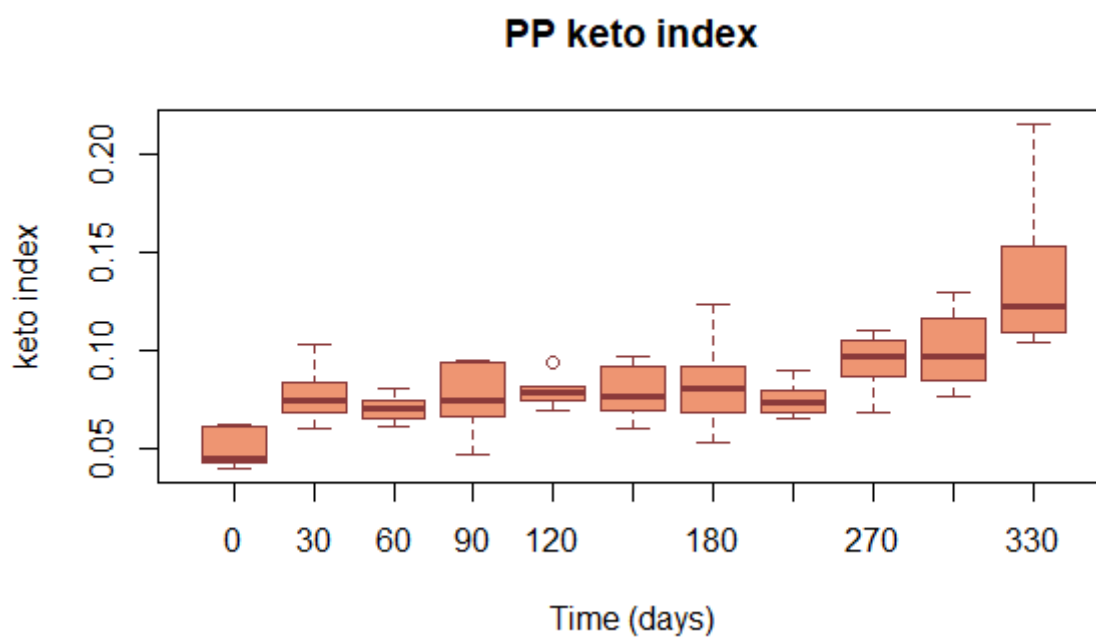


Διάγραμμα 62: Απλή γραμμική παλινδρόμηση δείκτη κρυσταλλικότητας LDPE

3.6.2.2 Μοντέλα προσαρμογής των δεικτών του PP

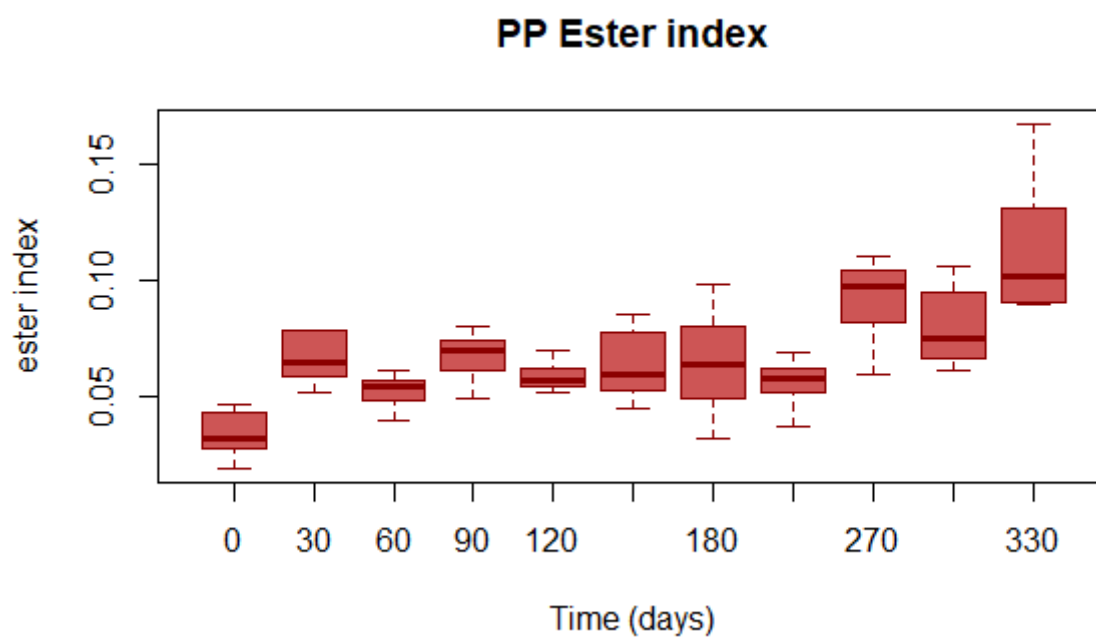
Το διάστημα έντεκα μηνών ακτινοβολήσης των υμενίων PP στο ενυδρείο αποδείχτηκε ότι δεν ήταν αρκετό ώστε τα μοντέλα που εξετάστηκαν να έχουν καλή προσαρμογή στα δείγματα, καθώς η σχέση του δείκτη με το χρόνο δεν ήταν γραμμική και δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις τις ANOVA. Για αυτόν τον λόγο παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα με την μορφή boxplot που απεικονίζουν τις τιμές των δεικτών ανά μήνα.

Δείκτης κετόνης (keton index)



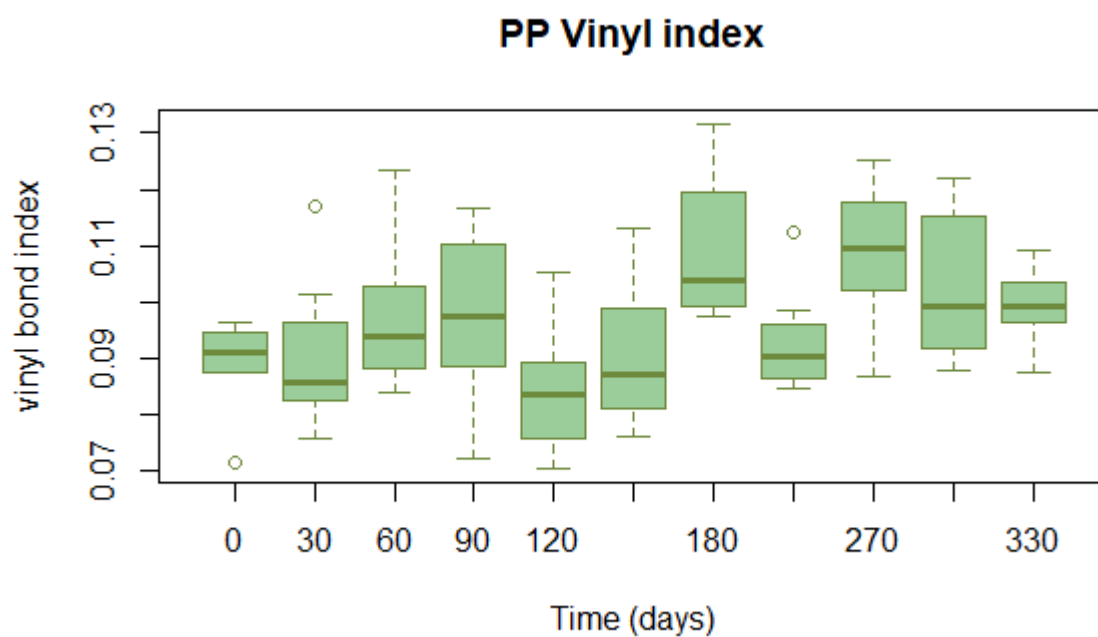
Διάγραμμα 63: Βoxplot δείκτη κετόνης PP

Δείκτης εστέρα (ester index)



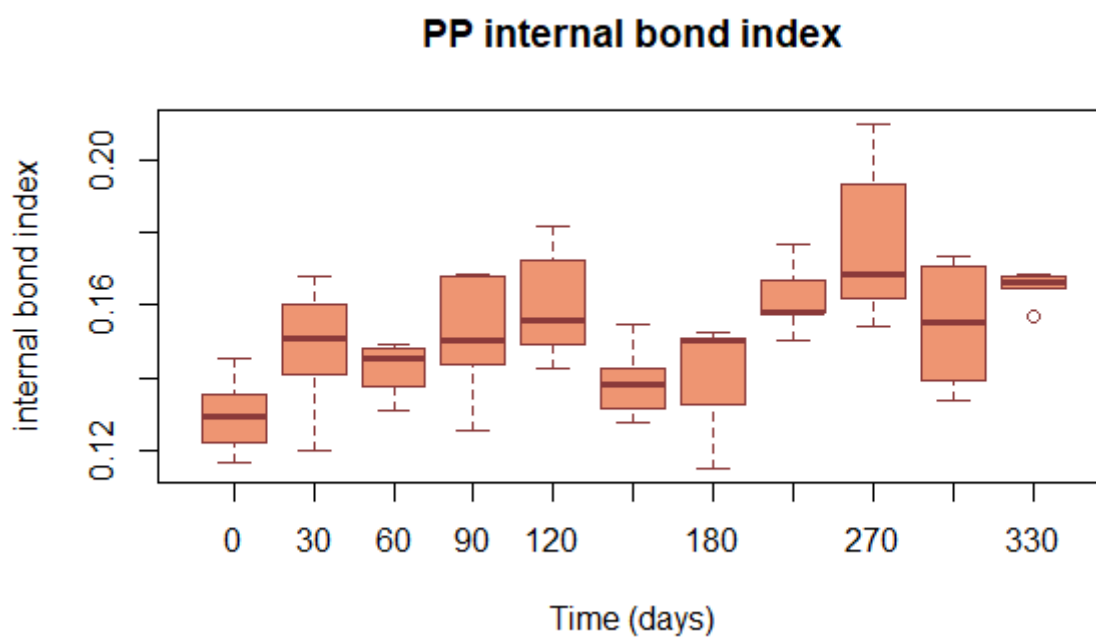
Διάγραμμα 64: Βoxplot δείκτη εστέρα PP

Δείκτης Βινυλίου (Vinyl index)



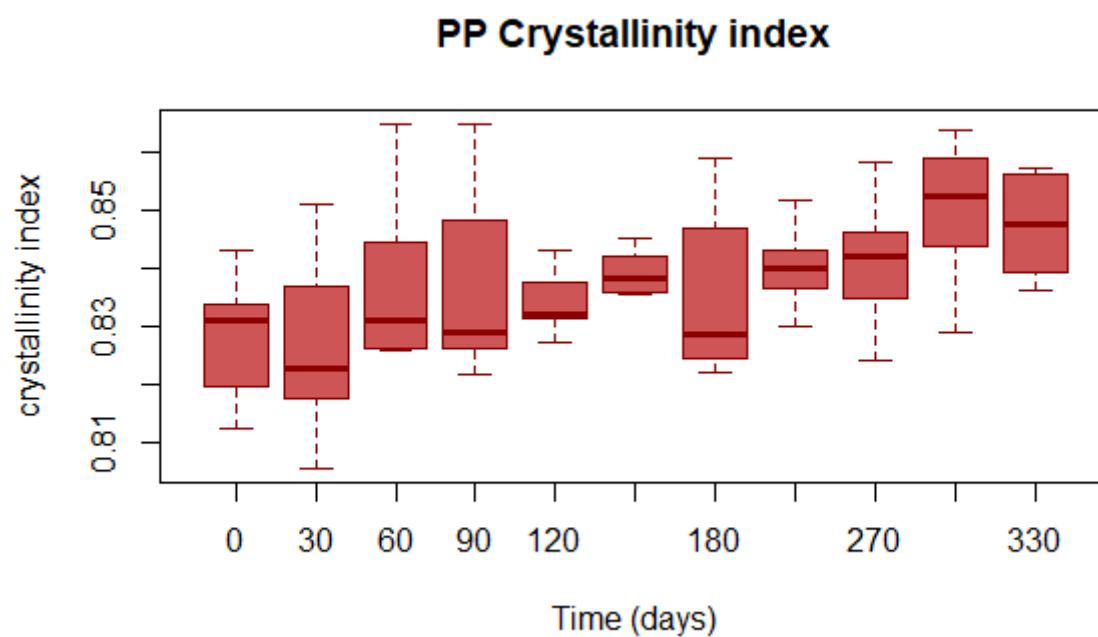
Διάγραμμα 65: Boxplot δείκτη βινυλίου PP

Δείκτης διπλού δεσμού (internal index)



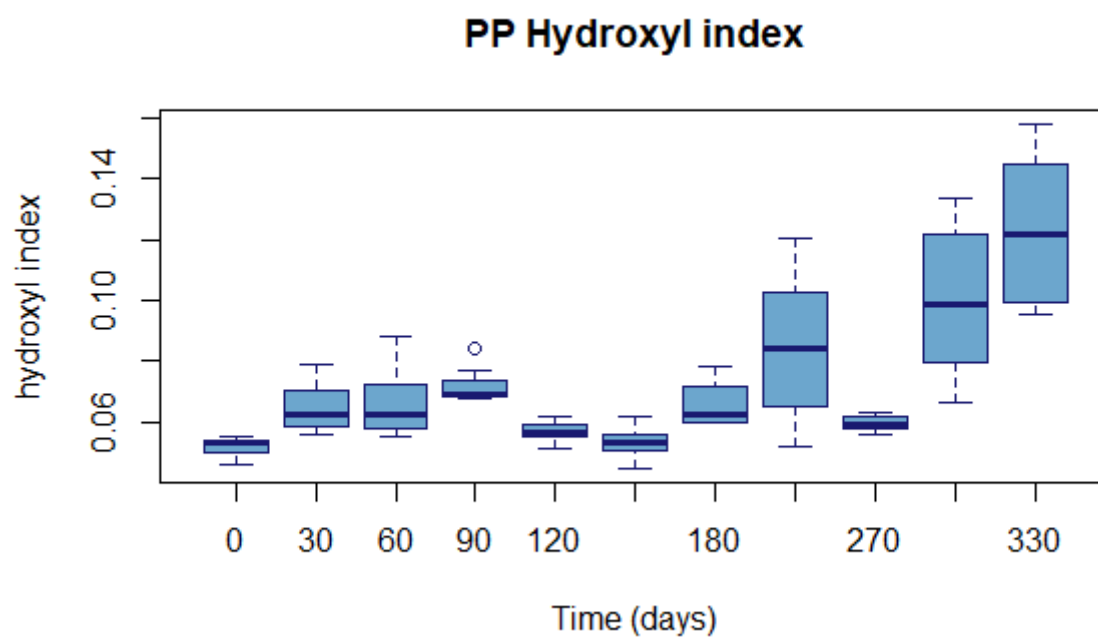
Διάγραμμα 66: Boxplot δείκτη διπλού δεσμού PP

Δείκτης κρυσταλλικότητας (crystallinity index)



Διάγραμμα 67: Βoxplot δείκτη κρυσταλλικότητας PP

Δείκτης Υδροξυλίου (Hydroxyl index)



Διάγραμμα 68: Βoxplot δείκτη υδροξυλίου PP

4. Συμπεράσματα

Η πλαστική ρύπανση στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα λόγω της δύσκολης αποκατάστασής του. Λόγω της ανθεκτικότητάς τους στην αποδόμηση, τα πλαστικά παραμένουν στις παράκτιες και θαλάσσιες περιοχές για αιώνες και μεταφέρονται συχνά από το ένα περιβάλλον στο άλλο κυρίως λόγω των καιρικών συνθηκών (ανέμων κ.ά.). Είναι λοιπόν απαραίτητη η κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των πλαστικών και του περιβάλλοντος.

Οι κύριοι μηχανισμοί αποδόμησης των πλαστικών στο περιβάλλον είναι η φωτοαποδόμηση, η θερμοαποδόμηση και η βιοαποδόμηση. Η ηλιακή ακτινοβολία UV και η θερμοκρασία αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών και τη χημική δομή της επιφάνειάς τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο η φωτοαποδόμηση επηρεάζει την γήρανση υμενίων LDPE, PET και PP σε δύο διαφορετικές διατάξεις, οι οποίες προσομοιάζουν το θαλάσσιο και το παράκτιο περιβάλλον. Συγκρίνεται, λοιπόν, η γήρανση των πλαστικών στα δύο αυτά περιβάλλοντα καθώς οι συνθήκες που επικρατούν στο κάθε ένα είναι διαφορετικές. Επίσης, διαφορετική είναι και η δομή κάθε τύπου πολυμερούς επομένως θα είναι και η αντίδρασή του στην επίδραση της ακτινοβολίας.

Αρχικά, διαπιστώνεται ότι στην πειραματική διάταξη του ενυδρείου η γήρανση και των τριών τύπων πλαστικού είναι μικρότερη συγκριτικά με τη διάταξη της άμμου. Η θερμοκρασία, η αθροιστική ακτινοβολία καθώς και το βιοφίλμ που δημιουργήθηκε στις επιφάνειες των υμενίων εμπόδισαν τη διαδικασία της αποδόμησης. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην επιφάνεια των υμενίων λόγω του νερού και η παρουσία βιοφίλμ που εμπόδιζε την απορρόφηση ακτινοβολίας καθυστέρησαν την διαδικασία της φωτοαποδόμησης. Επίσης, λόγω των παραπάνω συνθηκών δεν αναμένεται η γήρανση των υμενίων να φτάσει στο ίδιο σημείο, κυρίως λόγω της παρουσίας βιοφίλμ. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι το παράκτιο περιβάλλον είναι ευνοϊκότερο για την αποδόμηση των πλαστικών από το θαλάσσιο.

Με την αποδόμηση των πολυμερών αλλάζουν οι επιφανειακές ιδιότητές τους και δημιουργούνται καινούριες χαρακτηριστικές ομάδες, με τις οποίες προσδιορίζεται ο βαθμός γήρανσής τους. Μέσω της μοντελοποίησης προτάθηκαν μοντέλα πρόβλεψης της γήρανσης για τους δείκτες των καινούριων χαρακτηριστικών ομάδων.

Για τους δώδεκα μήνες ακτινοβόλησης των LDPE και στις δύο πειραματικές διατάξεις παρατηρήθηκε αύξηση των δεικτών των κετόνων και των εστέρων. Ωστόσο ο βαθμός με τον οποίο αυξάνονται οι δείκτες του ενυδρείου είναι μικρότερος από αυτόν της άμμου. Επίσης, στη διάταξη της άμμου το ποσοστό κρυσταλλικότητας αυξήθηκε, έφτασε περίπου στο μέγιστο δυνατό και στη συνέχεια παρέμεινε σταθερό τους τελευταίους τέσσερις μήνες. Αντίθετα, το ποσοστό κρυσταλλικότητας για τα υμένια του ενυδρείου παρουσίασε αύξηση αλλά όχι τόσο όσο της άμμου και σύμφωνα με το μοντέλο αναμένεται κι άλλο η αύξησή του. Οι δείκτες του εσωτερικού διπλού δεσμού και των βινυλίων δεν παρουσίασαν κάποια σημαντική μεταβολή για αυτό το διάστημα ακτινοβόλησης και συμπεραίνεται ότι ίσως χρειάζεται περισσότερος χρόνος ακτινοβόλησης για την εύρεση γραμμικής συσχέτισης με τον χρόνο ή η ακτινοβολία δε μεταβάλλει αυτούς τους δείκτες στο συγκεκριμένο τύπο πολυμερούς.

Από την άλλη πλευρά, όλοι οι δείκτες του PP που μελετήθηκαν παρουσίασαν γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο για την πειραματική διάταξη της άμμου για τους δώδεκα μήνες

ακτινοβολήσης. Οι δείκτες των κετόνων και των εστέρων αυξήθηκαν μέχρι τον ένατο μήνα περίπου και στη συνέχεια παρέμειναν σχεδόν σταθεροί. Οι δείκτες βινυλίου παρουσίασαν μέχρι τον έβδομο μήνα αύξηση και στη συνέχεια μείωση. Τέλος, οι δείκτες κρυσταλλικότητας, υδροξυλίων και διπλού δεσμού ενώ αρχικά είχαν την τάση να αυξάνονται στη συνέχεια ο ρυθμός αύξησής τους ελαττώθηκε. Τα υμένια της πειραματικής διάταξης του ενυδρείου δεν παρουσίασαν γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο.

Για τα υμένια PET πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας καθίζησής τους, οι οποίες δεν έδειξαν να παρουσιάζεται κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο μεταβολής με το πέρασμα των μηνών. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι δεν υπήρχε μεταβολή στην πυκνότητα των υμενίων και ούτε κάποια γραμμική συσχέτιση μεταξύ ταχύτητας και χρόνου ακτινοβολήσης. Τα υμένια LDPE και PP, λόγω της χαμηλής πυκνότητάς τους, δεν μπόρεσαν να βυθιστούν.

Τέλος, μελετήθηκε η βιοαποδόμηση παρθένων και γηρασμένων υμενίων PET. Από τα διαγράμματα FTIR, παρατηρήθηκε ότι οι απορροφήσεις ήταν παρόμοιες και για τα δύο είδη υμενίων και δεν υπήρξε σημαντική διαφορά μεταξύ τους.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Καθώς τα πλαστικά αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον, διεξάγονται συνεχώς μελέτες και πειράματα για την αποδόμηση τους. Παρ' όλα αυτά χρειάζεται να δοθεί περισσότερη σημασία στην αβιοτική αποδόμησης τους και στη σχέση των πλαστικών με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι η ακτινοβολία UV και η θερμοκρασία. Η διεξαγωγή πειραμάτων σε διάφορες πειραματικές διατάξεις και συνθήκες και για μεγάλα χρονικά διαστήματα θα βοηθήσει την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών γήρανσης. Επίσης, τα πειράματα πρέπει να πραγματοποιηθούν και για άλλα είδη πλαστικών, όπως είναι τα PVC που έχουν ευρεία χρήση.

Η μοντελοποίηση είναι μία μέθοδος που βοηθάει στην κατανόηση του μηχανισμού της γήρανσης των πολυμερών και μέσω αυτής μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός γήρανσης ενός πλαστικού καθώς και τον χρόνο που χρειάζεται για την πλήρη αποδόμησης του.

5. Βιβλιογραφία

- Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A. A., Noman, M., ... Muhammad, S. (2018). Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7287–7298. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9>
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.01.082>
- Anthony L., A. (2015). Degradation of Plastics in the Environment. In *Plastics and Environmental Sustainability* (pp. 145–184). <https://doi.org/10.1002/9781119009405.ch6>
- Artham, T., & Doble, M. (2008). Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromolecular Bioscience*, 8(1), 14–24. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700106>
- Cai, L., Wang, J., Peng, J., Wu, Z., & Tan, X. (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, 740–747. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.02.079>
- Chen, C.-L. (2015). Regulation and Management of Marine Litter BT - Marine Anthropogenic Litter. In *Oapen.Org*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_15
- Chubarenko, I., Bagaev, A., Zobkov, M., & Esiukova, E. (2016). On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 108(1–2), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.048>
- Fath, B. D. (n.d.). *Encyclopedia of ecology*. Retrieved from https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=x1h7DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA116&dq=macroplastic&ots=cq-4BMB2Jb&sig=9ruiw2nnohJSiPBrEjUW3cvEUX8&redir_esc=y#v=onepage&q&f=true
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J.-L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2383–2390. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.07.017>
- González Mota, R., & Soto Bernal, J. J. (n.d.). *Abiotic degradation of plastic films Related content Effect of ultraviolet radiation in the photo-oxidation of*

High Density Polyethylene and Biodegradable Polyethylene films A
Martínez. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/792/1/012027>

- Gourmelon, G. (2015). *Global Plastic Production Rises, Recycling Lags*. Retrieved from http://worldwatch.net/sites/default/files/vital_signs_trend_plastic_full_pdf.pdf
- Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Khan, K., & Nazir, S. (2018). Plastic waste as a significant threat to environment – a systematic literature review. *Reviews on Environmental Health*, 33(4), 383–406. <https://doi.org/10.1515/reveh-2017-0035>
- Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, H. K., Geraga, M., Zeri, C., Papathanassiou, E., ... Papatheodorou, G. (2016). The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep23501>
- Kowalski, N., Reichardt, A. M., & Waniek, J. J. (2016). Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.064>
- LI, W. C., TSE, H. F., & FOK, L. (2016). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566–567, 333–349. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.05.084>
- Lv, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao, J., & Li, G. (2015). Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 145–159. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023>
- Morét-Ferguson, S., Law, K. L., Proskurowski, G., Murphy, E. K., Peacock, E. E., & Reddy, C. M. (2010). The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 60(10), 1873–1878. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2019). Marine Plastic Pollution: Other Than Microplastic. *Waste*, 425–442. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815060-3.00022-0>
- PlasticsEurope. (2018). *Plastics- the Facts 2018*. Retrieved from https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
- Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Thamarai Chelvan, A., Chitra, R., & Vijayakumar, C. T. (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>

- Rouillon, C., Bussiere, P. O., Desnoux, E., Collin, S., Vial, C., Therias, S., & Gardette, J. L. (2016). Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability*, 128, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011>
- Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3), 561–584. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.11.008>
- Wei, R., & Zimmermann, W. (2017). Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? *Microbial Biotechnology*, 10(6), 1308–1322. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12710>
- Zander, N. E., Gillan, M., & Lambeth, R. H. (2018). Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. *Additive Manufacturing*, 21, 174–182. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.03.007>
- Κουτσουμπίδης, Γ. Ε. (2018). *Ανάλυση Φασματοσκοπίας και Φασματομετρίας FTIR και Εφαρμογή σε Μέτρηση Συγκέντρωσης Αέριων Εκπομπών σε Καυσαέρια από Scrubbers*.
- Μαρία Κουή, Αβελίδης Νικόλας, Θεοδωρακέας Παναγιώτης, Χ. Ε. (2015). *Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβενουσα Ολική Ανάκλαση*. 190–215.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης LDPE πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	2ου	3ου	4ου	5ου	6ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,1463754	0,0807019	0,0805205	0,0707589	0,071549	0,071604	1,285042	0,3513354
Res. Stadarnd error	0,1424	0,08347	0,08358	0,07203	0,05287	0,05337	0,4547	0,3265
Adj. R^2	0,826	0,9526	0,9525	0,9647	0,976	0,9756	0,6736	0,08557
MULT. R^2	0,8294	0,954	0,9545	0,9668	0,9784	0,9784	0,68	0,1035
SSR	4,9308	9,676	9,6817	9,8055	5,8165	5,8169	21,971	0,6153
SSE	1,0143	0,4668	0,4611	0,3372	0,1286	0,1282	10,337	5,3298
MSR	4,9308	4,838	3,2272	2,45139	1,16331	0,96949	21,9711	0,61529
MSE	0,0203	0,007	0,007	0,00519	0,00279	0,00285	0,2067	0,1066
AIC	-200,73	-344,73	-343,59	-363,48	-300,14	-298,3	-80	-114,45
F-statist	243,1	694,5	462	472,5	416,2	340,4	106,3	5,772
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	5,72E-14	0,02004
Cor. Accuracy	0,922	0,975	0,975	0,981	0,983	0,983	0,922	0,309
MAPE	0,552500765	0,2695524	0,2543692	0,158858	0,151784	0,147811	4,699726484	1,6103269
MinMax accuracy	0,764971509	0,790208	0,8031815	0,8702241	0,886997	0,888956	-3,699726484	0,6482815

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα LDPE πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	2ου	3ου	4ου	5ου	6ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,1260663	0,1231027	0,08911165	0,08959946	0,0850215	0,08086686	1,557307	0,369412
Res. Stadarnd error	0,129	0,1301	0,09491	0,09523	0,09013	0,08455	0,362	0,3619
Adj. R^2	0,8879	0,8927	0,9429	0,9425	0,9453	0,9519	0,856	0,1178
MULT. R^2	0,8895	0,8958	0,9454	0,9459	0,9493	0,956	0,8581	0,1306
SSR	9,1138	9,7521	10,2919	10,2969	9,7257	9,7952	53,896	1,338
SSE	1,1318	1,1343	0,5945	0,5895	0,5199	0,4504	8,912	8,9077
MSR	9,1138	4,8761	3,4306	2,57423	1,94515	1,63254	53,896	1,338
MSE	0,0166	0,0169	0,009	0,00907	0,00812	0,00715	0,131	0,131
AIC	-284,73	-282,57	-325,79	-324,39	-331,18	-339,23	-140,27	-140,31
F-statist	547,6	288	380,8	283,8	239,4	228,3	411,2	10,21
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,002115
Cor. Accuracy	0,948	0,951	0,974	0,974	0,977	0,979	0,948	0,37
MAPE	0,299470095	0,345	0,1762329	0,1781644	0,22518208	0,166853827	7,86416204	0,51853
MinMax accuracy	0,75888987	0,729	0,858601	0,8570976	0,82907507	0,862593455	-6,86416204	0,539811
Mean of residuals		3,59E-18	5,24E-19	-1,39E-18	4,36E-18	3,02E-18		

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	2ου	3ου	4ου	5ου	6ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό	Ln
RMSE	1,200005	0,9411228	0,8901539	0,8891189	0,8720001	0,8600839	91,89931	2,717619	1,06518
Res. Stadarnd error	1,155	0,9029	0,8529	0,856	0,8462	0,8361	0,01221	2,882	1,07
Adj. R^2	0,8485	0,9074	0,9174	0,9168	0,9187	0,9206	0,8456	0,05672	0,8347
MULT. R^2	0,8506	0,9101	0,9209	0,9216	0,9245	0,9275	0,8478	0,07039	0,8372
SSR	516,67	552,76	559,37	559,75	561,55	563,34	0,056455	42,75	371,28
SSE	90,71	54,62	48,01	47,63	45,83	44,04	0,010131	564,63	72,18
MSR	516,67	276,381	186,455	139,939	112,31	93,89	0,056455	42,754	371,28
MSE	1,33	0,815	0,727	0,733	0,716	0,699	0,000149	8,303	1,15
AIC	22,15	-11,37	-18,39	-16,96	-17,65	-18,44	-614,84	150,14	10,81
F-statist	387,3	339	256,3	191	156,8	134,3	378,9	5,149	324,1
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,02644	2,20E-16
Cor. Accuracy	0,907	0,943	0,947	0,949	0,952	0,953	0,907	0,292	0,913
MAPE	0,01008283	0,007547892	0,00679501	0,006538624	0,0059579	0,006265	0,9525894	0,02405781	0,009125
MinMax accuracy	0,9899933	0,9925011	0,993243	0,9934955	0,9940785	0,993769	0,04741064	0,976375	0,990938
Mean of residuals		1,88E-17	-2,68E-17	2,43E-17	3,03E-11	1,01E-11			

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	4ου	5ου	6ου	μικρό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,1996514	0,1179739	0,1181174	0,118108	1,688301	0,601065
Res. Standard error	0,185	0,1068	0,108	0,1092	0,489	0,577
Adj. R ²	0,9196	0,9732	0,9726	0,972	0,8341	0,218
MULT. R ²	0,9212	0,9753	0,9753	0,9753	0,8374	0,2333
SSR	20,001	21,1756	21,1759	21,176	61,557	5,0656
SSE	1,711	0,5365	0,5363	0,5361	11,956	16,6465
MSR	20,0012	5,2939	4,2352	3,5293	61,557	5,0656
MSE	0,0342	0,0114	0,0117	0,0119	0,239	0,3329
AIC	-173,54	-227,85	-225,87	-223,88	-72,44	-55,23
F-statist	584,5	463,8	363,3	296,2	257,4	15,22
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,000287
Cor. Accuracy	0,953	0,984	0,984	0,984	0,953	0,413
MAPE	0,391998619	0,17300537	0,17525306	0,177776955	9,52265	2,193132
MinMax accuracy	0,66445303	0,85833158	0,85662043	0,854595852	-8,52265	0,49131
Mean of residuals		1,32E-11	8,94E-12	-9,94E-12		

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μο	4ου	5ου	6ου	μικρό Εκθε	Γραμμικό
RMSE	0,1767075	0,1157254	0,1140833	0,1140422	1,792912	0,562323
Res. Standard error	0,1828	0,1253	0,1242	0,1254	0,6009	0,5546
Adj. R ²	0,9173	0,9612	0,9619	0,9611	0,8015	0,2388
MULT. R ²	0,9189	0,9642	0,9656	0,9657	0,8054	0,2537
SSR	18,938	19,8709	19,9	19,9014	74,73	5,2287
SSE	1,671	0,7377	0,709	0,7072	18,056	15,3799
MSR	18,9376	4,9677	3,9799	3,3169	74,733	5,2287
MSE	0,0334	0,0157	0,0154	0,0157	0,361	0,3076
AIC	-174,77	-211,28	-211,35	-209,48	-51	-59,35
F-statist	566,6	316,5	258,2	211,1	206,9	17
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,000141
Cor. Accuracy	0,96	0,983	0,984	0,984	0,96	0,451
MAPE	0,4473764	0,2285986	0,1829615	0,1949968	14,38785	3,355514
MinMax accuracy	0,6290205	0,8263108	0,831516	0,8447327	-13,3879	0,467375
Mean of residuals	-6,47E-12	-1,39E-11	4,41E-12	-2,56E-12		

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη βινυλίου PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	5ου	6ου	7ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,1430455	0,07474013	0,0709407	0,07093699	1,628629	0,189593
Res. Standaard error	0,1542	0,08148	0,07733	0,07818	0,4464	0,1971
Adj. R^2	0,3887	0,8293	0,8463	0,8429	0,5337	0,001063
MULT. R^2	0,4007	0,846	0,8644	0,8644	0,5429	0,02065
SSR	0,79496	1,67837	1,7147	1,71485	11,83	0,04096
SSE	1,18883	0,30542	0,26909	0,26894	9,962	1,94282
MSR	0,79496	0,33567	0,28578	0,244978	11,8299	0,040965
MSE	0,02378	0,00664	0,00598	0,006112	0,1992	0,038856
AIC	-192,47	-255,14	-259,72	-257,75	-81,93	-166,93
F-statist	33,43	50,56	47,79	40,08	59,38	1,054
P-value	4,76E-07	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	4,76E-10	0,3095
Cor. Accuracy	0,667	0,922	0,93	0,93	0,667	0,162
MAPE	0,3993184	0,142536206	0,112008	0,11074674	7,352696075	0,735452
MinMax accuracy	0,722972218	0,872595328	0,8997113	0,90087209	-6,352696075	0,644365
Mean of residuals		-1,68E-13	1,60E-12	-8,33E-13		

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εσωτερικού διπλού δεσμού PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	5ου	6ου	7ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,1348838	0,1030878	0,09938998	0,09963227	1,541071	0,175002
Res. Standaard error	0,07829	0,04827	0,04753	0,04789	0,28	0,1402
Adj. R^2	0,7169	0,8924	0,8957	0,8941	0,6839	0,09165
MULT. R^2	0,7225	0,903	0,908	0,9086	0,6901	0,1095
SSR	0,79776	0,99707	1,00259	1,00332	8,7302	0,12087
SSE	0,30648	0,10716	0,10164	0,10092	3,9203	0,98337
MSR	0,79776	0,19941	0,167098	0,143331	8,7302	0,120865
MSE	0,00613	0,00233	0,002259	0,002294	0,0784	0,019667
AIC	-262,96	-309,6	-310,35	-308,73	-130,42	-202,34
F-statist	130,2	85,6	73,98	62,49	111,3	6,145
P-value	1,59E-15	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,56E-14	0,01659
Cor. Accuracy	0,665	0,825	0,84	0,839	0,665	0,24
MAPE	0,202502574	0,112579532	0,100697392	0,099369552	5,50720827	0,465851
MinMax accuracy	0,83241004	0,896213025	0,906092909	0,907296279	-4,50720827	0,706319
Mean of residuals		3,70E-18	-9,89E-19	-2,87E-18		

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	5ου	6ου	4ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,02734617	0,01705861	0,01699639	0,0170503	0,010031	0,076043
Res. Stadard error	0,02819	0,01795	0,01812	0,01781	0,03111	0,07764
Adj. R^2	0,8923	0,9563	0,9555	0,957	0,8865	0,1832
MULT. R^2	0,8945	0,9607	0,9609	0,9605	0,8888	0,1995
SSR	0,33009	0,35453	0,35458	0,35444	0,37894	0,073631
SSE	0,03894	0,0145	0,01444	0,01459	0,04743	0,295399
MSR	0,33009	0,070906	0,059097	0,088611	0,37894	0,073631
MSE	0,00079	0,000322	0,000328	0,000317	0,00097	0,006029
AIC	-362,05	-404,44	-402,63	-406,13	-352	-258,71
F-statist	415,4	220,1	180	279,4	391,5	12,21
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,001017
Cor. Accuracy	0,945	0,979	0,979	0,979	0,945	0,401
MAPE	0,021707459	0,012862275	0,01263866	0,012972	1,088145317	0,069656
MinMax accuracy	0,978551756	0,987283774	0,98750729	0,9871769	-0,088145317	0,93337
Mean of residuals		-4 , 43E-19	-6 , 55E-19	1 , 02E-19		

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη υδροξυλίου PP πειραματικής διάταξης άμμου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	5ου	6ου	4ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,5277924	0,5246371	0,5245673	0,5246531	0,5587458	0,551157
Res. Stadard error	0,02731	0,01933	0,01954	0,01914	0,03009	0,07704
Adj. R^2	0,8881	0,944	0,9427	0,945	0,8821	0,1097
MULT. R^2	0,8904	0,9496	138,2	0,9494	0,8845	0,1275
SSR	0,296806	0,31654	0,31656	0,3165	0,33955	0,042497
SSE	0,036551	0,01682	0,0168	0,01686	0,04436	0,290859
MSR	0,296806	0,063308	0,05276	0,079125	0,33955	0,042497
MSE	0,000746	0,000374	0,000382	0,000366	0,00091	0,005939
AIC	-365,28	-396,88	-394,94	-398,75	-355,41	-259,5
F-statist	397,9	169,4	138,2	215,9	375,1	7,159
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	0,01011
Cor. Accuracy	0,905	0,949	0,95	0,949	0,905	0,389
MAPE	3,470126304	3,436215246	3,43548388	3,43732952	1,718330945	3,74502
MinMax accuracy	0,461660518	0,460636588	0,46062725	0,46067407	-0,718330945	0,479517
Mean of residuals		-6 , 52E-19	9 , 32E-20	2 , 77E-19		

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Απλό γραμμικό μοντέλο		5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό	8ου(-3)
RMSE	0,04779728	0,047959	0,048038	0,047664	0,047879	2,034254	0,047781
Res. Stadarnd error	0,0434	0,04303	0,04335	0,04234	0,04172	0,3762	0,04032
Adj. R^2	0,8829	0,8849	0,8832	0,8886	0,8918	0,7945	0,9023
MULT. R^2	0,8846	0,8933	0,8933	0,8889	0,9044	0,7975	0,9141
SSR	0,98191	0,99153	0,99162	0,99887	1,00385	37,9	1,00382
SSE	0,12809	0,11847	0,11838	0,11114	0,10615	9,623	0,09429
MSR	0,98191	0,198306	0,16527	0,142695	0,12548	37,9	0,125478
MSE	0,00188	0,001851	0,001879	0,001793	0,00174	0,142	0,001626
AIC	-437,24	-434,71	-432,76	-435,18	-436,4	-134,9	-421,93
F-statist	521,3	107,1	87,95	79,61	72,11	267,8	77,19
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16
Cor. Accuracy	0,936665	0,936154	0,93591	0,936934	0,936333	0,936665	0,936646
MAPE	0,2255892	0,193267	0,193453	0,222329	0,192913	19,74578	0,180177
MinMax accuracy	0,8162842	0,837095	0,836777	0,812586	0,836342	-18,74578	0,843501
Mean of residuals	7,93E-19	-1,85E-18	-2,61E-18	-1,85E-18	-1,85E-18	-8,04E-18	-3,39E-18

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Απλό γραμμικό μ		5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό	4ου	3ου	3ου(-5)
RMSE	0,0220801	0,020902	0,020873	0,020584	0,020714	2,703255	0,020815	0,02084	0,021547
Res. Stadarnd error	0,02255	0,02138	0,02155	0,02156	0,02166	0,4051	0,02126	0,02121	0,01554
Adj. R^2	0,7736	0,7964	0,7933	0,793	0,7911	0,6825	0,7987	0,7996	0,882
MULT. R^2	0,7768	0,811	0,811	0,8137	0,815	0,6817	0,8102	0,8082	0,8875
SSR	0,122126	0,127493	0,127498	0,127921	0,128125	24,866	0,127377	0,127057	0,118136
SSE	0,035087	0,029719	0,029714	0,029291	0,029088	11,326	0,029835	0,030155	0,014979
MSR	0,122126	0,025499	0,02125	0,018274	0,016016	24,8655	0,031844	0,042352	0,039379
MSE	0,000509	0,000457	0,000464	0,000465	0,000469	0,1641	0,000452	0,00045	0,000242
AIC	-536,5	-540,28	-538,3	-537,31	-535,81	-126,33	-542,01	-543,25	-545,79
F-statist	240,2	55,77	45,77	39,3	34,14	151,5	70,44	94,1	163
P-value	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16	2,20E-16
Cor. Accuracy	0,882954	0,895645	0,895956	0,898993	0,897623	0,882954	0,896562	0,896311	0,894329
MAPE	0,2627865	0,213537	0,21283	0,213879	0,217783	51,84988	0,2165	0,212034	0,199633
MinMax accuracy	0,2627865	0,824731	0,825146	0,825651	0,823398	-50,84988	0,824339	0,825669	0,829061
Mean of residuals	7,92E-19	-3,55E-19	-4,70E-19	4,18E-19	4,24E-19	-6,92E-19	5,10E-19	5,79E-19	-2,30E-19

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας LDPE πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Απλό γραμμικό μοντέλ		2ου	3ου	4ου	5ου	6ου	7ου	Γραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,9181683	0,9117108	0,9053289	0,905363	0,8984	0,892394	0,892017	88,62757
Res. Stadarnd error	0,9622	0,9661	0,9653	0,9721	0,9704	0,9736	0,9744	0,01033
Adj. R^2	0,5216	0,5177	0,5185	0,5117	0,5134	0,5102	0,5094	0,5216
MULT. R^2	0,5281	0,5307	0,5381	0,5381	0,5463	0,5499	0,5558	0,5281
SSR	75,624	76,008	77,056	77,057	78,234	78,749	79,598	0,0087155
SSE	67,584	67,2	66,152	66,151	64,974	64,459	63,61	0,007788
MSR	75,624	38,004	25,6852	19,264	15,6467	13,1248	11,3711	0,0087155
MSE	0,926	0,933	0,9317	0,945	0,9417	0,9479	0,9494	0,0001067
AIC	-3,81	-2,24	-1,41	0,58	1,24	2,64	3,65	-683,95
F-statist	81,68	40,72	27,57	20,39	16,62	13,85	11,98	81,69
P-value	1,58E-13	1,48E-12	6,24E-12	3,61E-11	9,69E-11	3,25E-10	8,45E-10	1,58E-13
Cor. Accuracy	0,741129	0,7454124	0,7494605	0,7494254	0,753387	0,757068	0,757359	0,741129
MAPE	0,008295601	0,008259162	0,008168632	0,008168202	0,008135	0,008193	0,008194	0,9513204
MinMax accuracy	0,9917525	0,9917896	0,9918787	0,9918791	0,991912	0,991853	0,991852	0,04867959
Mean of residuals	-3,98E-17	-4,09E-17	-9,08E-17	-5,48E-17	-4,18E-17	-3,85E-17	2,40E-17	-2,55E-19

Πίνακας 15: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη κετόνης PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	poly4	5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,01997094	0,017856	0,017858	0,0179181	0,01771204	0,01771013	2,619831
Res. Stadard error	0,02168	0,01828	0,01798	0,01812	0,01779	0,01793	0,2193
Adj. R^2	0,3624	0,5464	0,5611	0,5547	0,5706	0,5637	0,4149
MULT. R^2	0,3716	0,5727	0,5929	0,5934	0,6141	0,6142	0,4234
SSR	0,018895	0,029119	0,030147	0,03017	0,031225	0,031231	2,4007
SSE	0,031949	0,021725	0,020697	0,020674	0,019619	0,019613	3,2695
MSR	0,0188954	0,00728	0,006029	0,0050283	0,0044608	0,0039038	2,40068
MSE	0,0004698	0,000334	0,000323	0,0003282	0,0003164	0,0003215	0,04808
AIC	-534,45	-555,44	-556,84	-554,92	-556,58	-554,6	-210,47
F-statist	40,22	21,78	18,64	15,32	14,1	12,14	49,93
P-value	2,13E-08	1,96E-11	2,20E-11	9,78E-11	8,66E-11	3,40E-10	1,08E-09
Cor. Accuracy	0,6578808	0,750957	0,754176	0,7527059	0,7612001	0,7613319	0,6578808
MAPE	0,01997094	0,159294	0,15604	0,1566392	0,1489034	0,1488126	34,23962
MinMax accuracy	0,8583702	0,861588	0,863451	0,8630787	0,8698406	0,8699162	-33,23962
Mean of residuals	-2,15E-19	5,08E-16	-5,60E-20	-1,88E-19	1,39E-19	1,39E-19	6,10E-18

Πίνακας 16: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εστέρα PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

	γραμμικό μοντέλο	4ου	5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,01962878	0,017996	0,017807	0,017816	0,0165203	0,016493	2,852755
Res. Stadard error	0,021	0,01848	0,01806	0,0182	0,01654	0,01663	0,3094
Adj. R^2	0,3297	0,4808	0,5043	0,4965	0,5842	0,5795	0,3326
MULT. R^2	0,3394	0,5109	0,5403	0,5403	0,6264	0,6282	0,3422
SSR	0,015411	0,023195	0,024528	0,024529	0,028439	0,028522	3,3864
SSE	0,02999	0,022206	0,020873	0,020872	0,016962	0,016879	6,5088
MSR	0,015411	0,005799	0,004906	0,004088	0,0040627	0,003565	3,3864
MSE	0,000441	0,000342	0,000326	0,000331	0,0002736	0,000277	0,0957
AIC	-538,88	-553,91	-556,25	-554,25	-566,77	-565,11	-162,27
F-statist	34,94	16,97	15,04	12,34	14,85	12,89	35,38
P-value	1,21E-07	1,42E-09	9,44E-10	3,91E-09	3,34E-11	1,17E-10	1,05E-07
Cor. Accuracy	0,6314384	0,709161	0,71929	0,71901	0,767717	0,76908	0,6314384
MAPE	0,2463418	0,229501	0,223832	0,224053	0,2033215	0,202485	49,17598
MinMax accuracy	0,8075113	0,815143	0,817794	0,81768	0,8316914	0,832405	-48,17598
Mean of residuals	-2,45E-19	1,97E-18	-5,81E-21	8,73E-19	5,82E-19	-1,38E-18	1,98E-18

Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη θινυλίου PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

	Απλό γραμμικό μοντέλο	5ου	6ου	Γραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,01282159	0,012537	0,012543	2,44759
Res. Stadar error	0,01363	0,01375	0,0138	0,1389
Adj. R ²	0,05275	0,03545	0,02896	0,05559
MULT. R ²	0,06648	0,1053	0,1134	0,06927
SSR	0,0008991	0,001425	0,001534	0,09771
SSE	0,0126263	0,012101	0,011992	1,3127
MSR	0,00089911	0,000285	0,000256	0,097705
MSE	0,00018568	0,000189	0,00019	0,019304
AIC	-599,43	-594,41	-593,04	-274,35
F-statist	4,842	1,507	1,343	5,061
P-value	3,12E-02	2,00E-01	2,52E-01	2,77E-02
Cor. Accuracy	0,3288131	0,384356	0,38154	0,3288131
MAPE	0,1054934	0,104851	0,103269	25,8584
MinMax accuracy	0,9033661	0,903569	0,905089	-24,8584
Mean of Residuals	3,07E-19	-2,22E-19	3,83E-20	3,21E-18

Πίνακας 18: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη εσωτερικού διπλού δεσμού PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

	Απλό γραμμικό μοντ	5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό	Γραμμικό
RMSE	0,01832596	0,017276	0,016682	0,016003	0,015699	2,057047	0,019695
Res. Stadar error	0,01932	0,01873	0,01767	0,01672	0,01656	0,1317	0,02037
Adj. R ²	0,1213	0,174	0,2651	0,3416	0,3539	0,11	0,02281
MULT. R ²	0,134	0,2339	0,329	0,4084	0,4289	0,1229	0,03697
SSR	0,003927	0,006853	0,009642	0,011967	0,012567	0,16514	0,001083
SSE	0,025377	0,022451	0,019662	0,017337	0,016737	1,17887	0,028221
MSR	0,003927	0,001371	0,001607	0,00171	0,001571	0,165143	0,001083
MSE	0,0003732	0,000351	0,000312	0,00028	0,000274	0,017336	0,000415
AIC	-550,57	-551,14	-558,43	-565,24	-565,7	-281,88	-543,13
F-statist	10,52	3,907	5,149	6,114	5,725	9,526	2,61
P-value	1,83E-03	3,74E-03	2,32E-04	1,89E-05	1,95E-05	2,93E-03	0,1108
Cor. Accuracy	0,4065282	0,50681	0,554952	0,060598	0,62374	0,4065282	0,200728
MAPE	0,0927435	0,088954	0,087564	0,083713	0,081506	13,82964	0,101445
MinMax accuracy	0,9160635	0,918929	0,919558	0,92266	0,924558	-12,82964	0,907701
Mean of Residuals	-3,78E-19	1,95E-19	4,68E-19	-9,23E-20	-4,32E-20	2,53E-18	4,67E-19

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη ποσοστού κρυσταλλικότητας PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Απλό γραμμικό μον		2ου	3ου	4ου	5ου	6ου	7ου	ραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,01191764	0,0119077	0,01179707	0,01176504	0,011755	0,011755	0,011637	1,015143
Res. Stadarnd error	0,01206	0,01215	0,01211	0,01211	0,0122	0,01229	0,01233	0,01443
Adj. R ²	0,2179	0,2074	0,2126	0,2124	0,2004	0,1879	0,1833	0,2191
MULT. R ²	0,229	0,2301	0,2463	0,2574	0,2575	0,2575	0,265	0,2303
SSR	0,0029837	0,0029973	0,0032092	0,0033534	0,003355	0,003355	0,003452	0,0043003
SSE	0,0100438	0,0100302	0,0098183	0,0096741	0,009673	0,009672	0,009576	0,0143757
MSR	0,0029837	0,0014986	0,00106972	0,00083835	0,000671	0,000559	0,000493	0,0043003
MSE	0,00014556	0,0001475	0,00014654	0,00014658	0,000149	0,000151	0,000152	0,0002083
AIC	-625,31	-623,4	-622,92	-624,97	-619,98	-617,98	-616,69	-599,85
F-statist	20,5	10,16	7,3	5,72	4,508	3,7	3,244	20,64
P-value	2,43E-05	1,38E-04	2,63E-04	5,16E-04	1,37E-03	3,22E-03	5,29E-03	2,29E-05
Cor. Accuracy	0,4975671	0,4990011	0,5130661	0,5169412	0,518161	0,518152	0,532539	0,4975671
MAPE	0,01076531	0,01083062	0,01101594	0,01117984	0,011176	0,011165	0,011031	1,212551
MinMax accuracy	0,9893238	0,9892579	0,9890726	0,988911	0,988914	0,988925	0,989059	-0,2125515
Mean of Residuals	5,82E-20	1,56E-19	-1,45E-19	-5,64E-20	-3,95E-20	9,45E-20	-1,53E-19	6,14E-19

Πίνακας 20: Συγκεντρωτικός πίνακας μοντελοποίησης δείκτη υδροξυλίου PP πειραματικής διάταξης ενυδρείου

Απλό γραμμικό μον		4ου	5ου	6ου	7ου	8ου	Γραμμικό Εκθετικό
RMSE	0,03344592	0,03250357	0,03127403	0,03093197	0,02879576	0,0288156	2,694226
Res. Stadarnd error	0,03651	0,0362	0,03449	0,03425	0,03211	0,03233	0,3412
Adj. R ²	0,1809	0,1948	0,2693	0,2795	0,3665	0,358	0,2526
MULT. R ²	0,1926	0,2408	0,3215	0,3412	0,4298	0,4314	0,2633
SSR	0,021944	0,027443	0,036631	0,038882	0,048973	0,049155	2,8706
SSE	0,091998	0,086499	0,077311	0,07506	0,064969	0,064787	8,0318
MSR	0,021944	0,0068607	0,0073263	0,0064804	0,0069961	0,0061444	2,8706
MSE	0,0013333	0,0013106	0,0011894	0,0011728	0,0010313	0,0010449	0,1164
AIC	-468,06	-466,43	-472,4	-472,5	-480,75	-478,95	-150,73
F-statist	16,46	5,235	6,16	5,526	6,784	5,88	24,66
P-value	1,29E-04	1,01E-03	9,90E-05	1,16E-04	5,31E-06	1,37E-05	4,75E-06
Cor. Accuracy	0,44333		0,5475574	0,5620193	0,6381537	0,637726	0,44333
MAPE	0,2671869		0,2619444	0,2766274	0,2437156	0,2485194	39,67515
MinMax accuracy	0,7969633		0,7952087	0,7853119	0,8133195	0,8105181	-38,67515
Mean of Residuals	2,51E-19	1,02E-18	6,71E-19	1,18E-18	2,80E-19	-2,80E-19	8,71E-18


```

RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Go to file/function Addins Project: (None)

1 setwd("~/Elisavet/Aqua/LDPE/keto")
2
3 #libraries
4 library(tidyverse)
5 library(caret)
6 library(ggplot2)
7 library(MASS)
8
9 keto <- read.delim("~/Elisavet/Aqua/LDPE/ldpe_keto_aq.txt")
10 keto80 <- sample_frac(keto, 0.8)
11 attach(keto)
12
13 #correlation test
14 cor.test(formula = ~ Time + value, data = keto80)
15
16 #scatter plot to identify the relationship between the variables
17 plot(Time, value, pch = 8, col = 4, main = "scatter plot", xlab = Time, ylab = keto, data = keto)
18
19 #Linear regression {linear-reg}
20 model <- lm(value ~ Time, data = keto80) # Build the model
21 #checking assumptions of ANOVA
22 aov.model <- aov(model)
23 plot(aov.model)
24 # residuals vs leverage plot: the red line should be approximately flat
25 # residuals vs fitted: if the red line is approximately flat, there is homoscedasticity
26 # normal Q-Q plot: if points lie exactly on the line, it is perfectly normal distribution.
27 # scale location: the red line should be approximately flat
28 mean(model$residuals) # as much equal to zero as possible
29
30 #if assumptions don't hold true, choose another model
31
32 # if assumptions hold true
33 summary(model)
34 linear_AIC <- stepAIC(model) # compare models that are not necessarily nested
35 summary(linear_AIC) # models with lowest AIC will be preferred
36
37 anova(model)
38 predictions <- predict(model, keto)
39 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals = keto$value, predicted = predictions))
40 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds)
41 head(actuals_preds)
42 min_max_accuracy <- mean(apply(actuals_preds, 1, min)/apply(actuals_preds, 1, max))
43 mape <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
44 data.frame(RMSE = RMSE(predictions, keto$value), R2 = R2(predictions, keto$value))
45 correlation_accuracy
46 min_max_accuracy
47 mape
48
49 ggplot(keto, aes(Time, value)) + geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ x)
50
51 ggsave("linear_LDPE_keto.tiff", width = 5, height = 5)
52
53 #Polynomial regression
54 poly5 <- lm(value ~ poly(Time, 5, raw = TRUE), data = keto80)
55 # The output contains two coefficients associated with lstat : one for the linear term (lstat^1) and one for the quadratic term (lstat^2)
56 summary(poly5) # it can be seen that polynomial terms beyond the fifth order are not significant
57 poly5_AIC <- stepAIC(poly5) # compare models that are not necessarily nested
58 summary(poly5_AIC) # models with lowest AIC will be preferred
59
60 model2 <- lm(value ~ poly(Time, 5, raw = TRUE), data = keto80) # Build the model
61 #checking assumptions of ANOVA
62 aov5 <- aov(model2)
63 plot(aov5)
64 # residuals vs leverage plot: the red line should be approximately flat
65 # residuals vs fitted: if the red line is approximately flat, there is homoscedasticity
66 # normal Q-Q plot: if points lie exactly on the line, it is perfectly normal distribution.
67 # scale location: the red line should be approximately flat
68 mean(model2$residuals) # as much equal to zero as possible
69
70 #if assumptions don't hold true, choose another model
71
72 # if assumptions hold true
73 anova(model2)
74 #calculate prediction accuracy and error rates
75 valuepred <- predict(model2, keto) #predict value
76 actuals_preds <- data.frame(cbind(actuals = keto$value, predicted = valuepred))
77 correlation_accuracy1 <- cor(actuals_preds)
78 head(actuals_preds)
79 min_max_accuracy1 <- mean(apply(actuals_preds, 1, min)/apply(actuals_preds, 1, max))
80 mape1 <- mean(abs((actuals_preds$predicted - actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
81 data.frame(RMSE = RMSE(valuepred, keto$value), R2 = R2(valuepred, keto$value))
82 correlation_accuracy1
83 min_max_accuracy1
84 mape1
85
86 ggplot(keto80, aes(Time, value)) +
87   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ poly(x, 5, raw = TRUE), fill = "mediumorchid1", colour = "mediumorchid4", size = 1.5, alpha = 0.2) +
88   theme_classic() + theme(text = element_text(family = "Times New Roman", size = 12)) +
89   geom_point(shape = 8, size = 4, color = "tomato") + ggtitle("LDPE.keto") +
90   xlab("Time (days)") + ylab("Carbonyl Index")
91
92 plot(fitted(model), residuals(model)) # No clear pattern should show in the residual plot if the model is a good fit
93
94 ggsave("poly5_LDPE_keto2.tiff", width = 5, height = 5)
95
96 #Polynomial regression
97 poly6 <- lm(value ~ poly(Time, 6, raw = TRUE), data = keto80)
98 # The output contains two coefficients associated with lstat : one for the linear term (lstat^1) and one for the quadratic term (lstat^2)
99 summary(poly6) # it can be seen that polynomial terms beyond the fifth order are not significant
100 poly6_AIC <- stepAIC(poly6) # compare models that are not necessarily nested
101 summary(poly6_AIC) # models with lowest AIC will be preferred

```



```

102 model3 <- lm(value ~ poly(Time, 6, raw = TRUE), data = keto80) # Build the model
103 #checking assumptions of ANOVA
104 aov6<-aov(model3)
105 plot(aov6)
106 # residuals vs leverage plot: the red line should be approximately flat
107 # residuals vs fitted:if the red line is approximately flat, there is homoscedasticity
108 # normal Q-Q plot:if points lie exactly on the line, it is perfectly normal distribution.
109 # scale location: the red line should be approximately flat
110 mean(model3$residuals) #as much equal to zero as possible
111
112 #if assumptions don't hold true, choose another model
113
114 # if assumptions hold true
115 anova(model3)
116 #calculate prediction accuracy and error rates
117 valuepred<- predict(model3, keto) #predict value
118 actuals_preds<- data.frame(cbind(actuals=keto$value,predicteds=valuepred))
119 correlation_accuracy2 <- cor(actuals_preds)
120 head(actuals_preds)
121 min_max_accuracy<- mean(apply(actuals_preds,1,min)/apply(actuals_preds,1,max))
122 mape2<- mean(abs((actuals_preds$predicted- actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
123 data.frame( RMSE = RMSE(valuepred, keto$value), R2 = R2(valuepred, keto$value))
124 correlation_accuracy2
125 min_max_accuracy2
126 mape2
127
128 ggplot(keto80, aes(Time, value) ) +
129   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ poly(x, 5, raw = TRUE), fill="mediumorchid1", colour="mediumorchid4", size=1.5, alpha = 0.2)+
130   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Times New Roman", size = 12))+
131   geom_point(shape=8, size=4, color="tomato") + ggtitle("LDPE.keto") +
132   xlab("Time (days)") + ylab("Carbonyl_Index")
133
134 ggsave("poly6_LDPE_keto3.tiff", width = 5, height = 5)
135
220 #exponential regression
221 exp.model<-lm(log(value)~Time, data=keto80)
222 #checking assumptions of ANOVA
223 aov.exp<-aov(exp.model)
224 plot(aov.exp)
225 # residuals vs leverage plot: the red line should be approximately flat
226 # residuals vs fitted:if the red line is approximately flat, there is homoscedasticity
227 # normal Q-Q plot:if points lie exactly on the line, it is perfectly normal distribution.
228 # scale location: the red line should be approximately flat
229 mean(exp.model$residuals) #as much equal to zero as possible
230
231 #if assumptions don't hold true, choose another model
232
233 # if assumptions hold true
234 summary(exp.model)
235 exp_AIC<- stepAIC(exp.model)
236 summary(exp.model)
237 anova(exp.model)
238 #Calculate prediction accuracy and error rates
239 valuepred<- predict(exp.model, keto) #predict value
240 actuals_preds<- data.frame(cbind(actuals=keto$value,predicteds=valuepred))
241 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds)
242 head(actuals_preds)
243 min_max_accuracy<- mean(apply(actuals_preds,1,min)/apply(actuals_preds,1,max))
244 mape<- mean(abs((actuals_preds$predicted- actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
245 data.frame( RMSE = RMSE(valuepred, keto$value), R2 = R2(valuepred, keto$value))
246
247 ggplot(keto80, aes(Time, value) ) +
248   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = log(y)~x, fill="mediumorchid1", colour="mediumorchid4", size=1.5, alpha = 0.2)+
249   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Times New Roman", size = 12))+
250   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("exponential regression") +
251   xlab("Time (days)") + ylab("keto")
252
253 ggsave("exp_keto4.tiff", width = 5, height = 5)
254
255 #linear regression y=a*exp(x)+b
256 model5<-lm(value~ exp(Time), data=keto80)
257 summary(model5)
258 lin.exp_AIC<- stepAIC(model5)
259 summary(lin.exp_AIC)
260 anova(model5)
261 #Calculate prediction accuracy and error rates
262 valuepred<- predict(model5, keto) #predict value
263 actuals_preds<- data.frame(cbind(actuals=keto$value,predicteds=valuepred))
264 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds)
265 head(actuals_preds)
266 min_max_accuracy<- mean(apply(actuals_preds,1,min)/apply(actuals_preds,1,max))
267 mape<- mean(abs((actuals_preds$predicted- actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
268 data.frame( RMSE = RMSE(valuepred, keto$value), R2 = R2(valuepred, keto$value))
269
270 ggplot(keto80, aes(Time, value) ) +
271   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y~exp(x), fill="mediumorchid1", colour="mediumorchid4", size=1.5, alpha = 0.2)+
272   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Times New Roman", size = 12))+
273   geom_point(shape=8, size=4, color="blue") + ggtitle("linear regression y=a*exp(x)+b") +
274   xlab("Time (days)") + ylab("keto")
275
276 ggsave("lin_exp_keto5.tiff", width = 5, height = 5)
277
278 #Polynomial regression
279 poly4 <- lm(value ~ poly(Time, 4, raw = TRUE), data = keto80 )
280 # The output contains two coefficients associated with lstat : one for the linear term (lstat^1) and one for the quadratic term (lstat^2)
281 summary(poly4) # it can be seen that polynomial terms beyond the fifth order are not significant
282 poly4_AIC <- stepAIC(poly4) # compare models that are not necessarily nested
283 summary(poly4_AIC) #models with lowest AIC will be preferred
284
285 model4 <- lm(value ~ poly(Time, 4, raw = TRUE), data = keto80 ) # Build the model
286 anova(model4)
287 #calculate prediction accuracy and error rates
288 valuepred<- predict(model4, keto) #predict value
289 actuals_preds<- data.frame(cbind(actuals=keto$value,predicteds=valuepred))
290 correlation_accuracy <- cor(actuals_preds)
291 head(actuals_preds)
292 min_max_accuracy<- mean(apply(actuals_preds,1,min)/apply(actuals_preds,1,max))
293 mape<- mean(abs((actuals_preds$predicted- actuals_preds$actuals))/actuals_preds$actuals)
294 data.frame( RMSE = RMSE(valuepred, keto$value), R2 = R2(valuepred, keto$value))
295
296 ggplot(keto80, aes(Time, value) ) +
297   geom_point() + stat_smooth(method = lm, formula = y ~ poly(x, 4, raw = TRUE), fill="mediumorchid1", colour="mediumorchid4", size=1.5, alpha = 0.2)+
298   theme_classic() + theme(text = element_text (family = "Times New Roman", size = 12))+
299   geom_point(shape=8, size=4, color="tomato") + ggtitle("LDPE.keto_poly4") +
300   xlab("Time (days)") + ylab("Carbonyl_Index")
301
302 ggsave("poly4_LDPE_keto2.tiff", width = 5, height = 5)
303

```

Εικόνα 1 : Κώδικας στην R