

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μοντελοποίηση θρυμματισμού και
βιοαποικοδόμησης πολυαιθυλενίου με χρήση
Matlab

Συγγραφέας
Ε.Κ ΜΠΗΡΜΠΑΣ

Επιβλέπων
Καθηγητής Ν.ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ

14 Οκτωβρίου 2017

Ευχαριστιές

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου για την αγάπη τους και την ανιδιοτελή τους στήριξη , καθώς και στον καθηγητή Νικόλα Καλογεράκη για την γνώση και τη βοήθεια που μου πρόσφερε.

Περιεχόμενα

1	Πλαστικά	1
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Πλαστικά στο Περιβάλλον	2
1.3	Επίδραση και κίνδυνοι από την παραγωγή και κατανάλωση πλαστικών	3
1.3.1	Κίνδυνοι στην ανθρώπινη υγεία	4
1.3.2	Κίνδυνοι για τα υδρόβια θαλάσσια είδη	4
2	Πολυμερή	5
2.1	Κατάταξη πολυμερών	5
2.1.1	Προέλευση	5
2.1.2	Θερμική συμπεριφορά	5
2.1.3	Τρόπος σχηματισμού	6
2.1.4	Δομή	6
2.2	Πολυαιθυλένιο (PE)	6
2.2.1	Χαμηλής πυκνότητας (LDPE)	7
2.2.2	Μεσαίας πυκνότητας (MDPE)	7
2.2.3	Υψηλής πυκνότητας (HDPE)	7
2.2.4	Γραμμικό χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)	7
2.2.5	Πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE)	8
2.2.6	Διασυνδεδεμένο (cross-linked) (PEX)	8
2.2.7	Πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE)	8
3	Αποικοδόμηση Πολυμερών	10
3.1	Διεργασίες αποικοδόμησης	10
3.1.1	Θερμική αποικοδόμηση	10
3.1.2	Υδρολυτική αποικοδόμηση	10
3.1.3	Αποικοδόμηση εξαιτίας ακτινοβολίας	10
3.1.4	Θρυμματισμός(Weathering)	10
3.1.5	Φυσικοί Παράγοντες	10
3.2	Μηχανισμοί οξειδωσης πολυαιθυλενίου (LDPE)	11
3.3	Βιοαποικοδόμηση πολυμερών	14
3.3.1	Μικροοργανισμοί	14
3.3.2	Ένζυμα	14
3.3.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση πολυμερών	15
3.3.4	Βιοαποικοδόμηση πολυαιθυλενίου	17
4	Ανάπτυξη μοντέλου	18
4.1	Κατανομή μοριακών βαρών	18
4.1.1	Κώδικας Matlab	20
4.2	Μοντελοποίηση θρυμματισμού	20
4.2.1	Κώδικας Matlab	22
4.2.2	Αλγόριθμος θρυμματισμού(Weathering Algorithm)	22
4.2.3	Κώδικας Matlab	25

4.3	Μοντελοποίηση βιοαποικοδόμησης	25
4.3.1	Κώδικας Matlab	26
5	Ανάλυση ευαισθησίας	28
5.1	Παράμετροι βιοαποικοδόμησης	28
5.1.1	Παράμετροι ρυθμού κατανάλωσης	28
5.1.2	Συμπεράσματα	38
5.1.3	Παράμετροι ρυθμού β-οξείδωσης	38
5.1.4	Συμπεράσματα	48
5.2	Παράμετροι μοριακής κατανομής	48
5.2.1	Συμπεράσματα	56
6	Βασική πρόβλεψη του μοντέλου	57
6.1	Περίπτωση 1η: $N = 5000$	59
6.1.1	Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου	59
6.1.2	Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης	60
6.2	Περίπτωση 2η: $N = 10000$	62
6.2.1	Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου	62
6.2.2	Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης	63
6.3	Περίπτωση 3η: $N = 20000$	65
6.3.1	Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου	65
6.3.2	Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης	66
6.4	Συμπεράσματα	68
7	Σύνοψη	69
A'	Κώδικας Ματλαβ	73

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως(μπλε) και στην Ευρώπη(γκρι) 1950-2014(PlasticsEurope)	1
1.2	Χρήσεις πλαστικού 2014(PlasticsEurope)	2
1.3	Επεξεργασία πλαστικών απορριμάτων,2012(PlasticsEurope)	3
2.1	Πολυμερισμός αιθυλενίου	7
2.2	Δομή πολυαιθυλενίου.Από αριστερά:LDPE ,LLDPE ,HDPE)	8
4.1	Δείγμα 100000 μορίων πολυαιθυλενίου	19
5.1	Μείωση μάζας ($p_1=450$)	29
5.2	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_1=450$)	30
5.3	Μείωση μάζας ($p_1=550$)	31
5.4	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_1=550$)	31
5.5	Μείωση μάζας ($a_1=0.0018$)	32
5.6	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_1=0018$)	33
5.7	Μείωση μάζας ($a_1=0.0022$)	34
5.8	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_1=0.0022$)	34
5.9	Μείωση μάζας ($k_1=0.95$)	35
5.10	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_1=0.95$)	36
5.11	Μείωση μάζας ($k_1=1.05$)	37
5.12	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_1=1.05$)	37
5.13	Μείωση μάζας ($p_2=4050$)	39
5.14	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_2=4050$)	39
5.15	Μείωση μάζας ($p_2=4950$)	40
5.16	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_2=4950$)	40
5.17	Μείωση μάζας ($a_2=0.0018$)	41
5.18	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_2=0018$)	42
5.19	Μείωση μάζας ($a_2=0.0022$)	43
5.20	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_2=0.0022$)	43
5.21	Μείωση μάζας ($k_2=0.2375$)	45
5.22	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_2=0.2375$)	46
5.23	Μείωση μάζας ($k_2=0.2625$)	47
5.24	Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_2=0.2625$)	47
5.25	Μοριακή κατανομή ($\mu=6.49$)	49
5.26	Μείωση μάζας ($\mu=6.49$)	49
5.27	Μείωση μάζας ($\mu=6.49$)	50
5.28	Μοριακή κατανομή ($\mu=7.17$)	51
5.29	Μείωση μάζας ($\mu=7.17$)	51
5.30	Μείωση μάζας ($\mu=7.17$)	52
5.31	Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)	53
5.32	Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)	53
5.33	Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)	54
5.34	Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)	55

5.35	Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)	55
5.36	Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)	56
6.1	Αρχική κατανομή μοριακών βαρών	58
6.2	Ρυθμός κατανάλωσης $\rho(M)$ και ρυθμός β -οξειδωσης	58
6.3	Κατανομή 'σπασμάτων' ανά μοριακό βάρος ($N=5000$)	59
6.4	Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό ($N=5000$)	60
6.5	Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση ($N=5000$)	61
6.6	Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου ($N=5000$)	61
6.7	Κατανομή 'σπασμάτων' ανά μοριακό βάρος ($N=10000$)	62
6.8	Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό ($N=10000$)	63
6.9	Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση ($N=10000$)	64
6.10	Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου ($N=10000$)	64
6.11	Κατανομή σπασμάτων ανά μοριακό βάρος ($N=20000$)	65
6.12	Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό ($N=20000$)	66
6.13	Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση ($N=20000$)	67
6.14	Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου ($N=20000$)	67

Κατάλογος Πινάκων

1.1	Παγκόσμια ζήτηση πλαστικών(PlasticEurope)	3
2.1	Κατάταξη πολυμερών	5
3.1	Διαφορές βακτηρίων και μυκήτων	14
3.2	Συνθήκες στις οποίες παρατηρείται μικροβιακή ζωή	14
5.1	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου p_1	29
5.2	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου a_1	32
5.3	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_1	35
5.4	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου p_2	38
5.5	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου a_2	41
5.6	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2	45
5.7	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2	48
5.8	Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2	52
6.1	Ονομαστικές τιμές παραμέτρων	57

Κατάλογος Αντιδράσεων

2.1.1 Γραμμικό πολυμερές	6
2.1.2 Διακλαδισμένο πολυμερές	6
2.1.3 Διασυνδεδεμένο πολυμερές	6
2.2.1 Πολυαιθυλένιο	8
3.2.1 Αρχική αντίδραση σχηματισμού μακρο-ριζών (macro-radicals)	11
3.2.2 Σχηματισμός μάκρο-περοξυλίων από τις ελεύθερες μάκρο-ρίζες.	11
3.2.3 Σχηματισμός ύδρο-περοξειδίων από μάκρο-περοξύλια.	11
3.2.4 Σχηματισμός κετόνης από ύδρο-περοξειδίο.	13
3.2.5 Σχηματισμός καρβοξυλικού οξέος από κετόνη (Norrish type I)	13
3.2.6 Σχηματισμός αλδεύδης από υδροπεροξειδία.	13
3.2.7 Σχηματισμός καρβοξυλικού οξέος από αλδεύδη	13
3.3.1 Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης	15
3.3.2 Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης(α)	15
3.3.3 Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης(β)	15
3.3.4 Τερματική οξείδωση (Terminal oxidation)	17
3.3.5 Διτερματική οξείδωση (Diterminal oxidation)	17
3.3.6 Ύποτερματική οξείδωση (Subterminal oxidation)	17

Περίληψη

Στην εργασία αυτή προτείνουμε ένα υπολογιστικό μοντέλο για την προσομοίωση των διεργασιών του θρυμματισμού και της βιοαποικοδόμησης του γραμμικού χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LLDPE). Προτείνουμε έναν καινούριο τρόπο προσομοίωσης της διεργασίας του θρυμματισμού ο οποίος βασίζεται στην αρχική κατανομή μοριακών βαρών του υλικού. Θεωρούμε ότι η βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου επιτυγχάνεται μέσω της κατανάλωσης μορίων από τους μικροοργανισμούς και της μείωσης μοριακού βάρους των μορίων εξαιτίας της β-οξειδωσης. Υπολογίζουμε τη μείωση της μάζας του υλικού μέσω της επίλυσης ενός συστήματος διαφορικών εξισώσεων με ανεξάρτητη μεταβλητή τον χρόνο και άγνωστη μεταβλητή το συνολικό βάρος των μορίων συγκεκριμένου μοριακού βάρους. Πραγματοποιούμε ανάλυση ευαισθησίας στις παραμέτρους του μοντέλου και συγκρίνουμε τις προβλέψεις του κατώ από διαφορετικές συνθήκες με πειραματικά δεδομένα που αφορούν την βιοαποικοδόμηση φυσικά γηρασμένου LLDPE.

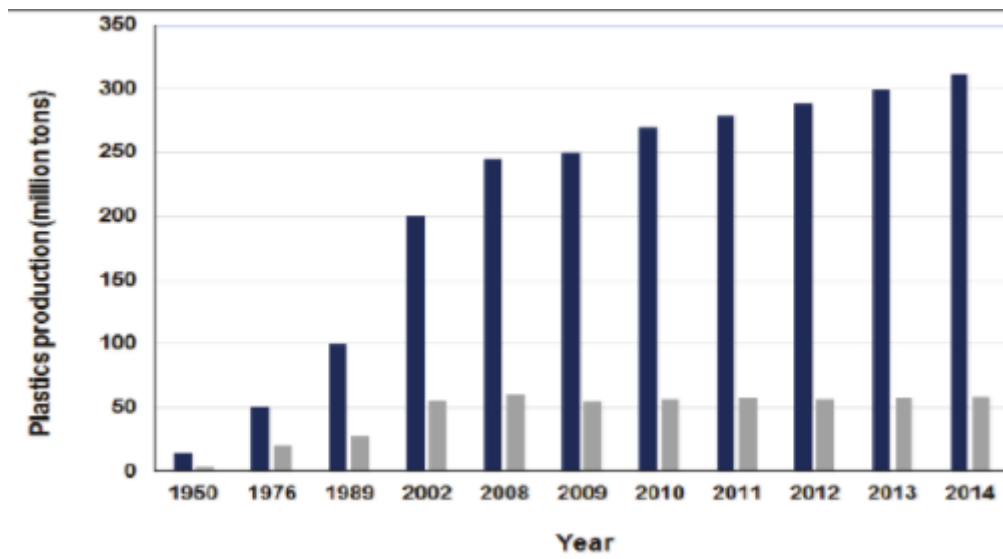
Κεφάλαιο 1

Πλαστικά

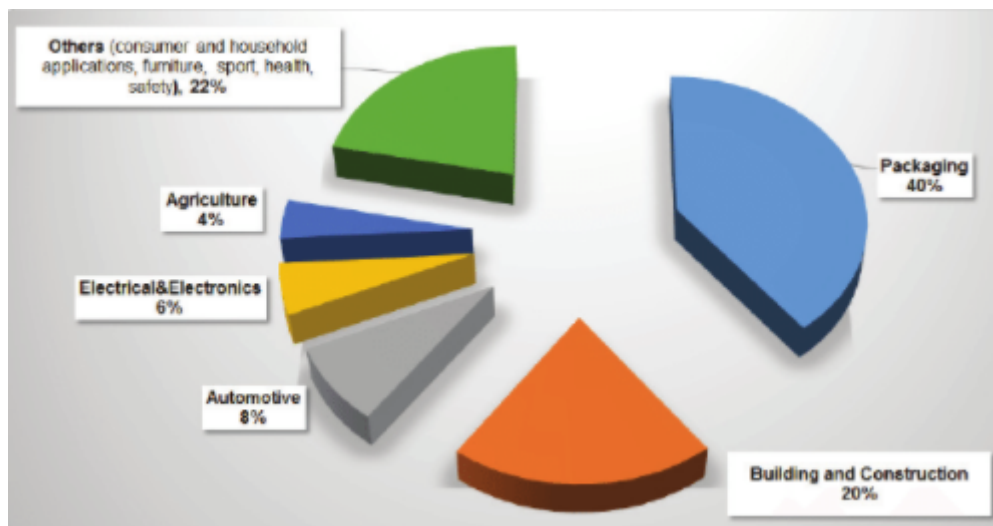
1.1 Εισαγωγή

Τα πλαστικά είναι συνθετικά υλικά τα οποία παράγονται από συνθετικά ή ημισυνθετικά οργανικά πολυμερή, τα οποία με τη σειρά τους παράγονται από πετροχημικά προϊόντα. Τα πλαστικά όπως και το καουτσούκ έχουν μία μακρά ιστορία εξέλιξης, χωρίς τα οποία η ζωή σήμερα δεν θα ήταν όπως την γνωρίζουμε. Η πλαστική βιομηχανία σημείωσε πρωτοφανή ανάπτυξη ήδη από την δεκαετία του 30' η οποία στο σύνολο της βασιζόταν στην παραγωγή τεσσάρων ειδών θερμοπλαστικών, πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυολεφίνες και πολυμεθυλμεθακρυλικό. Στις μέρες μας μπορούμε να πούμε ότι η πλαστική βιομηχανία συμβαδίζει με την πετρελαική-πετροχημική βιομηχανία σε τέτοιο βαθμό που δεν θα ήταν σφάλμα να τις χαρακτηρίσουμε αλληλοεξαρτημένες. Μπορούμε να πούμε ότι τα πλαστικά έχουν διαδραματίσει καταλυτικό ρόλο με την συνεισφορά τους στην ανάπτυξη της μοντέρνας ζωής.

Σύμφωνα με την ένωση PlasticsEurope η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών για το 2011 ανήλθε στους 280 εκατομμύρια τόνους με τους 235 εκ των οποίων για πρωτογενή πλαστικά(χρησιμοποιούμενα στις αλυσίδες παραγωγής). Το διάγραμμα 1 απεικονίζει την παγκόσμια παραγωγή πλαστικών από το 1950 έως το 2014 όπου η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών ανήλθε στους 311 εκατομμύρια τόνους. Από το σύνολο της παραγωγής, 60 εκατομμύρια τόνοι παράχθηκαν στην Ευρώπη(PlasticsEurope ,2014).



Σχήμα 1.1: Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως(μπλε) και στην Ευρώπη(γκρι) 1950-2014(PlasticsEurope)



Σχήμα 1.2: Χρήσεις πλαστικού 2014(PlasticsEurope)

1.2 Πλαστικά στο Περιβάλλον

Η κατανάλωση πλαστικού οδηγεί στην παραγωγή τεράστιων όγκων επίμονων απορριμάτων. Υπάρχουν διάφορα είδη πλαστικών με πολλές εφαρμογές και χρήσεις. (Tachwali et al.,2007)

- Τετραφθαλικό Πολυαιθυλένιο (PET) από το οποίο κατασκευάζονται πλαστικά μπουκάλια, πιάτα, κούπες και δοχεία φαγητού.
- Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωματιστών πλαστικών μπουκαλιών μαλακτικών ρούζων και λαδιών μηχανής.
- Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) από το οποίο παράγονται μπουκάλια απορυπαντικών γυάλινων πιάτων και πλαστικά στρώματα
- Πολυαιθυλένιο (LDPE) χαμηλής πυκνότητας από το οποίο παράγονται μπουκάλια χυμών, μπουκάλια μπίρας, μπουκάλια μουστάρδας καθώς και πλήθος άλλων συσκευασιών.
- Πολυπροπυλένιο (PP) για μπουκάλια σιροπιών και δοχείων γιαουρτιού.
- Πολυστυρένιο (PS) το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή τρυβλίων πετρι πλαστικών σωλήνων και συσκευασίες αυγών.
- Άλλα είδη πλαστικών από τα οποία κατασκευάζονται μπουκάλια και είδη συσκευασιών.

Η παγκόσμια ζήτηση πλαστικού επικεντρώνεται στα θερμοπλαστικά πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο και πολυβινυλοχλωρίδιο. Οι συσκευασίες πλαστικών είναι εύχρηστες αλλά το πλαστικό είναι ένας ισχυρός παράγοντας μόλυνσης ειδικά από την στιγμή που μας περιβάλλει σε τέτοιο βαθμό (Jayaraman, 2011; Knight, 2012) .Επιπλέον, για την παραγωγή πλαστικών απαιτούνται πετροχημικά .Σχεδόν 4% της παγκόσμιας κατανάλωσης πετρελαίου χρησιμοποιείται ως πρωτογενές υλικό για την παραγωγή πλαστικού, το οποίο σαν τελικό προϊόν δεν είναι βιοαποδομήσιμο (Lithner, 2011) .

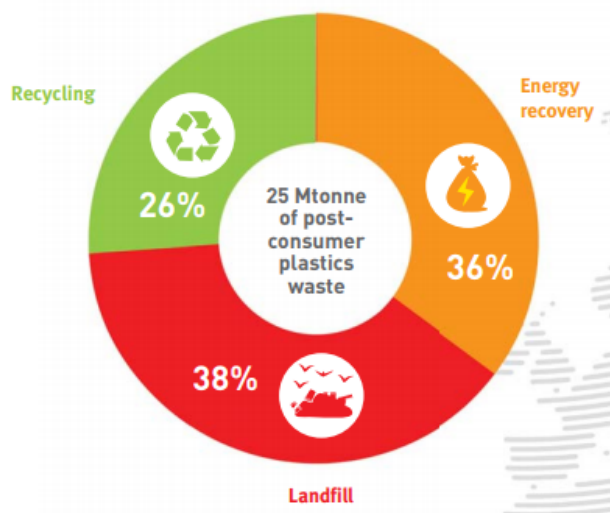
Τα πλαστικά πολυμερή δεν θεωρούνται τοξικά, παρόλο αυτά τα πλαστικά υλικά διαθέτουν κάποια υπολειματικά μονομερή. Επίσης, πολλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλαστικών σαν προσθετικά, συγκεκριμένα τα πλαστικοποιητικά, είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, καθώς και ορισμένα προϊόντα αποικοδόμησης που ενδέχεται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον κατά την διάρκεια του κύκλου ζωής του πλαστικού(Jayaraman, 2011 ; Lithner ,2011).Ζωικοί,φυτικοί, μικροοργανισμοί καθώς και οι άνθρωποι ενδέχεται να εκτεθούν σε αρκετές επιβλαβείς ενώσεις οι οποίες μπορεί να απελευθερωθούν κατά τον κύκλο ζωής του πλαστικού προϊόντος. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία σε μικρές ποσότητες, αλλά αν συσσωρευθούν,ακόμα και

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια ζήτηση πλαστικών(PlasticEurope)

Τύπος πλαστικού	%
Θερμοπλαστικό Πολυπροπυλένιο	21
LDPE , LLDPE	18
PVC	17
HDPE	15
Πολυστυρένιο , επεκτάσιμο πολυστυρένιο	8
PET	7
Θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό πολυουρεθάνιο	5

για μικρό χρονικό διάστημα, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον (Al-Salem et al, 2009; Lithner, 2011; Zhang et al.,2007).

Τα πλαστικά στο περιβάλλον μπορούν επίσης να οδηγήσουν στην εκδήλωση ανεξέλεγκτων προβλημάτων εξαιτίας της επιμονής και ανθεκτικότητας τους στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Παρόλο που το πλαστικό είναι ανακυκλώσιμο υλικό, μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα των πλαστικών απορριμάτων ανακυκλώνεται, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό εναποτίθεται σε χώρους ταφής, περίπου το 50% των συνολικών πλαστικών απορριμάτων στην Ευρώπη (PlasticEurope,2009) .



Σχήμα 1.3: Επεξεργασία πλαστικών απορριμάτων,2012(PlasticsEurope)

1.3 Επίδραση και κίνδυνοι από την παραγωγή και κατανάλωση πλαστικών

Σήμερα, η παραγωγή πλαστικών και η αναπόφευκτη παραγωγή πλαστικών απορριμάτων συνεχίζει να γεννά προβλήματα και περιβαλλοντικούς κινδύνους. Εκτός από το μεγάλο ποσοστό πλαστικών απορριμάτων(περίπου 50%) το οποίο οδηγείται σε χώρους ταφής,η ανακύκλωση πλαστικού είναι μία αρκετά δύσκολη διαδικασία εξαιτίας της ανομοιογένειας του μίγματος των απορριμάτων και των προβλημάτων που αυτή συνεπάγεται κατά την συλλογή. Η αποτέφρωση πλαστικών απορριμάτων μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση ενέργειας, αλλά ταυτόχρονα παράγει αέριους ρύπους οι οποίοι συνεισφέρουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη, ενώ ορισμένοι μπορεί να είναι τοξικοί. Εκτός από αυτές τις τεχνικές η ανάκτηση χημικών, όπως μονομερών και αερίων μπορεί να γίνει μέσω θερμικής αποικοδόμησης, όπως για παράδειγμα θερμόλυσης, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. (Al-Salem et al., 2009; Lithner, 2011) .

Ένα μεγάλο κλάσμα των πλαστικών απορριμάτων καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες και σε παράκτιες περιοχές. Κάθε χρόνο, το νερό μολύνεται από ισοδύναμη ποσότητα 100,000 φορτηγών πλαστικού τα οποία εναποτίθενται στα ποτάμια και καταλήγουν στους ωκεανούς. Το νερό με τη σειρά του ασκεί

μηχανικές δυνάμεις στο πλαστικό, το παραμορφώνει και εν τέλει το διασπά σε μικρά κομμάτια μεγέθους κόκκου ριζιού.(GESAMP,2015).

Σήμερα η πυκνότητα των πλαστικών απορριμμάτων είναι έως και 100 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με 40 πριν. Οι κύριες επιδράσεις και κίνδυνοι οι οποίοι προκαλούνται εξαιτίας της συγκέντρωσης των πλαστικών απορριμμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον συνοψίζονται στους εξής:

- Καταστροφή βιότοπων ή αλλαγή βιότοπων για πολλά είδη
- Αλλαγή υδρολογικού καθεστώτος(hydrological regime)
- Καταστροφή πλανγκτόν και φυτοπλανγκτόν

1.3.1 Κίνδυνοι στην ανθρώπινη υγεία

Τα συντετριμμένα πλαστικά (plastic debris) αποτελούν ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς μπορούν να επηρεάσουν όλα τα υπόγεια και επιφανειακά στρώματα νερού, με απρόβλεπτες και δυσάρεστες συνέπειες στην άγρια ζωή, στα οικοσυστήματα καθώς και στις παράκτιες κοινότητες. Τα πλαστικά σωματίδια στα επιφανειακά νερά φωτοαποικοδομούνται, με αποτέλεσμα να μικραίνουν σε μέγεθος(σε μοριακό επίπεδο). Η αποικοδόμηση των πλαστικών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τοξικών ουσιών όπως είναι η βισφαινόλη-A και το στυρένιο. Η κατανάλωση των ουσιών αυτών από το πλανγκτόν ενσωματώνει τις ενώσεις αυτές στην τροφική αλυσίδα, η οποία καταλήγει στον άνθρωπο.Η βισφαινόλη-A και το στυρένιο είναι νευροτοξικές και καρκινογόνες ενώσεις, οι οποίες δύναται να προκαλέσουν διαταραχές στην ανθρώπινη υγεία.

1.3.2 Κίνδυνοι για τα υδρόβια θαλάσσια είδη

Οι μεγάλες ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων στα υδάτινα οικοσυστήματα δημιουργούν κινδύνους στην άγρια ζωή είτε μέσω της χώνευσης των πλαστικών από τα ζώα είτε μέσω της παγίδευσης σε αυτά(Derraik, 2002; Gregory, 2009). Η κατάποση πλαστικών από ψάρια , χελώνες και άλλα είδη μπορεί να επιφέρει βλάβες σε ζωτικά όργανα ή να οδηγήσει ακόμα και στον θάνατο τους.Τα νανοσωματίδια πολυστυρενίου τα οποία σχηματίζονται από την αποικοδόμηση του πλαστικού τροποποιούν τις ιδιότητες των κυτταρικών μεμβρανών και την λειτουργία συγκεκριμένων πρωτεϊνών. Το μεγαλύτερο κομμάτι των πλαστικών απορριμμάτων προέρχεται από πλαστικές συσκευασίες.

Κεφάλαιο 2

Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι υλικά τα οποία συναντάται σήμερα παντού στην καθημερινή μας ζωή, από τα πλαστικά και το καουτσούκ μέχρι τις αυτοκόλλητες ταινίες. Τα πολυμερή είναι μακρομόρια, δηλαδή μεγάλα μόρια, υψηλού μοριακού βάρους τα οποία σχηματίζονται από την ένωση ενός μεγάλου αριθμού μικρών μορίων, των μονομερών. Η αντίδραση κατά την οποία τα μονομερή συνδυάζονται προκειμένου να σχηματίσουν ένα πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός. Ο πολυμερισμός είναι μία χημική αντίδραση κατά την οποία δύο ή περισσότερες ενώσεις συνδυάζονται μεταξύ τους με ή χωρίς την παρουσία νερού, θερμότητας ή άλλων συστατικών προκειμένου να σχηματίσουν ένα μόριο υψηλού μοριακού βάρους. Το παράγωγο αυτής της αντίδρασης ονομάζεται πολυμερές, ενώ το αρχικό μόριο μονομερές.

2.1 Κατάταξη πολυμερών

Η λέξη «πολυμερές» χαρακτηρίζει ένα μεγάλο αριθμό υλικών υψηλού μοριακού βάρους. Τα υλικά αυτά απαντώνται σε αμέτρητες μορφές και αριθμούς εξαιτίας του τεράστιου αριθμού και διαφορετικών ειδών ατόμων τα οποία περιέχονται στο μόριο. Τα πολυμερή μπορεί να έχουν διαφορετική χημική δομή, φυσικές ιδιότητες, μηχανική συμπεριφορά, θερμικά χαρακτηριστικά κ.α. Στην βάση αυτών των ιδιοτήτων δύναται να ταξινομηθούν με διαφορετικούς τρόπους όπως παρουσιάζεται στον πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 2.1: Κατάταξη πολυμερών

Βάση ταξινόμησης	Είδος πολυμερούς
Προέλευση	Φυσικό, ημισυνθετικό, συνθετικό
Θερμική συμπεριφορά	Θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο
Τρόπος σχηματισμού	Πρόσθεση, συμπύκνωση
Δομή	Γραμμικό, διακλαδισμένο, διασυνδεδεμένο
Τακτικότητα	Ισοτακτικό, συνδιοτακτικό, ατακτικό
Κρυσταλλικότητα	Άμορφο, ημικρυσταλλικό, κρυσταλλικό
Πολικότητα	Πολικό, μη πολικό
Εφαρμογές, φυσικές ιδιότητες	Πλαστικό, καουτσούκ, ίνα

2.1.1 Προέλευση

Με βάση τον τρόπο που απαντώνται στο περιβάλλον τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά πολυμερή ή βιοπολυμερή όπως είναι οι πρωτεΐνες και το ΔΝΑ. Τα ημι-συνθετικά πολυμερή είναι χημικά τροποποιημένα φυσικά πολυμερή όπως το καουτσούκ, η νιτρική κυτταρίνη ή η μεθυλοκυτταρίνη. Συνθετικά πολυμερή είναι εκείνα τα οποία συντίθενται στο εργαστήριο όπως είναι το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο.

2.1.2 Θερμική συμπεριφορά

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή όπως οι πολυολεφίνες, οι πολυεστέρες και οι πολυαιθέρες, παραμορφώνονται υπό την επίδραση θερμότητας δίχως σημαντική αλλαγή στις ιδιότητες τους υπό ένα συγκεκριμένο εύρος

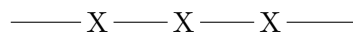
συνθηκών. Τα θερμοσκληρυνόμενα από την άλλη, υπόκεινται σε χημικές μεταβολές υπό την επίδραση θερμικής ενέργειας με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε άμορφη μάζα. Τέτοιες ενώσεις είναι οι φαινολικές, οι ρητίνες ή οι εποξειδικές ρητίνες.

2.1.3 Τρόπος σχηματισμού

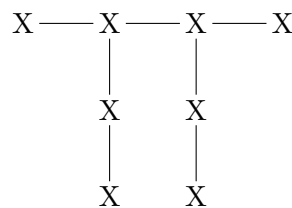
Με βάση τον τύπο σχηματισμού τους τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν στα πολυμερή πρόσθεσης και συμπύκνωσης. Τα πολυμερή πρόσθεσης σχηματίζονται κυρίως από ολεφινικά δυολεφινικά και βινυλικά πολυμερή. Σχηματίζονται από την απλή πρόσθεση μονομερών μεταξύ τους μέσω μίας ταχείας αλυσιδωτής αντίδρασης. Η διεργασία αυτή ονομάζεται προθετικός πολυμερισμός. Παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο και το πολυστυρένιο. Τα πολυμερή συμπύκνωσης σχηματίζονται από διαμοριακές αντιδράσεις διλειτουργικών ή πολylειτουργικών μονομερών τα οποία διαθέτουν λειτουργικές ομάδες όπως είναι τα $-OH$, $-COOH$, $-NCO$ και άλλα.

2.1.4 Δομή

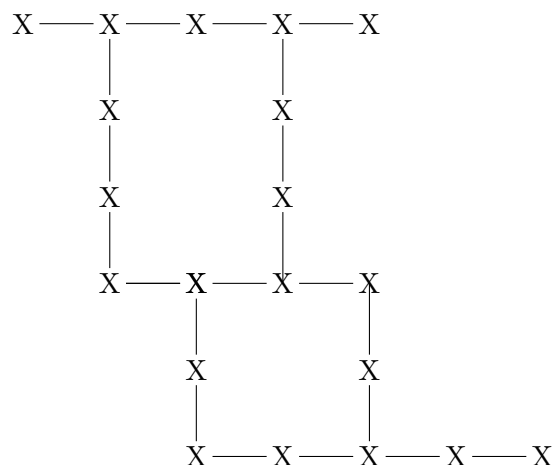
Με βάση την δομή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Τα γραμμικά (linear) πολυμερή αποτελούνται από μονομερή τα οποία ενώνονται στη σειρά. Τα διακλαδισμένα (branched) πολυμερή αποτελούνται από ορισμένα μονομερή τα οποία ενώνονται κάθετα προς την κύρια αλυσίδα. Τέλος έχουμε τα διασυνδεδεμένα (crosslinked) πολυμερή, τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες οι οποίες ενώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν δίκτυα αλυσίδων.



Αντίδραση 2.1.1: Γραμμικό πολυμερές



Αντίδραση 2.1.2: Διακλαδισμένο πολυμερές



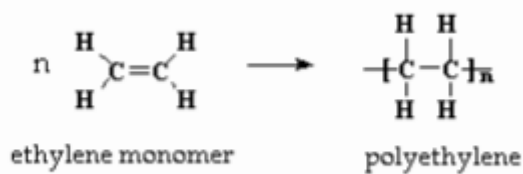
Αντίδραση 2.1.3: Διασυνδεδεμένο πολυμερές

2.2 Πολυαιθυλένιο (PE)

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι ένα πολυμερές, παράγωγο του πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου (αιθένιο). Το πολυαιθυλένιο ταξινομείται, με βάση κυρίως την πυκνότητα του και τις διακλαδώσεις

του στις εξής κατηγορίες:

- Χαμηλής πυκνότητας (LDPE)
- Μεσαίας πυκνότητας (MDPE)
- Υψηλής πυκνότητας (HDPE)
- Πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE)
- Γραμμικό χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)
- Διασυνδεδεμένο (cross-linked) (PEX)
- Διασυνδεδεμένο υψηλής πυκνότητας (HDXLPE)
- Υψηλού μοριακού βάρους (HMWPE)
- Πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE)



Σχήμα 2.1: Πολυμερισμός αιθυλενίου

2.2.1 Χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Χαρακτηρίζεται από πυκνότητα $0.910 - 0.940\text{g/cm}^3$ και σχηματίζεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών σε πίεση $140 - 250\text{MN/m}^2$ και σε θερμοκρασία 270°C . Διακρίνεται από μεγάλο βαθμό διακλαδώσεων, με κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται μεταξύ $50 - 65\%$. Ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων και οι μεγάλες αλυσίδες προσδίδουν στο LDPE μοναδικές και εξαιρετικές ιδιότητες.

2.2.2 Μεσαίας πυκνότητας (MDPE)

2.2.3 Υψηλής πυκνότητας (HDPE)

Χαρακτηρίζεται από πυκνότητα που κυμαίνεται μεταξύ $0.926 - 0.940\text{g/cm}^3$ και παράγεται σε πίεση $0.3 - 0.5\text{MN/m}^2$ και θερμοκρασία $60 - 80^\circ\text{C}$ υπό την παρουσία καταλυτών χρωμίου, πυριτίου ή καταλυτών Ziegler-Natta. Παρουσιάζει μικρό βαθμό διακλαδώσεων, ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις και αντοχή διάτμησης, με κρυσταλλικότητα μεταξύ $75 - 85\%$. Η απουσία διακλαδώσεων επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή καταλύτη, υπό τις κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης.

2.2.4 Γραμμικό χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)

Χαρακτηρίζεται από εύρος πυκνότητας μεταξύ $0.915 - 0.925\text{g/cm}^3$, είναι γραμμικό πολυμερές με μικρές διακλαδώσεις, το οποίο σχηματίζεται κατά τον συμπολυμερισμό του μονομερούς αιθυλενίου με μεγαλύτερους μεγέθους αλυσίδες ολεφινών. Παρουσιάζει υψηλότερη διατμητική αντοχή, και μεγαλύτερη αντίσταση σε χρούση από το LDPE.

2.2.5 Πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE)

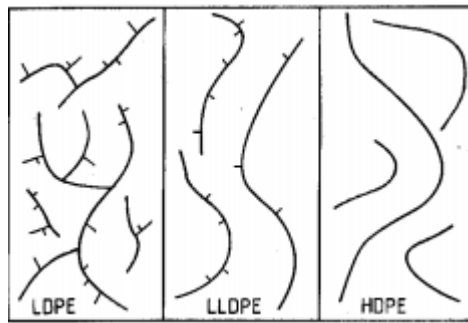
Διακρίνεται από πυκνότητα $0.880 - 0.915 \text{g/cm}^3$. Είναι γραμμικό πολυμερές με μεγάλο αριθμό μικρών διακλαδώσεων. Σχηματίζεται κατά τον συμπολυμερισμό του μονομερούς αιθυλενίου μαζί με μικρές αλυσίδες α-ολεφινών, όπως το 1-βουτένιο, 1-εξένιο και το 1-οκτένιο, υπό την παρουσία καταλύτη μεταλλοκενίου.

2.2.6 Διασυνδεδεμένο (cross-linked) (PEX)

Πολυαιθυλένιο μεσαίας έως υψηλής πυκνότητας, στο οποίο οι δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων δημιουργούν ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων αλυσίδων προσδίδοντας στο υλικό αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και εξαιρετική αντοχή σε χημικές μεταβολές.

2.2.7 Πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE)

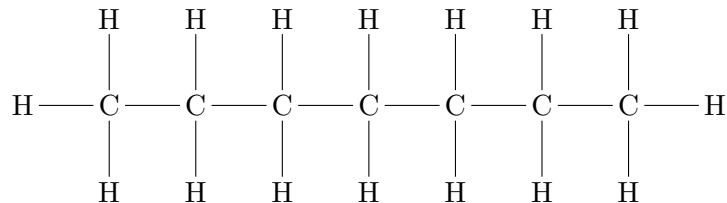
Γνωστό και ως πολυαιθυλένιο υψηλής απόδοσης, το υλικό έχει εξαιρετικά μεγάλες αλυσίδες με μοριακό βάρος που κυμαίνεται μεταξύ $2 - 6 \times 10^6$. Το υψηλό μοριακό βάρος είναι αποτέλεσμα της εξαιρετικής 'τοποθέτησης' των αλυσίδων σε κρυσταλλική δομή, ο βαθμός κρυσταλλοποίησης του οποίου ανέρχεται σε 85%. Συνήθως σχηματίζεται υπό την παρουσία καταλυτών Ziegler ή μεταλλοκενών καταλυτών. Ως αποτέλεσμα της εξαιρετικής του σκληρότητας και χημικής αντίστασης χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών.



Σχήμα 2.2: Δομή πολυαιθυλενίου. Από αριστερά: LDPE, LLDPE, HDPE)

Η παραγωγή πολυαιθυλενίου μπορεί να γίνει μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, ανιοντικού πολυμερισμού, κατιοντικού πολυμερισμού ή συνεργατικού ιοντικού πολυμερισμού. Κάθε μία από αυτές τις μεθόδους πολυμερισμού οδηγεί στην παραγωγή διαφορετικού τύπου πολυαιθυλενίου.

Η μοριακή μάζα του πολυαιθυλενίου εξαρτάται από την μέθοδο και τις συνθήκες παραγωγής και ποικίλει από μερικές χιλιάδες έως αρκετά εκατομμύρια. Πολλά διαφορετικά συμπολυμερή μπορούν να σχηματιστούν με βάση το πολυαιθυλένιο κατά την τροποποίηση του με άλλες πολυολεφίνες. Το πολυαιθυλένιο μπορεί να συμπολυμεριστεί με ένα μεγάλο εύρος μονομερών κατά την ιοντική σύνθεση. Το πολυαιθυλένιο είναι το απλούστερο δομικά εμπορικό πολυμερές. Αποτελείται από μία μεγάλη αλυσίδα ατόμων άνθρακα, κάθε ένα από τα οποία ενώνεται με δύο άτομα υδρογόνου.



Αντίδραση 2.2.1: Πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο είναι θερμοπλαστικό πολυμερές με τα μακρομόρια του να διατάσσονται κυρίως γραμμικά. Ο δεσμός C-H σχηματίζεται υπό γωνία περίπου 110 μοιρών, καθώς κάθε άτομο του είναι τετραεδρικό. Επίσης παρουσιάζει σχετικό μικρό βαθμό διακλαδώσεων. Ο μικρός βαθμός διακλαδώσεων

σχετίζεται με την μεγάλη πυκνότητα και τον μεγάλο βαθμό κρυσταλλοποίησης. Το πολυαιθυλένιο είναι κρυσταλλικό πολυμερές :σε θερμοκρασία 20 C ο βαθμός κρυσταλλοποίησης ποικίλει από 50-90% ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής.Ο βαθμός κρυσταλλοποίησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε θερμοκρασία τήξης το πολυαιθυλένιο γίνεται άμορφο.

Κεφάλαιο 3

Αποικοδόμηση Πολυμερών

Αποικοδόμηση πολυμερών χαρακτηρίζεται μία ομάδα διεργασιών οι οποίες αποδομούν το πολυμερές, μεταβάλλουν τις ιδιότητες του ή καταστρέφουν την εξωτερική του εμφάνιση. Συμβατικά, ο όρος 'αποικοδόμηση' υποδηλώνει μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Η αποικοδόμηση πολυμερών προκαλείται από την έκθεση σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως παραδείγματος χάριν ακτινοβολία UV, θερμότητα, όζον, οξυγόνο, με αποτέλεσμα την θλίψη, ρωγμή και τον αποχρωματισμό. Η αποικοδόμηση δύναται να συμβεί σε οποιαδήποτε φάση της ζωής ενός πολυμερούς όπως κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή της χρήσης του.

3.1 Διεργασίες αποικοδόμησης

3.1.1 Θερμική αποικοδόμηση

Όλα τα πλαστικά μπορούν να αποικοδομηθούν χημικά υπό την επίδραση θερμότητας. Η πλειοψηφία των πλαστικών δέχεται την επίδραση θερμότητας τόσο κατά την σύνθεση όσο και κατά την διάρκεια λειτουργίας τους. Η επίδραση της θερμότητας για μεγάλα χρονικά διαστήματα οδηγεί στην αλλοίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του υλικού καθώς και στην επιφανειακή μορφολογία του.

3.1.2 Υδρολυτική αποικοδόμηση

Πολυμερή όπως οι πολυαμίδες και οι πολυακετάλες μπορούν να αποικοδομηθούν εξαιτίας της υδρόλυσης σε όξινες συνθήκες στο περιβάλλον. Η υδρολυτική αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα όταν οι υδρολύομενες ομάδες του πολυμερούς εκτίθενται στην υγρασία. Αν η υδρόλυση επιτευχθεί ενζυματικά τότε η διεργασία θεωρείται βιοαποικοδομητική.

3.1.3 Αποικοδόμηση εξαιτίας ακτινοβολίας

Οι ακτίνες X, οι ακτίνες Γ, ακτίνες Α και οι ακτίνες Β είναι οι πιο γνωστές ακτινοβολίες υψηλής ενέργειας. Οι ακτίνες Γ, όπως και η υπεριώδης ακτινοβολία ανήκουν στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, παρόλο αυτά η υψηλότερη ενέργεια των ακτίνων Γ τις καθιστά περισσότερο δραστικές όσον αφορά την αποικοδόμηση πολυμερών.

3.1.4 Θρυμματισμός (Weathering)

Η γήρανση φυσικών ή τεχνητών πολυμερών υλικών είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην αποδόμηση των πολυμερών είναι η ηλιακή ακτινοβολία σε συνδυασμό με τις επιδράσεις της υγρασίας, της θερμοκρασίας και του οξυγόνου.

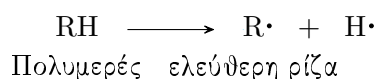
3.1.5 Φυσικοί Παράγοντες

Οι φυσικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα υλικό εκτεθειμένο στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων κατά τις οποίες πραγματοποιείται σπάσιμο χημικών δεσμών ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας είτε μέσω άμεσων είτε έμμεσων διεργασιών. Η αποικοδόμηση των περισσότερων υλικών τα οποία εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες προκαλείται κυρίως εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας

(UV) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι ακτινοβολίες με τα μικρότερα μήκη κύματος έχουν συνήθως την μεγαλύτερη επίδραση. Η θερμοκρασία στην οποία εκτίθενται τα πολυμερή επηρεάζει σημαντικά την επίδραση της ακτινοβολίας, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται επιτάχυνση των δευτερογενών αντιδράσεων με τον ρυθμό αντίδρασης τους να διπλασιάζεται για κάθε αύξηση θερμοκρασίας κατά 10 C. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα μόρια αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα. Ως εκ τούτου ο ρυθμός διάχυσης οξυγόνου αυξάνεται με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού σχηματισμού περοξειδίων κατά τις πρωτογενείς φωτο-οξειδωτικές διεργασίες. Υπό την επίδραση του φωτός η επιφανειακή θερμοκρασία ενός υλικού θεωρείται μεγαλύτερη της θερμοκρασίας αέρα. Η ηλιακή απορροφητικότητα σχετίζεται με το χρώμα η οποία ποικίλει από 20% για λευκά υλικά έως 90% για μύρα. Επομένως υλικά διαφορετικού χρώματος θα αποκτήσουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Επίσης, καθώς η θερμική αγωγιμότητα και η θερμοχωρητικότητα των πολυμερών είναι γενικά μικρή, αναμένεται να αναπτυχθούν υψηλότερες θερμοκρασίες στην επιφάνεια σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό. Επομένως, τόσο η θερμοκρασία αέρα όσο και η επιφανειακή θερμοκρασία του υλικού παίζουν ρόλο. Το νερό με τη μορφή στην οποία βρίσκεται ανάλογα με την θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνδυασμο με την ηλιακή ακτινοβολία συνεισφέρει σημαντικά στην γήρανση (θρυμματισμό) των υλικών. Αυτό οφείλεται στις μηχανικές τάσεις που ασκούνται στο υλικό όταν απορροφάται η εκροφάται υγρασία και στην συμμετοχή του νερού στις χημικές αντιδράσεις. Οι τάσεις που ασκούνται μπορούν να οδηγήσουν σε δομικές μεταβολές το υλικό ή ακόμα και να επιταχύνουν την αποικοδόμηση. Η επίδραση του οξυγόνου σε συνεργασία με την ηλιακή ακτινοβολία ή αλλιώς η φωτο-οξείδωση προωθεί την αποικοδόμηση. Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται στα μόρια ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας σχηματίζουν περοξειδία καθώς αντιδρούν με το οξυγόνο. Η επίδραση της ακτινοβολίας μεγάλωνει με τον σχηματισμό υδροπεροξειδίων τα οποία απορροφούν επιπλέον ακτινοβολία με την σειρά τους.

3.2 Μηχανισμοί οξείδωσης πολυαιθυλενίου (LDPE)

Η έκθεση του LDPE στο εξωτερικό περιβάλλον οδηγεί στην βίαιη μεταβολή των ιδιοτήτων του. Η κύρια αιτία της αποικοδόμησης του υλικού είναι η φωτοχημική μεταβολή της μοριακής του δομής. Η απορρόφηση της UV ακτινοβολίας από τα μακρομόρια συντελείται μέσω της απομάκρυνσης ενός ατόμου υδρογόνου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελεύθερων μακρο-ριζών (macro-radicals). Η αλληλεπίδραση μεταξύ της UV ακτινοβολίας, του οξυγόνου και των ελεύθερων ριζών οδηγεί στον σχηματισμό μακρο-περοξυλίων (macro-peroxylys). Στην συνέχεια τα μακρο-περοξυλία μπορούν να αποσπαστούν ένα υδρογόνο από διπλανές αλειφατικές αλυσίδες προκειμένου να σχηματίσουν μία νέα ελεύθερη μακρο-ρίζα και ένα υδρο-περοξειδίο (hydro-peroxide).



Αντίδραση 3.2.1: Αρχική αντίδραση σχηματισμού μακρο-ριζών (macro-radicals)



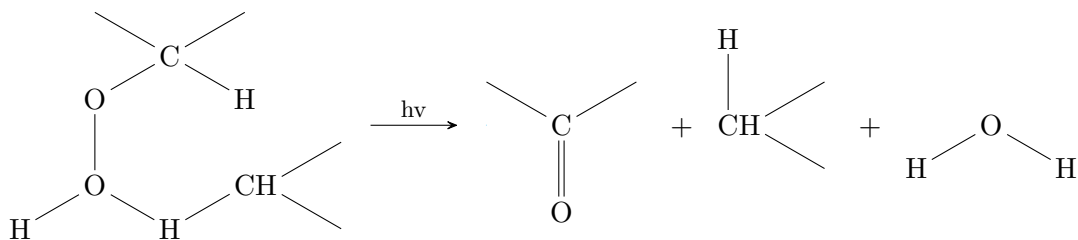
Αντίδραση 3.2.2: Σχηματισμός μακρο-περοξυλίων από τις ελεύθερες μακρο-ρίζες.



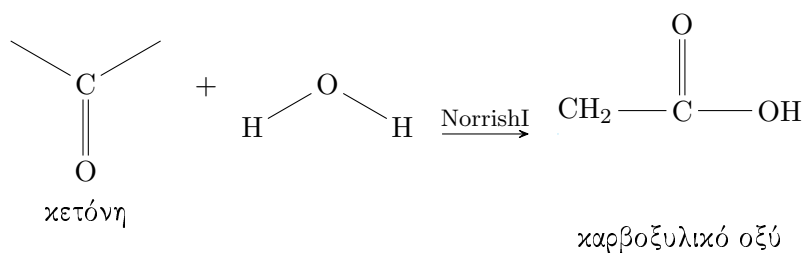
Αντίδραση 3.2.3: Σχηματισμός υδρο-περοξειδίων από μακρο-περοξυλία.

Οι πολύπλοκες αντιδράσεις της φωτο-οξείδωσης οδηγούν στον σχηματισμό διαφορετικών τελικών προι-

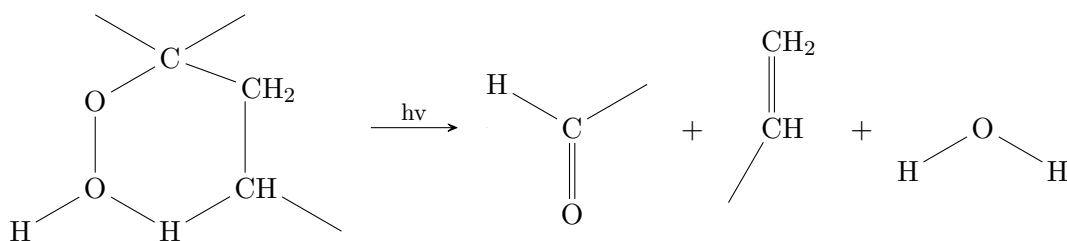
όντων ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθεται το υλικό. Παρόλο αυτά μπορούμε να περιγράψουμε τους κύριους μηχανισμούς που συνοδεύουν τον αρχικό σχηματισμό των μακρο-αλκυλικών ριζών. Γνωρίζουμε ότι τα υδρο-περοξειδία παίζουν καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Γενικά οι αλδεύδες και οι κετόνες παράγονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα της οξειδωσης κυρίως μέσω δύο διαφορετικών μεταβολικών μονοπατιών τα οποία βασίζονται στην αποσύνθεση των υδροπεροξειδίων. Επίσης έχει περιγραφεί ότι οι αλδεύδες και οι κετόνες μπορούν να σχηματισθούν από την αποσύνθεση μίας αλκοξυλικής ομάδας (alkoxy group). Και τα δύο προϊόντα θα δημιουργήσουν τελικά καρβοξυλικό οξύ (carboxylic acid). Για τις κετόνες αυτό θα δημιουργηθεί μέσω του μονοπατιού τύπου Norrish I, ενώ για τις αλδεύδες απαιτείται η αντίδραση με μία μακρο-ρίζα για τον σχηματισμό οξέος. Επίσης η αντίδραση δύο υδρο-περοξειδίων ενδέχεται να οδηγήσει στην παραγωγή εστέρων, οι οποίοι μπορεί να δημιουργηθούν και ως αποτέλεσμα της αντίδρασης ενός περοξειδίου με μία κετόνη.



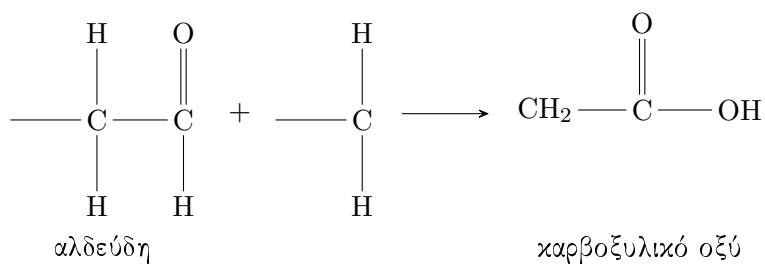
Αντίδραση 3.2.4: Σχηματισμός κετόνης από ύδρο-περοξειδίο.



Αντίδραση 3.2.5: Σχηματισμός καρβοξυλικού οξέος από κετόνη (Norrish type I) .



Αντίδραση 3.2.6: Σχηματισμός αλδεύδης από υδροπεροξειδία.



Αντίδραση 3.2.7: Σχηματισμός καρβοξυλικού οξέος από αλδεύδη

3.3 Βιοαποικοδόμηση πολυμερών

Η βιοαποικοδόμηση ενός πολυμερούς υλικού είναι η χημική αποικοδόμηση του σε μεταβολικά προϊόντα εξαιτίας της ενζυματικής δράσης μικροοργανισμών όπως τα βακτήρια, οι μύκητες και τα άλγη. Αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησης είναι η μεταβολή της δομής του πολυμερούς και των ιδιοτήτων του ως αποτέλεσμα της μείωσης του μοριακού του βάρους.

3.3.1 Μικροοργανισμοί

Οι μικροοργανισμοί είναι εξαιρετικά προσαρμοστικοί στο περιβάλλον. Έχουν την ικανότητα να εκρίνουν ενδοένζυμα και εξωένζυμα τα οποία επιτίθενται στο υπόστρωμα σπάζοντας τις μοριακές αλυσίδες σε τμήματα. Τα ένζυμα αυτά είναι πρωτείνες πολύπλοκης χημικής δομής, υψηλού μοριακού βάρους οι οποίες περιέχουν υδροφυλικές ομάδες (COOH, OH) και οποίες μπορούν να επιτεθούν και να καταστρέψουν σχεδόν οποιαδήποτε ένωση. Πολλοί παράγοντες όπως η παρουσία νερού, η παρουσία οξυγόνου, η θερμοκρασία, το pH, η πηγή άνθρακα και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό επηρεάζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Διαφορές μεταξύ βακτηρίων και μυκήτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.1: Διαφορές βακτηρίων και μυκήτων

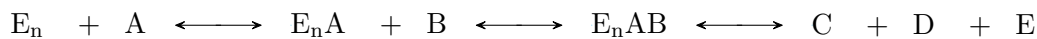
Μύκητες(Fungi)	Βακτήρια(Bacteria)
Πολλυκυτταρικοί(εκτός ζύμης)	Μονοκυτταρικοί
Ετερότροφοι	Ετερότροφοι ή αυτότροφοι
Αερόβιοι	Αερόβιοι ή αναερόβιοι
Ευκαρυωτικοί	Πρωκαρυωτικοί
Προτιμούν όξινο περιβάλλον	Προτιμούν ουδέτερο έως ελαφρώς αλκαλικό

Πίνακας 3.2: Συνθήκες στις οποίες παρατηρείται μικροβιακή ζωή

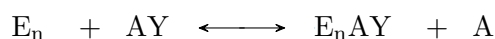
Παράμετρος	Συνθήκες
pH	0-13
Θερμοκρασία	-5°C έως 116°C
Πίεση	έως 1000 bar
Οξειδοαναγωγικό δυναμικό	-500 mV έως 850 mV
Συγκέντρωση θρεπτικών	από 10 mg/L στο καθαρό νερό
Αλμυρότητα	Εξαιρετικά καθαρό έως κορεσμένο νερό

3.3.2 Ένζυμα

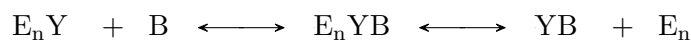
Πολλά διαφορετικά είδη ενζύμων υπάρχουν σε ένα βιολογικό σύστημα κάθε ένα από τα οποία επιτελεί μία συγκεκριμένη λειτουργία. Η ευαισθησία των πολυμερών στους μικροοργανισμούς εξαρτάται κυρίως από την διαθεσιμότητα και την ειδικότητα των ενζύμων, την δομή του ίδιου του πολυμερούς και την παρουσία, αν αυτή απαιτείται συνεργατικών ενζύμων. Η κύρια αντίδραση στην ενζυματική αποικοδόμηση των πολυμερών είναι η διαμοριακή αντίδραση μεταξύ του πολυμερούς και ενός μικρού μοριακού βάρους αντιδραστήριου την οποία το ένζυμο καταλύει. Αυτού του είδους οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω αντιδράσεων απλής ή διπλής αντικατάστασης. Στην αντίδραση απλής αντικατάστασης τα δύο υποστρώματα A,B προσδένονται στο ελεύθερο ένζυμο E_n , μέσω διαδοχικών αντιστρεπτών αντιδράσεων, Έπειτα το τελικό σύμπλοκο $E_n AB$ διαχωρίζεται στα προϊόντα C, D και στο ελεύθερο ένζυμο E_n . Στις αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης μόνο ένα υπόστρωμα προσδένεται στο ένζυμο κάθε φορά. Το σύμπλοκο του πρώτου υποστρώματος $E_n A\psi$ μετατρέπεται στην συνέχεια σε ένα νέο σύμπλοκο $E_n Y$ μεταξύ του ενζύμου και του κλάσματος Y του AY. Αυτό το ενδιάμεσο σύμπλοκο συνδυάζεται με το δεύτερο υπόστρωμα B μεταφέροντας το κλάσμα Y στο υπόστρωμα B.



Αντίδραση 3.3.1: Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης



Αντίδραση 3.3.2: Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης(α)



Αντίδραση 3.3.3: Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης(β)

3.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση πολυμερών

Εξαιτίας της οργανικής τους φύσης όλα τα πολυμερή βιοαποικοδομούνται λιγότερο ή περισσότερο. Η πολυπλοκότητα, η δομή και η σύνθεση τους είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την βιοαποικοδόμηση τους. Η βιοαποικοδόμηση πολυμερών είναι μία ετερογενής διεργασία. Τα πολυμερή δεν αποτελούνται αποκλειστικά από ένα ομογενές χημικό συστατικό αλλά από διαφορετικά πολυμερή (blends) ή προσθετικά μικρού μοριακού βάρους που χρησιμοποιούνται σαν θρεπτικά συστατικά για τα μικρόβια που αναπτύσσονται στην επιφάνεια τους. Επιπλέον, σε ένα πολυμερές είναι πιθανό να βρίσκονται διαφορετικά δομικά συστατικά (copolymers) ή ακόμα και διακλαδώσεις αλυσίδων ή ολόκληρα δίκτυα αλυσίδων (cross-linked polymers). Οι διαφορετικές αυτές δομές ενός πολυμερούς μπορεί να έχουν καθοριστική επίδραση στην πρόσβαση ενός ενζύμου στο υλικό. Τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τον βαθμό βιοαποικοδόμησης ενός πολυμερούς είναι τα εξής:

- Δομή και μορφολογία πολυμερούς
- Μοριακό βάρος
- Υδροφιλικά και υδροφοβικά χαρακτηριστικά
- Χημικά προσθετικά
- Μέθοδος πολυμερισμού
- Περιβαλλοντικές συνθήκες

Οι παρακάτω προτάσεις διατυπώθηκαν για την συσχέτιση μεταξύ δομής πολυμερούς και βιοαποικοδομησιμότητας (Swift 1992 ; Kawai 1995).

1. Τα φυσικά πολυμερή είναι βιοαποικοδομήσιμα. Τα χημικά τροποποιημένα πολυμερή ενδέχεται να είναι βιοαποικοδομήσιμα ανάλογα με την έκταση της τροποποίησης και της τροποποιημένης ομάδας του πολυμερούς.
2. Τα συνθετικά προσθετικά πολυμερή με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του 1000 δεν αποικοδομούνται με εξαίρεση την πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol).
3. Τα συνθετικά προσθετικά πολυμερή τα οποία περιέχουν πολυακετάλες (polyacetals) και πολυεστέρες (polyesters) ενδέχεται να βιοαποικοδομηθούν.
4. Συνθετικά συμπυκνώμενα (condensating) πολυμερή βιοαποικοδομούνται λιγότερο ή περισσότερο ανάλογα με τους παρακάτω παράγοντες:
 - Ζεύγη αλυσίδας (chain coupling) (ester > ether > amide > urethane)
 - Μοριακό βάρος (χαμηλά μοριακά βάρη αποικοδομούνται γρηγορότερα)

- Μορφολογία
- Σκληρότητα
- Υδροφιλικότητα / Υδροφοβικότητα
- Υδατοδιαλυτότητα(δεν εξασφαλίζει την βιοαποικοδομησιμότητα)

3.3.4 Βιοαποικοδόμηση πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο (PE) αποτελείται από επαναλαμβανόμενα μόρια ($-CH_2-CH_2-$), δηλαδή από εξαιρετικά ισχυρούς δεσμούς C-C, C-H και γενικά υψηλό μοριακό βάρος, καθιστώντας το ανθεκτικό έναντι των βιοτικών διεργασιών αποικοδόμησης. Παρόλο αυτά αρκετές έρευνες έχουν καταδείξει ότι το πολυαιθυλένιο μπορεί να αποικοδομηθεί βιολογικά, με την διεργασία βέβαια να είναι γενικά αργή. Οι Watanabe και Kawai απομόνωσαν μικροοργανισμούς (βακτήρια και μύκητες) από το έδαφος προκειμένου να τους καλλιεργήσουν σε δείγμα PE και να μετρήσουν την μεταβολή του μοριακού τους βάρους. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν εμπορικά διαθέσιμο δείγμα PE σαν πηγή άνθρακα για καλλιεργήσιμα βακτήρια και μύκητες. Μετά την ανάπτυξη της καλλιέργειας το υλικό επανασυλλέχθηκε μέσω φίλτρου διαμέτρου πόρων 10 μm . Η κατανομή μοριακού βάρους πριν και μετά την καλλιέργεια αναλύθηκε μέσω υψηλής θερμοκρασίας GPC (Gel Permeation Chromatography). Τα GPC προφίλ έδειξαν ότι μόρια πολυαιθυλενίου μοριακού βάρους περίπου 3000 και κάτω καταναλώθηκαν απευθείας από τους μικροοργανισμούς. Τα πειραματικά αποτελέσματα είχαν ένα κοινό σημείο αναφοράς, την απευθείας κατανάλωση μορίων μικρού μοριακού βάρους από κύτταρα. Επίσης δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές μεταξύ των κατανομών μοριακού βάρους του υλικού PE μεταξύ καλλιεργειών μυκήτων και βακτηρίων. Επομένως μπορεί να εξαχθεί το πρώτο συμπέρασμα όσον αφορά την μικροβιακή αποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου. Όσο μικρότερα είναι τα μόρια PE τόσο γρηγορότερα καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς. Η κατανάλωση των μικρών μορίων είναι ένα κοινό στοιχείο μεταξύ βακτηρίων και μυκήτων, με τον ρυθμό κατά τον οποίο γίνεται να εξαρτάται από το είδος του μικροοργανισμού. Επίσης για την συνολική βιοαποικοδομητική διεργασία πρέπει να ληφθεί υπόψη άλλος ένας παράγοντας, η β -οξειδωση.

Γνωρίζουμε ότι τα n τόσο γρηγορότερα καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς. Η κατανάλωση αλκάνια (n -alkane) τόσο γρηγορότερα καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς. Η κατανάλωση μεταβολίζονται με ένα εκ των τριών παρακάτω μεταβολικών μονοπατιών:



Αντίδραση 3.3.4: Τερματική οξείδωση (Terminal oxidation)



Αντίδραση 3.3.5: Διτερματική οξείδωση (Diterminal oxidation)



Αντίδραση 3.3.6: Υποτερματική οξείδωση (Subterminal oxidation)

Το πολυαιθυλένιο θεωρείται n -αλκάνιο και επομένως θα καρβοξυλιωθεί μέσω ενός εκ των παραπάνω μονοπατιών. Τα μόρια PE τα οποία μεταβολίζονται μέσω αυτών των αντιδράσεων γίνονται δομικά ανάλογα των λιπαρών οξέων (fatty acids) και επομένως υπόκεινται στην β -οξείδωση. Κατά την β -οξείδωση τα μόρια πολυαιθυλενίου χάνουν δύο άνθρακες στην χημική μορφή του οξικού οξέος (CH_3COOH), χάνουν δηλαδή μοριακό βάρος ίσο με 60, όσο δηλαδή το μοριακό βάρος του οξικού οξέος σε κάθε κύκλο της διεργασίας.

Κεφάλαιο 4

Ανάπτυξη μοντέλου

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η κατασκευή ενός υπολογιστικού μοντέλου που να περιγράφει ικανοποιητικά τις διεργασίες του θρυμματισμού και της βιοαποικοδόμησης του γραμμικού χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LLDPE) από μικροοργανισμούς στο φυσικό περιβάλλον. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μαθηματική δομή του μοντέλου καθώς και τμήματα του κώδικα του μοντέλου.

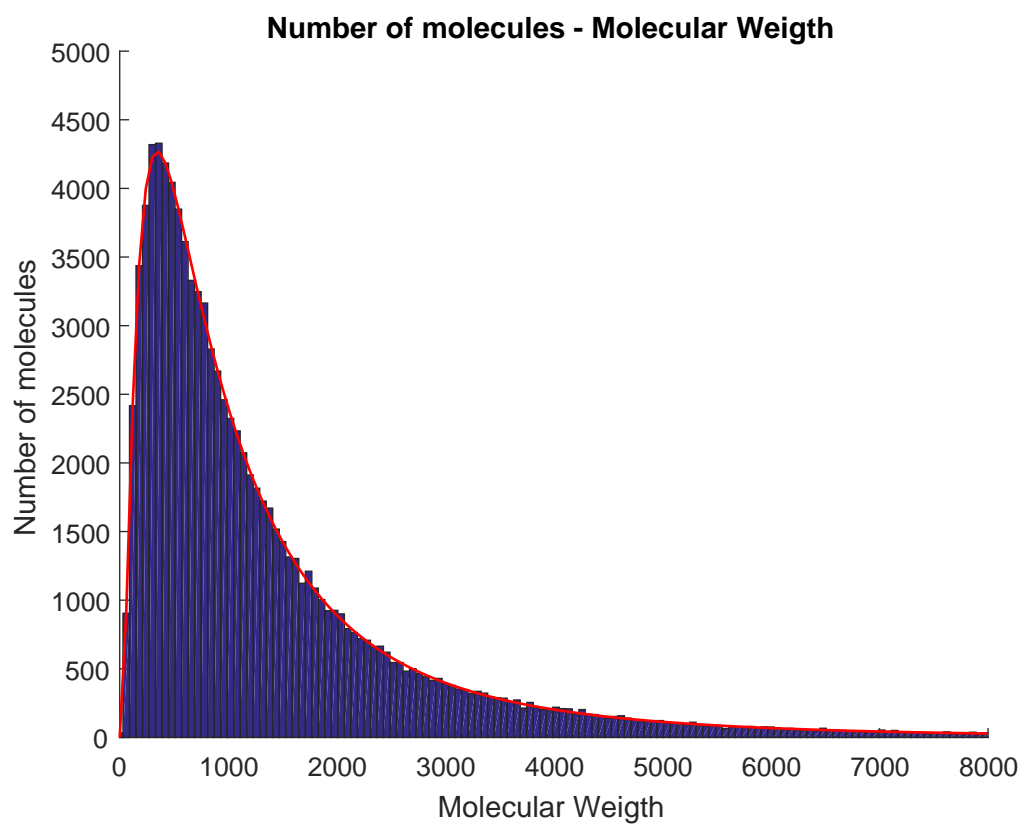
4.1 Κατανομή μοριακών βαρών

Η μοντελοποίηση των διεργασιών αποικοδόμησης του πολυαιθυλενίου προϋποθέτει την περιγραφή των μηχανισμών αυτών σε μοριακό επίπεδο. Για τον λόγο αυτό, η κατανομή των μοριακών βαρών (Molecular weight distribution) ανάγεται σε βασικό εργαλείο της μοντελοποίησης. Η κατανομές μοριακών βαρών περιλαμβάνουν όλη την απαραίτητη πληροφορία για ένα υλικό, δίνοντας μας την δυνατότητα να υπολογίζουμε την μείωση της μάζας όχι μόνο για ένα συγκεκριμένο δείγμα πολυαιθυλενίου, αλλά και για οποιοδήποτε υλικό που ακολουθεί την ίδια μοριακή κατανομή. Θεωρούμαι ότι η κατανομή μοριακών βαρών για το γραμμικό χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο είναι λογαριθμική (Watanabe, Kawai et.al., 2001).

$$y = f(x | \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.1)$$

όπου μ και σ είναι η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση αντίστοιχα.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω κατανομή και για συγκεκριμένες τιμές μ, σ μπορούμε να παραγάγουμε ένα διάγραμμα $A(k, 1)$ κάθε στοιχείο του οποίου αποτελεί ένα μόριο. Οι μεταβολές του πολυμερούς εξαιτίας των διεργασιών του θρυμματισμού και της βιοαποικοδόμησης αντικατοπτρίζονται στις μεταβολές των στοιχείων του πίνακα A και κατέπεκταση στην μοριακή κατανομή του υλικού. Μεταβάλλοντας τις τιμές των μ, σ, k λαμβάνουμε διαφορετικές μοριακές κατανομές.



Σχήμα 4.1: Δείγμα 100000 μορίων πολυαιθυλενίου

4.1.1 Κώδικας Matlab

```
1      % ESTIMATING INITIAL MOLECULAR WEIGTH DISTRIBUTION FOR
2      % POLYETHYLENE
3      clear
4      global n A_matrix x_values
5      % Number of data points
6      N = 100000;
7      % Specify bin locations for histogram and fit
8      BIN_WIDTH = 60;
9      BIN_MAX = 10000;
10     BIN_RANGE = 0:BIN_WIDTH:BIN_MAX;
11     x = lognrnd(6.83, 0.992,N,1);
12     save_x=x;
13     % Fit the data
14     parmhat1 = lognfit(x);
15     % Plot comparison of the histogram of the data, and the
16     % fit
17     figure
18     hold on
19     % Empirical distribution
20     hist(x,BIN_RANGE);
21     % Fitted distribution
22     xt = BIN_RANGE;
23     y_probability111 = BIN_WIDTH*lognpdf(xt,parmhat1(1),
24     parmhat1(2));
```

4.2 Μοντελοποίηση θρυμματισμού

Η γήρανση του πολυαιθυλενίου είναι αποτέλεσμα του σπασίματος των μορίων του εξαιτίας της φωτοοξειδωσης του. Γνωρίζουμε ότι η απορρόφηση ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο των αλυσίδων και τον σχηματισμό μίας σειράς προϊόντων μέσω συγκεκριμένων χημικών μονοπατιών. Για την μοντελοποίηση της διεργασίας το βασικό ερώτημα που καλούμαστε να απαντήσουμε αφορά την πιθανότητα ενός μορίου να σπάσει ανάλογα με το μοριακό του βάρους.

Για να απαντήσουμε στο παραπάνω ερώτημα προτείνουμε ότι η πιθανότητα ενός μορίου να σπάσει εξαρτάται από:

- την πιθανότητα $P(A)$ ενός μορίου να έχει μοριακό βάρος x
- την πιθανότητα $P(B)$ ενός μορίου μοριακού βάρους x να σπάσει

Η πιθανότητα $P(A)$ είναι γνωστή από την κατανομή μοριακών βαρών του υλικού. Για την πιθανότητα $P(B)$ θεωρούμαι:

$$P(B)_i = \lambda MW_i \quad (4.2)$$

$$\sum_{i=1}^n P(B)_i = 1 \quad (4.3)$$

όπου,

$P(B)_i$: η πιθανότητα ενός μορίου μοριακού βάρους MW_i να σπάσει.

και

$$\lambda = \frac{1}{\sum_{i=1}^n MW_i} \quad (4.4)$$

$$MW_i = iDM \quad (4.5)$$

όπου $DM = L = 60$ όσο και το μοριακό βάρος του οξικού οξέος.

Μας ενδιαφέρει η τομή των δύο πιθανοτήτων $P(A)$ και $P(B)$.

$$P(A \cap B) = P(A)P(B | A) \quad (4.6)$$

$$P(B \cap A) = P(B)P(A | B) \quad (4.7)$$

Είναι πρόφανες ότι η πιθανότητα ενός μορίου να έχει μοριακό βάρος x είναι ανεξάρτητη της πιθανότητας του μορίου αυτού να σπάσει:

$$P(A | B) = P(A) \quad (4.8)$$

$$P(A)P(B | A) = P(B)P(A | B) \Leftrightarrow \quad (4.9)$$

$$P(A)P(B | A) = P(B)P(A) \Leftrightarrow P(B | A) = P(B) \quad (4.10)$$

$$A \perp B \quad (4.11)$$

Έτσι από την σχέση:

$$P(A \cap B) = P(A)P(B) \quad (4.12)$$

μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το σπάσιμο ενός μορίου μοριακού βάρους x .

Για ένα NB τυχαίο αριθμό συνολικών σπασιμάτων στο υλικό μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό σπασιμάτων NB_i για κάθε μοριακό βάρος:

$$NB_i = \frac{P(A \cap B)_i}{\sum_1^{i=n} P(A \cap B)_i} NB \quad (4.13)$$

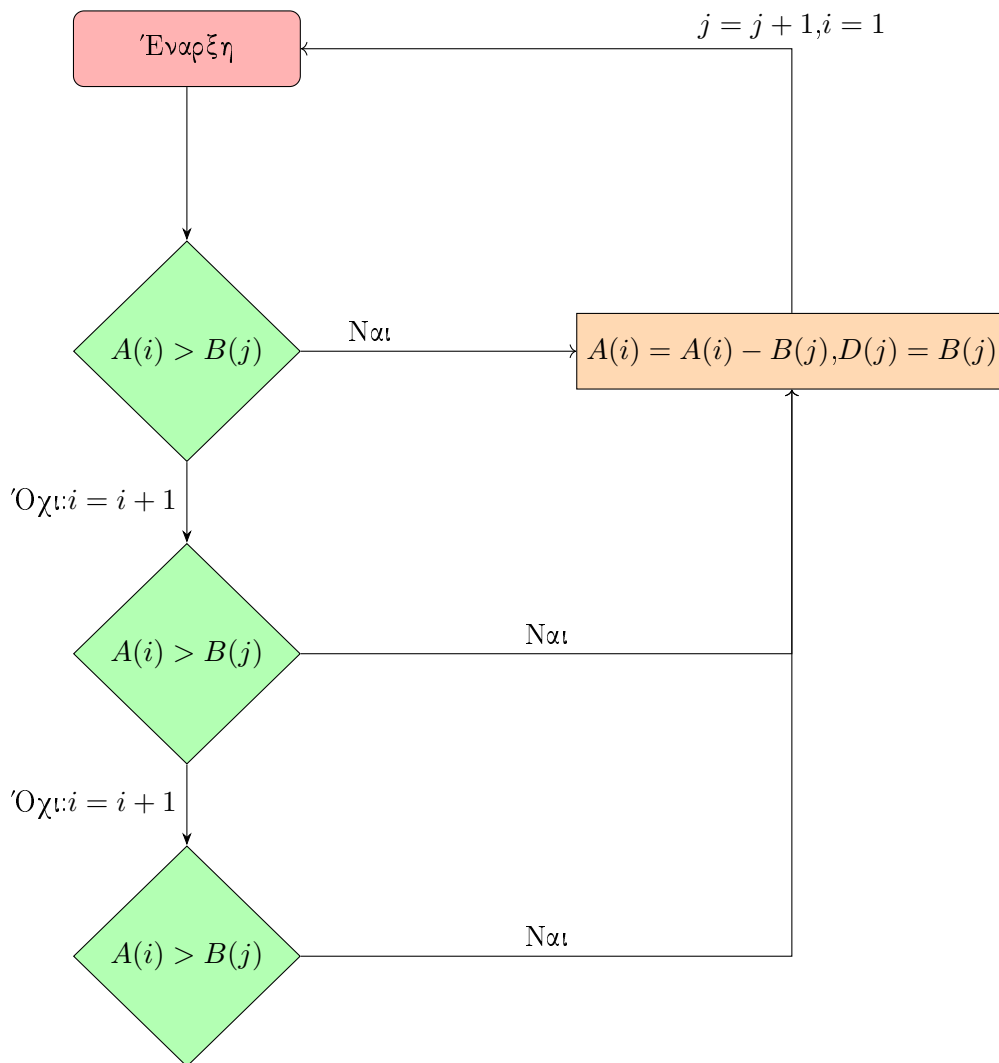
4.2.1 Κώδικας Matlab

```
1      %estimating number of molecular breaks per molecular
2      weigt
3      %from intersection of probabilities
4      %calculating p(B) probability
5      clear n
6      n=length(x_values);
7      k=1/sum(x_values);
8      %probability p(A)
9      pr_a=y_probability111;
10     %probability p(B)
11     for i=1:n
12         pr_b(i)=k*x_values(i);
13     end
14     %intersection p(A),p(B)
15     for j=1:n
16         inter_prob(j)=pr_a(j)*pr_b(j);
17     end
18
19     %considering a number of total breaks
20     clear i
21     N2=10000;
22     for i=1:n
23         inter_prob2(i)=inter_prob(i)/sum_check;
24         y_countn2(i) = N2 * inter_prob2(i);
25     end
26
27     % tranforming B matrix
28     clear i j n k
29     N_breaks2=round(y_countn2);
30     n=length(x_values);
31     maxel2=max(N_breaks2);
32     B_breaks2=zeros(maxel2,n);
33     for i=1:n
34         if N_breaks2(i) == 0
35             end
36         B_breaks2(1:N_breaks2(i),i)=x_values(i);
37     end
38     pw= numel(B_breaks2);
39     B2=B_breaks2';
40     B2(:)';
41     B2=nonzeros(B2(:)');
42     indices2 = find(abs(B2)>5000);
43     B2(indices2) = [];
44     B2_rand = B2(randperm(length(B2)));
```

4.2.2 Αλγόριθμος θρυμματισμού(Weathering Algorithm)

Έχοντας υπολογίσει την πιθανότητα ενός μορίου μοριακού βάρους x να σπάσει και τον αριθμό 'breaks' που αντιστοιχεί σε κάθε μοριακό βάρος για συγκεκριμένο συνολικό αριθμό 'breaks' μπορούμε να προχωρήσουμε στον αλγόριθμο που προσομοιώνει την διεργασία της φωτοξείδωσης του πολυαιθυλενίου. Ο αλγόριθμος

βασίζεται σε δύο δεδομένα εισόδου: τον αρχικό πίνακα A και τον πίνακα B. Ο πίνακας A αντιπροσωπεί το υλικό μας και οι μετατροπές του αντικατοπτρίζουν τις μεταβολές στο υλικό εξαιτίας της αποικοδόμησης. Ο πίνακας B μας παρέχει την πληροφορία ποιά μόρια πρόκειται να σπάσουν και σε ποιά σημεία. Παραδείγματος χάριν το στοιχείο $A(1) = 2500$ αντιστοιχεί στο μόριο με μοριακό βάρος 2500, ενώ το στοιχείο $B(1) = 1500$ υποδηλώνει ότι αν $A(1) > B(1)$ τότε το μόριο θα σπάσει σε δύο καινούρια μήκους $B(1)$ και $A(1) - B(1)$. Ο αλγόριθμος παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.



Ο αλγόριθμος ξεκινάει με $i, j = 1$ και τερματίζει όταν $j = \text{length}(B)$. Το νέο διάνυσμα A αποτελείται από τα στοιχεία του πίνακα A όπως αυτός διαμορφώθηκε μετά το πέρας του αλγορίθμου, μαζί με τα στοιχεία του πίνακα D ο οποίος ταυτίζεται με τον πίνακα B . Για κάθε μόριο που σπάει δημιουργούνται δύο καινούρια. Παρόλο αυτά το άθροισμα των μοριακών βαρών των δύο μορίων που δημιουργούνται δεν ισούται με το μοριακό βάρος του αρχικού μορίου. Όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.2 το σπάσιμο των μορίων ακολουθούν μία σειρά χημικών αντιδράσεων που οδηγούν στον σχηματισμό μίας σειράς τελικών προϊόντων. Συγκεκριμένα θεωρούμαι ότι η ελεύθερη ρίζα που δημιουργείται στο μόριο εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας οδηγεί ύστερα από τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων στην δημιουργία υδρο-περοξυλίων. Τα υδροπεροξύλια θα αντιδράσουν περαιτέρω και θα σχηματίσουν αλδεύδες και κετόνες. Οι κετόνες μέσω του μονοπατιού Norrish I θα οδηγήσουν στην παραγωγή καρβοξυλικού οξέος, όπως και οι αλδεύδες. Κάνουμε την παραδοχή ότι οι αντιδράσεις για τον σχηματισμό εστέρων είναι δευτερεύουσες και για αυτόν τον λόγο δεν τις λαμβάνουμε υπόψη. Θεωρούμαι ότι το μοριακό βάρος για το μόριο $A(i) = A(i) - B(j)$ που θα προκύψει αυξάνεται όσο αντιστοιχεί στον σχηματισμό μία καρβοξυλικής ομάδας. Το τελικό μόριο $D(j) = B(j)$ θα αυξήσει το μοριακό του βάρος μόνο κατά ένα υδρογόνο.

Από το διάνυσμα A που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία μπορεί να εξαχθεί η κατανομή μοριακών βαρών που αντιστοιχεί στο υλικό μετά τον θρυμματισμό του. Αυτή η μοριακή κατανομή αποτελεί και την αρχική συνθήκη για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την βιοαποικοδόμηση.

4.2.3 Κώδικας Matlab

```
1      %weathering algorithm
2      % A molecules matrix , B breaks matrix
3      while j <= N && v <= r1
4          if A1(j) >= Bweath1(v)
5              A1(j)=A1(j)-Bweath1(v)+32-1;
6              Dweath1(v)=Bweath1(v)+1;
7          else
8              k=j+1;
9              for w= k : N
10                 if A1(w) >= Bweath1(v)
11                     A1(w)=A1(w)-Bweath1(v)+32-1;
12                     Dweath1(v)=Bweath1(v)+1;
13                 break
14             else
15                 k=k+1;
16             end
17         end
18     end
19     v=v+1;
20     j == N
21     Bweath1(1:N,:) = [];
22     j=1;
23     else
24         j=j+1;
25     end
26 end
27 % after weathering A matrix
28 A_final1=[ A1 ; Dweath1' ];
29 A_final1=nonzeros(A_final1);
30 n1=length(A_final1);
```

4.3 Μοντελοποίηση βιοαποικοδόμησης

Όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.3.5 η μοντελοποίηση της βιοαποικοδόμησης του πολυαιθυλενίου στηρίζεται σε υποθέσεις :

- Την απώλεια μοριακού βάρους εξαιτίας τερματικών διαχωρισμών (terminal separations)
- Την γρήγορη κατανάλωση μορίων μικρού μοριακού βάρους

Βασίζομενοι σε αυτές τις δύο υποθέσεις μπορούμε να περιγράψουμε μαθηματικά την διεργασία της βιοαποικοδόμησης του πολυαιθυλενίου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\frac{dx}{dt} = -\rho(M)x - \beta(M)x + \beta(M+L)\frac{M}{M+L}y \quad (4.14)$$

Οι μεταβλητές t , M_w αντιπροσωπεύουν τον χρόνο και το μοριακό βάρος αντίστοιχα.

Το $x = w(t, M)$ αντιπροσωπεί το συνολικό βάρος των μορίων μοριακού βάρους M στην μονάδα του χρόνου.

Το L αντιπροσωπεί το βάρος που χάνεται εξαιτίας των τερματικών διαχωρισμών και ισούται με 60 όσο και το μοριακό βάρος του οξικού οξέος (CH_3COOH).

Το $y = w(t, M + L)$ αντιπροσωπεί το συνολικό βάρος των μορίων μοριακού βάρους $M+L$, στην μονάδα του χρόνου

Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να καταναλώσουν τα μόρια πολυαιθυλενίου που είναι αρκετά μεγάλα, επομένως υπάρχει ένα κατώφλι M_m τέτοιο ώστε $\rho(M)=0$ για $M \geq M_m$. Από την άλλη το $1/\beta(M)$ μπορεί να θεωρηθεί ως ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση ενός κύκλου β-οξειδωσης, λαμβάνοντας υπ'όψιν όλο το φάσμα των μοριακών βαρών για τον μέσο χρόνο ενός κύκλου. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι το $\beta(M)$ είναι σταθερό για $M < M_m$. Έτσι λαμβάνουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$\beta(M) = \beta(M_m) : M < M_m \quad (4.15)$$

$$\alpha(M) = \beta(M) : M > M_m \quad (4.16)$$

Για τον ρυθμό κατανάλωσης από τους μικροοργανισμούς προτείνουμε την παρακάτω σχέση:

$$\rho(M) = \frac{k_1}{10 + \exp(a_1 M - p_1)} \quad (4.17)$$

Για τον ρυθμό αντίδρασης β-οξειδωσης προτείνουμε αντίστοιχα:

$$\beta(M) = \frac{k_2}{10 + \exp(a_2 M - p_2)} \quad (4.18)$$

4.3.1 Κώδικας Matlab

```

1      R_matrix=zeros(n,n+1); %Constructing didiagonal matrix R
2      for i= 1 : n-1
3          j=i+1;
4
5          R_matrix(i,i)= -a_matrix(i)+b_matrix(i);
6          R_matrix(i,j)= b_matrix(j)*((x_values(i))/(x_values(i)
          +60));
7      end
8      % ODEsolver
9      tspan=linspace(0,10); %time interval
10     xinit=y_probability21; % initial conditions defined as
          the weathened(N2) PE
11     [t,x]=ode15s('weathbiofun',tspan,xinit); %A subprogram
          for the ODE is called

```

```

1      %Subprogram
2      function dxdt = weathbiofun( t , x)
3      global R_matrix n
4      n=167;
5      i=1;
6      for i=1:n-1

```

```
7 | dxdt(i)=R_matrix(i,i)*x(i)+R_matrix(i,i+1)*x(i+1);  
8 | end  
9 | dxdt(n)=-R_matrix(n,n)*x(n);  
10 | dxdt=dxdt';  
11 | end
```

Κεφάλαιο 5

Ανάλυση ευαισθησίας

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου ύστερα από ανάλυση ευαισθησίας των κυρίων παραμέτρων του. Μπορούμε να χωρίσουμε τις παραμέτρους του μοντέλου σε δύο κατηγορίες

- Παράμετροι που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση
- Παράμετροι που επηρεάζουν την αρχική μοριακή κατανομή του υλικού

Για κάθε μία από τις υπό εξέταση παραμέτρους θεωρείται μία ονομαστική τιμή. Με βάση τις ονομαστικές τιμές υπολογίζεται η συνολική μείωση της μάζας του υλικού η οποία αντιστοιχεί στην μείωση που επιτυγχάνεται σε χρονική διάρκεια 5 μηνών. Στη συνέχεια εξετάζουμε την ευαισθησία του μοντέλου σε κάθε παράμετρο δίνοντας τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών και συγκρίνοντας τη συνολική μείωση μάζας με την αντίστοιχη που προέκυψε χρησιμοποιώντας τις ονομαστικές τιμές των παραμέτρων. Επίσης γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με πειραματικά δεδομένα που έχουμε στη διάθεση για την βιοαποικοδόμηση φυσικά γηρασμένου γραμμικού χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου LLDPE, υπολογίζοντας το μέσο σφάλμα σε κάθε περίπτωση:

$$e = \frac{x_e - x_p}{x_p} \quad (5.1)$$

όπου

x_e : πειραματική τιμή

x_p : πρόβλεψη μοντέλου

$$\bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n} \quad (5.2)$$

5.1 Παράμετροι βιοαποικοδόμησης

Ως παραμέτρους βιοαποικοδόμησης θεωρούμε τις παραμέτρους που επηρεάζονται από την μικροβιακή δραστηριότητα. Η βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου επηρεάζεται από την απευθείας κατανάλωση μορίων από τους μικροοργανισμούς και από κάθε μεταβολικό κύκλο της β-οξειδωσης. Επομένως ως παραμέτρους βιοαποικοδόμησης λογίζουμε τις παραμέτρους που επηρεάζουν τον ρυθμό κατανάλωσης μορίων και τον ρυθμό της β-οξειδωσης.

5.1.1 Παράμετροι ρυθμού κατανάλωσης

Η εξίσωση του ρυθμού κατανάλωσης μορίων από τους μικροοργανισμούς δίνεται από την εξίσωση 4.16, όπου η παράμετρος p_1 αντιστοιχεί στη τιμή του μοριακού βάρους μέχρι και την οποία έχουμε τον μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης. Η παράμετρος a_1 αντιστοιχεί στην κλίση της εξίσωσης για μοριακά βάρη μεγαλύτερα της τιμής p_1 . Η παράμετρος k_1 καθορίζει τον μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης.

Η παράμετρος p_1

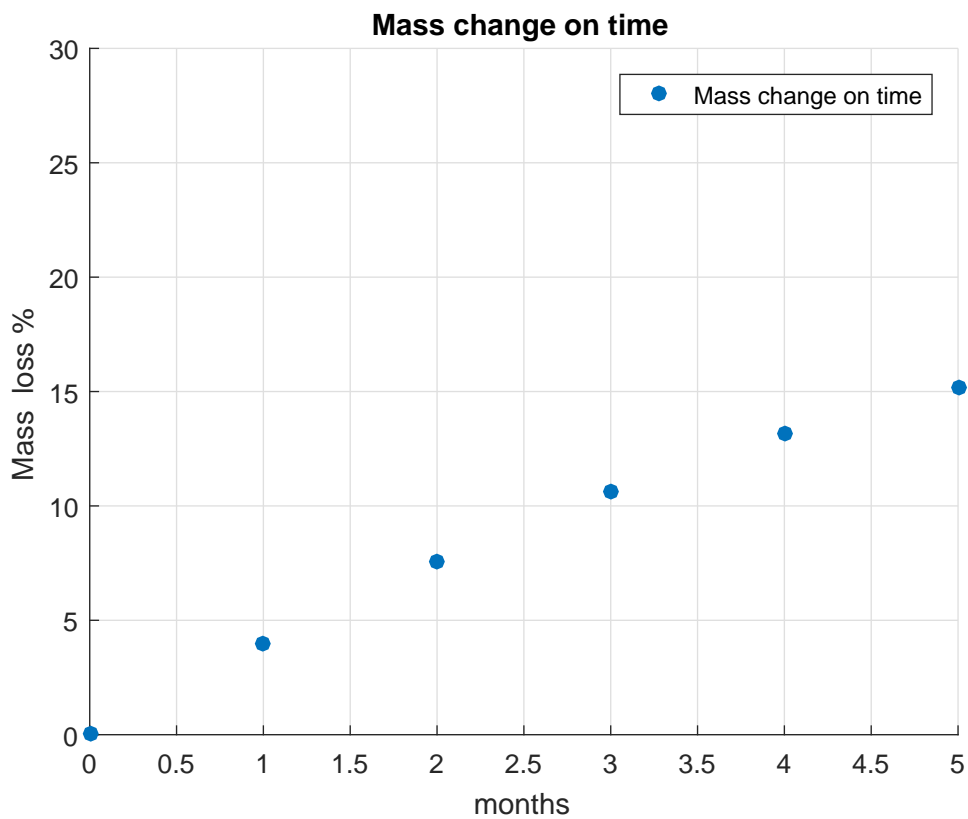
$$p_1(\text{nominal}) = 500 \quad (5.3)$$

Για την παράμετρο p_1 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 450 και 550 αντίστοιχα.

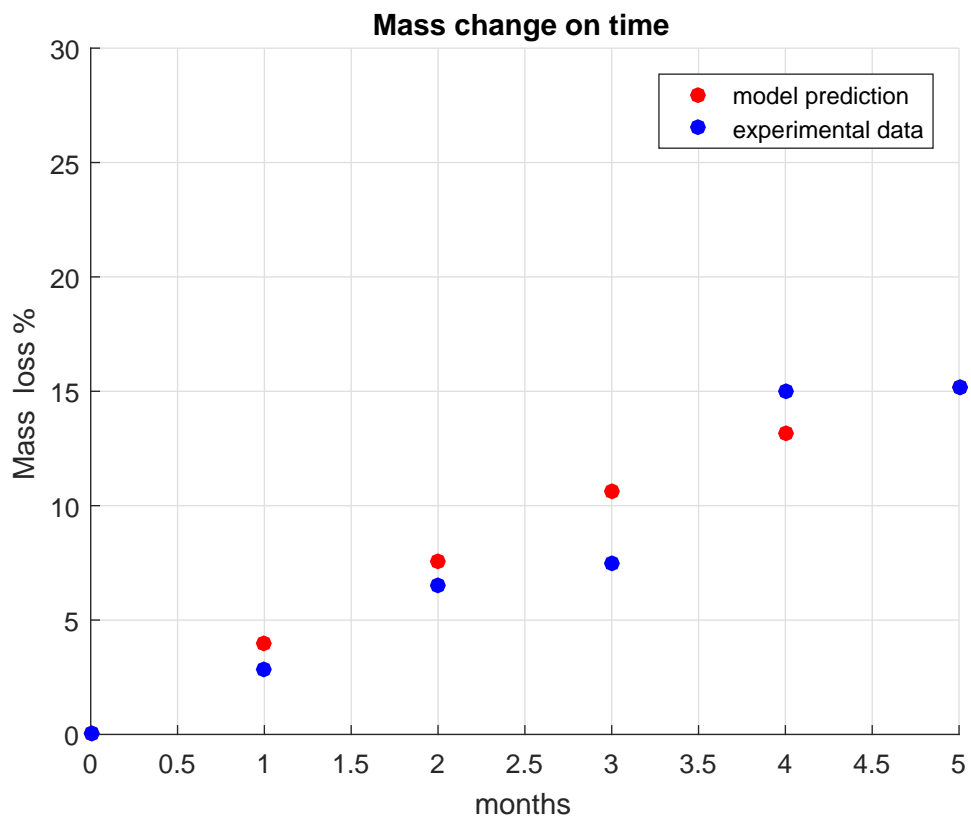
Πίνακας 5.1: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου p_1

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
500	16.12	-
450	15.36	-4.7
550	17.05	5.7

Αποτελέσματα για $p_1 = 450$



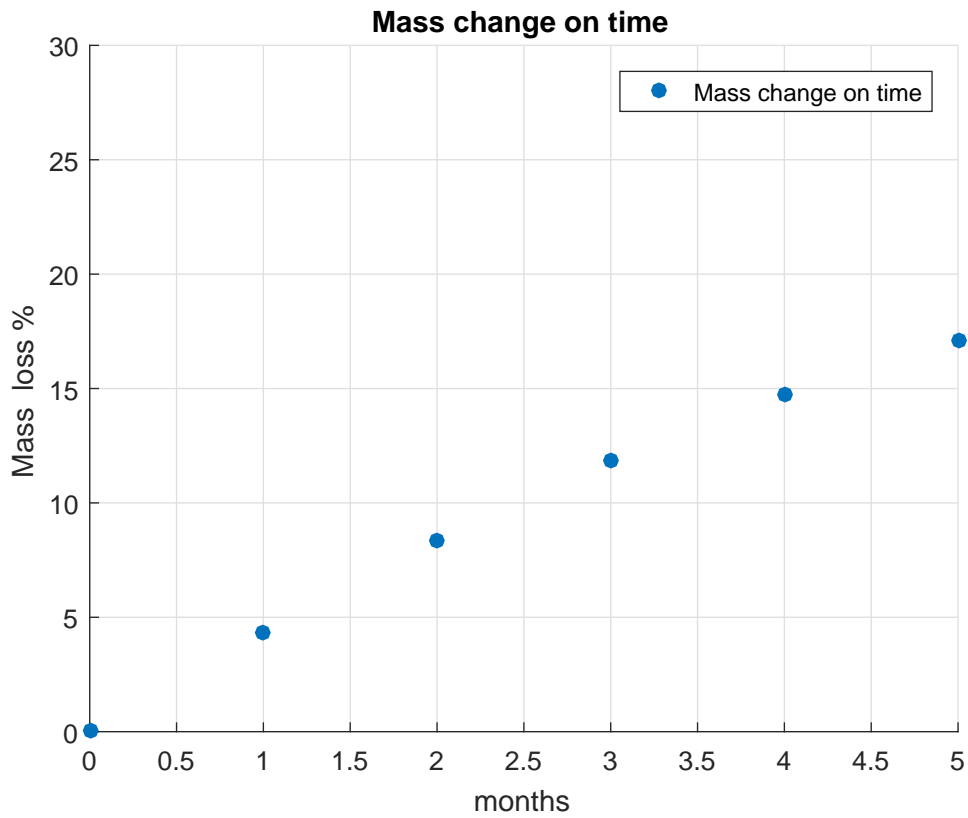
Σχήμα 5.1: Μείωση μάζας ($p_1=450$)



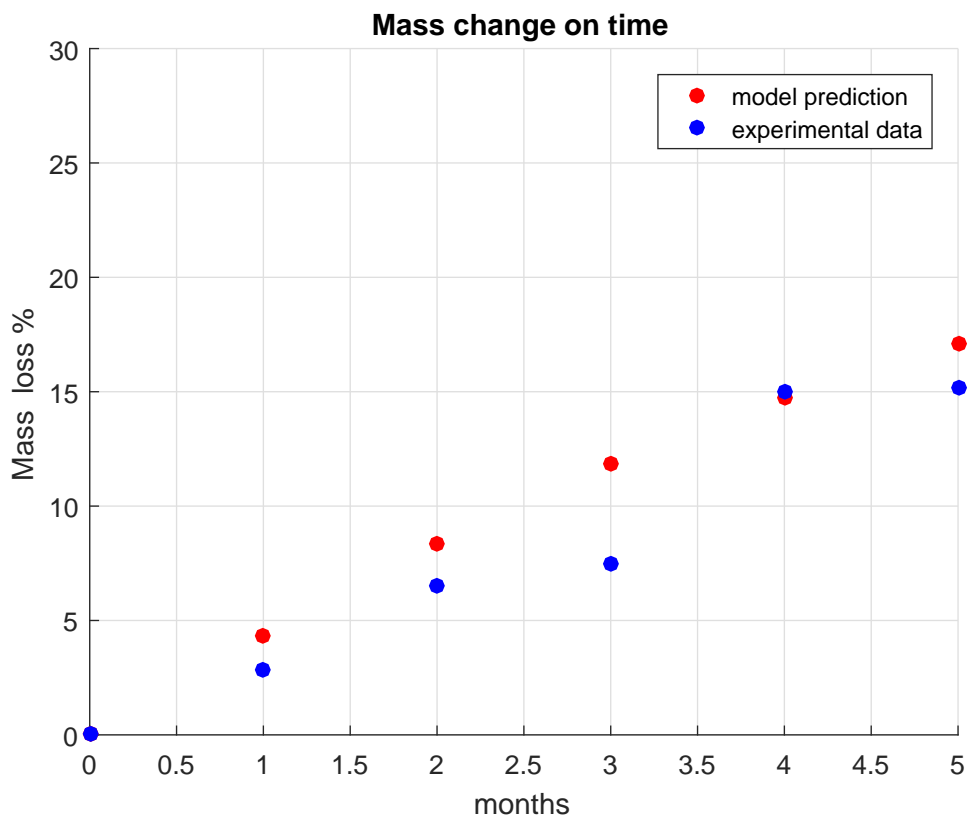
Σχήμα 5.2: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_1=450$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 11.6\%$

Αποτελέσματα για $p_1 = 550$



Σχήμα 5.3: Μείωση μάζας ($p_1=550$)



Σχήμα 5.4: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_1=550$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 18.9\%$

Η παράμετρος a_1

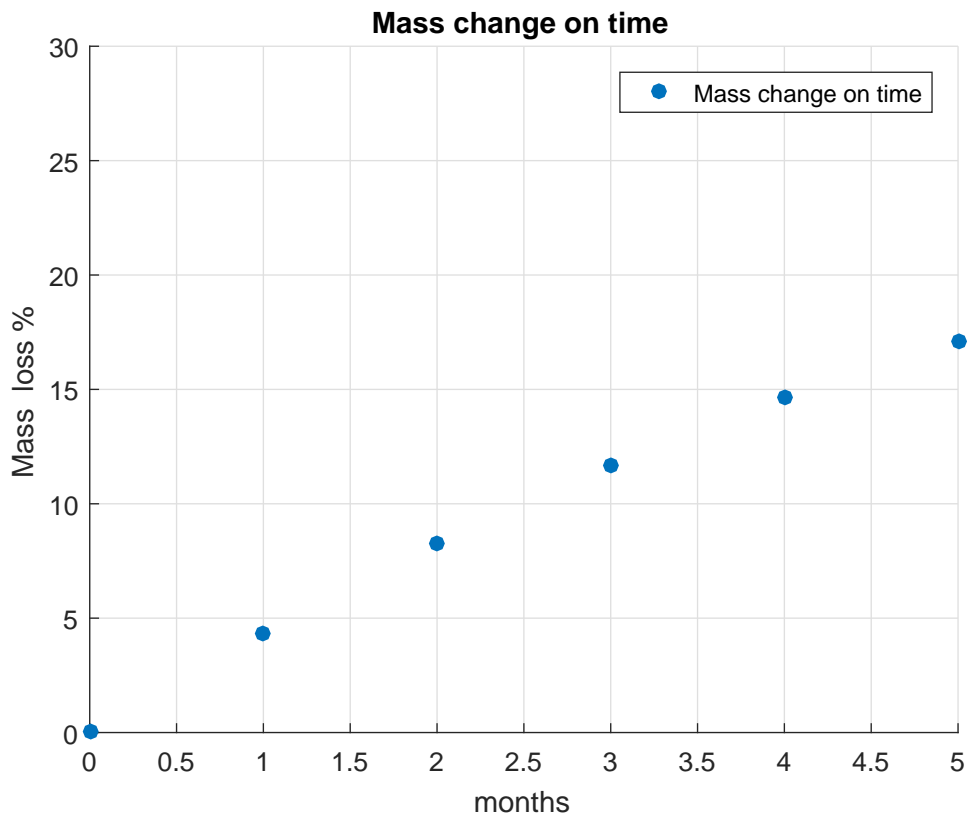
$$p_1(\textit{nominal}) = 0.002 \quad (5.4)$$

Για την παράμετρο p_1 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 0.0018 και 0.022 αντίστοιχα.

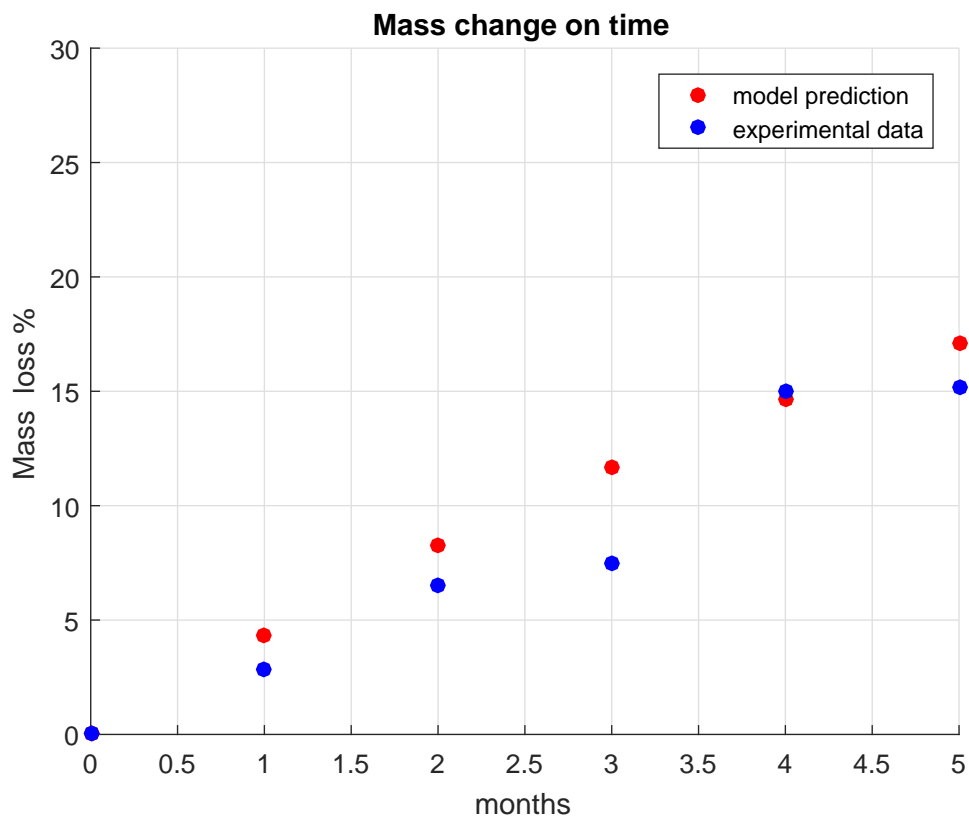
Πίνακας 5.2: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου a_1

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
0.0020	16.12	-
0.0018	17.78	10.0
0.0022	14.57	-9.6

Αποτελέσματα για $a_1 = 0.0018$



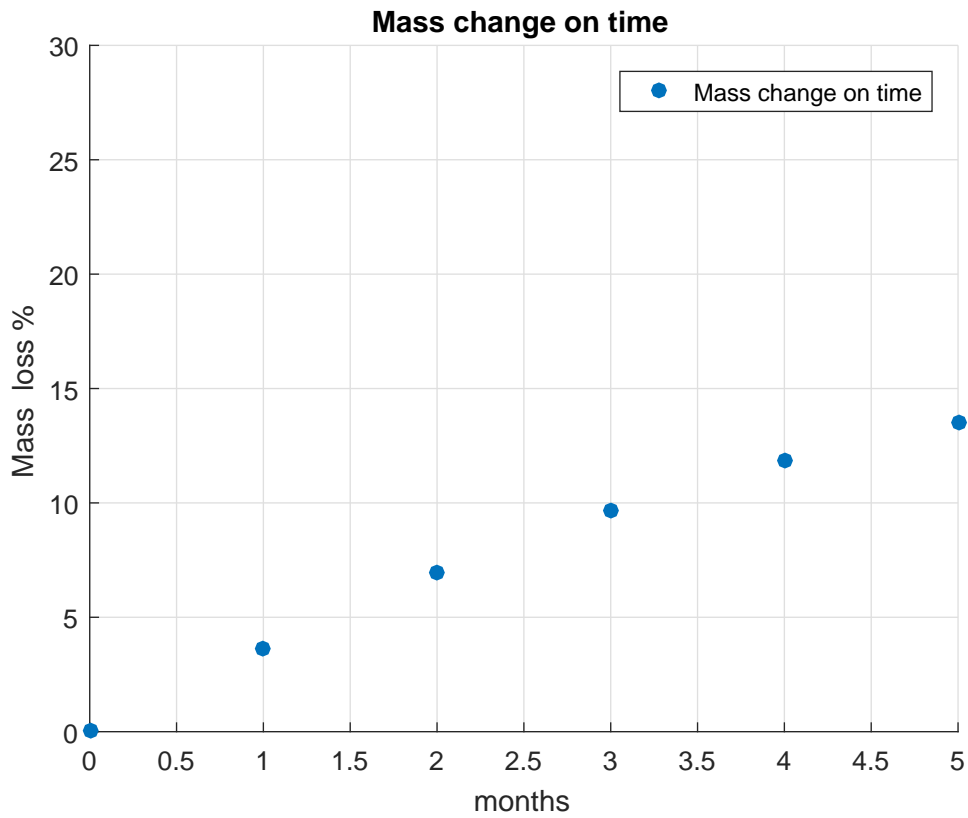
Σχήμα 5.5: Μείωση μάζας ($a_1=0.0018$)



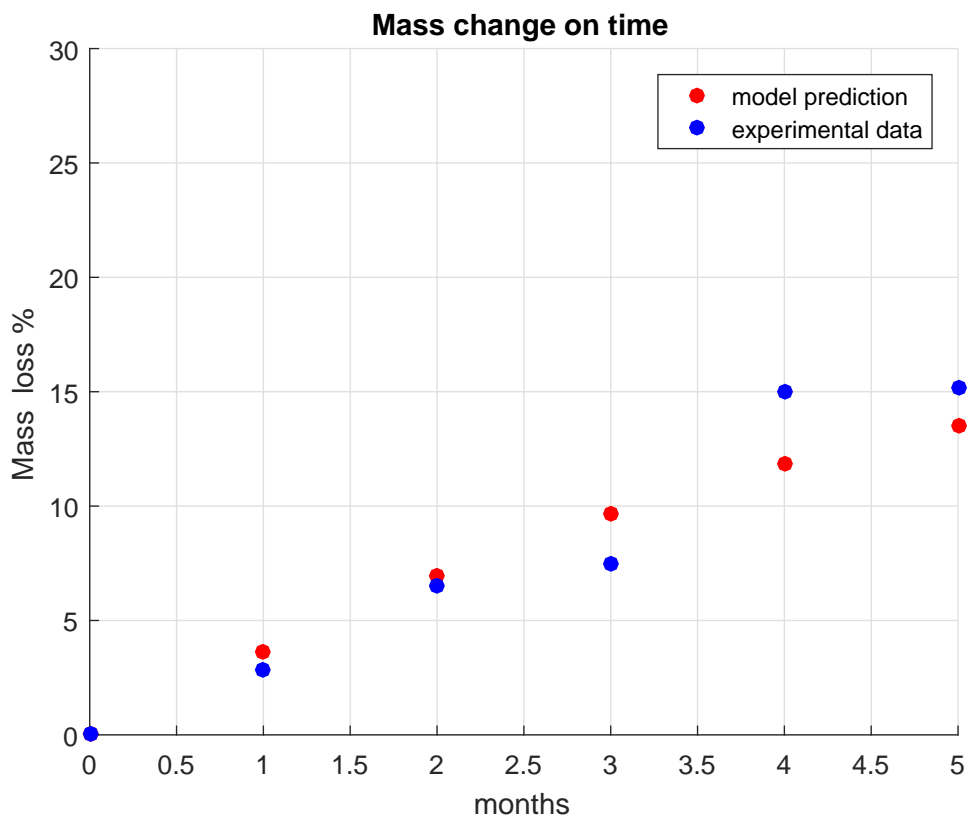
Σχήμα 5.6: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_1=0018$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 21.2\%$

Αποτελέσματα για $a_1 = 0.0022$



Σχήμα 5.7: Μείωση μάζας ($a_1=0.0022$)



Σχήμα 5.8: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_1=0.0022$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 9.7\%$

Η παράμετρος k_1

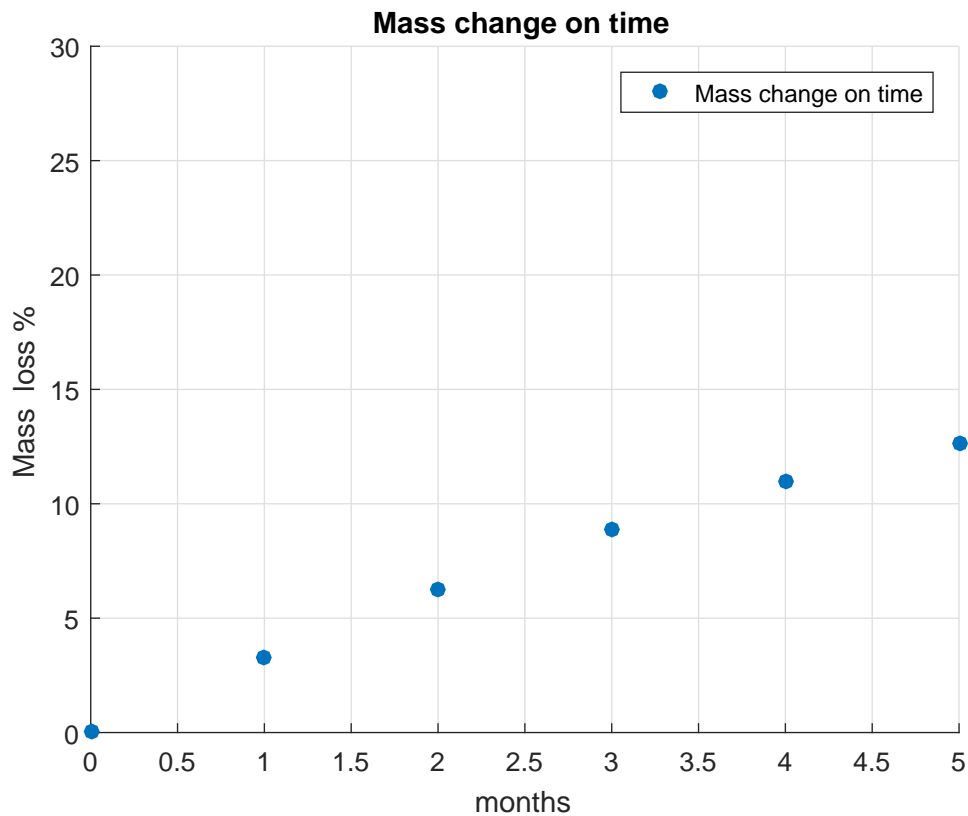
$$k_1(nominal) = 1.00 \quad (5.5)$$

Για την παράμετρο k_1 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 0.95 και 1.05 αντίστοιχα.

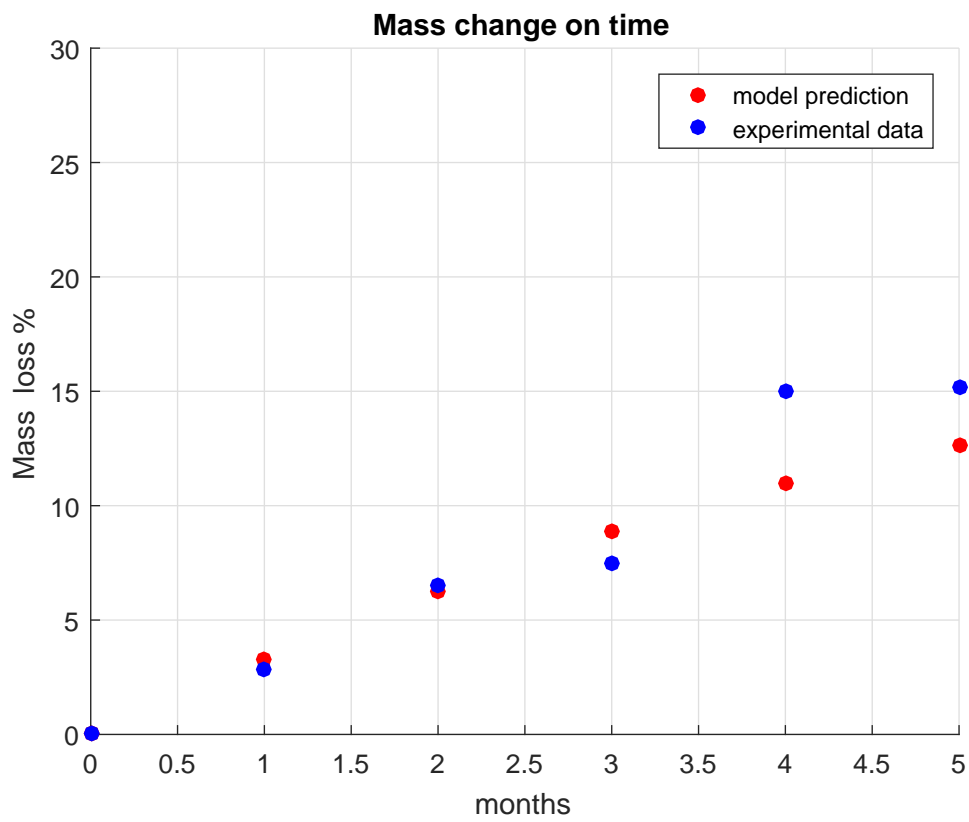
Πίνακας 5.3: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_1

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
1.00	16.12	-
0.95	14.14	12.2
1.05	18.93	17.4

Αποτελέσματα για $k_1 = 0.95$



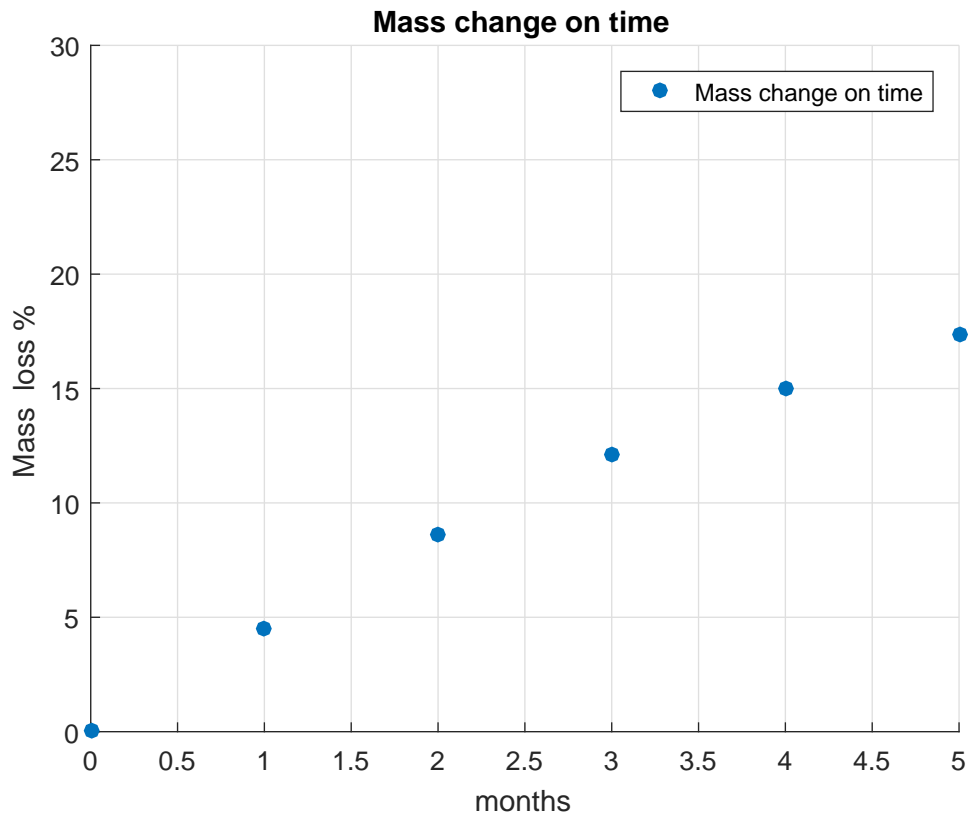
Σχήμα 5.9: Μείωση μάζας ($k_1=0.95$)



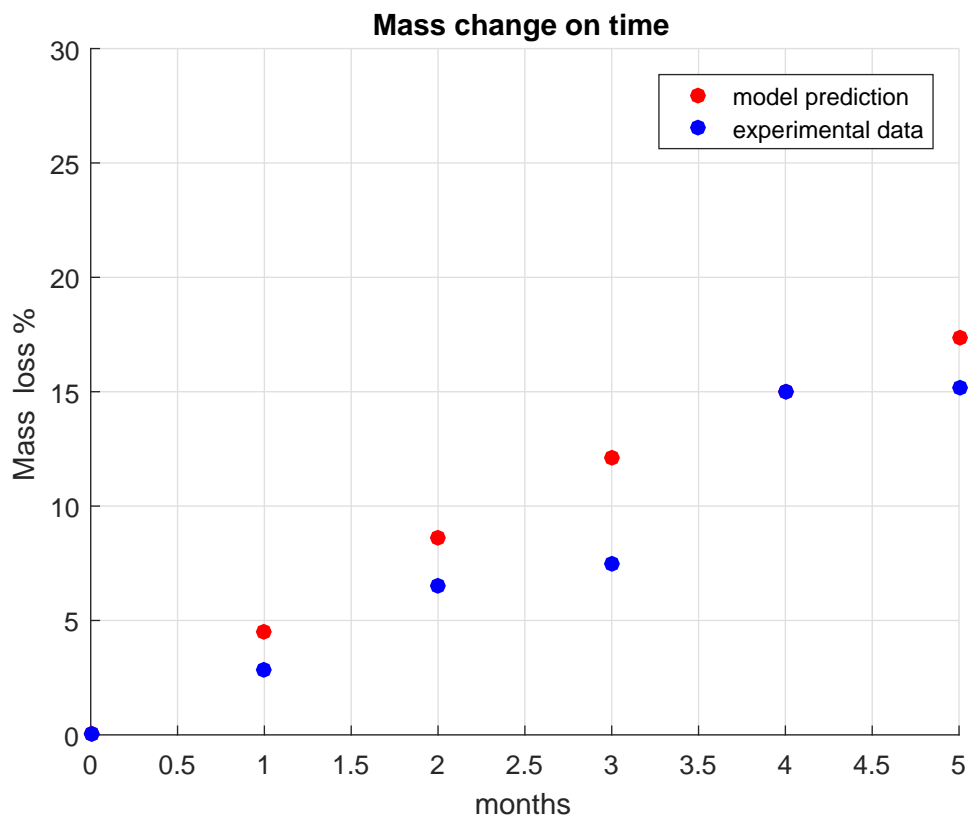
Σχήμα 5.10: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_1=0.95$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 3.3\%$

Αποτελέσματα για $k_1 = 1.05$



Σχήμα 5.11: Μείωση μάζας ($k_1=1.05$)



Σχήμα 5.12: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_1=1.05$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 23.8\%$

5.1.2 Συμπεράσματα

Όσον αφορά τις παραμέτρους του ρυθμού κατανάλωσης παρατηρούμε για την παράμετρο p_1 ότι η μεταβολή της ποσοστιαίας απώλειας μάζας του υλικού είναι σχεδόν ανάλογη της μεταβολής της τιμής της παραμέτρου και αντίστροφα. Άυξηση της παραμέτρου p_1 κατά 5% έχει ως αποτέλεσμα αντίστοιχη άυξηση της απώλειας μάζας κατά περίπου 6 ποσοστιαίες μονάδες καθώς άυξηση της τιμής της παραμέτρου p_1 έχει ως αποτέλεσμα της άυξηση των μορίων που καταναλώνονται με τον μέγιστο ρυθμό και επομένως την άυξηση της καταναλωθείσας μάζας. Αντίστοιχα μείωση της ονομαστικής τιμής της p_1 έχει ως αποτέλεσμα μείωση της καταναλωθείσας μάζας κατά 5% για τον ίδιο λόγο. Από την άλλη μεριά παρατηρούμε ότι για μεταβολή -5% της παραμέτρου a_2 έχουμε αντίστοιχη μεταβολή +10% στην συνολική απώλεια μάζας, ενώ για μεταβολή +5% της παραμέτρου a_2 έχουμε μείωση της συνολικής καταναλωθείσας μάζας κατά 9.6%. Αυτό συμβαίνει διότι μείωση της κλίσης της εξίσωσης του ρυθμού κατανάλωσης συνεπάγεται μεγαλύτεροι ρυθμοί κατανάλωσης για τα μόρια μοριακού βάρους μεγαλύτερα της τιμής p_1 . Αντίστοιχα άυξηση της παραμέτρου a_2 έχει ως αποτέλεσμα την μείωσης του ρυθμού κατανάλωσης για τα μόρια αυτά. Τέλος όσον αφορά την παράμετρο k_1 παρατηρούμε ότι μεταβολή της τιμής της παραμέτρου αυτής σε σχέση με την ονομαστική της τιμής κατά -5% έχει ως αποτέλεσμα μείωση της συνολικής καταναλωθείσας μάζας κατά σχεδόν 30%, ενώ η αντίστοιχη άυξηση της τιμής αυτής κατά +5% προκαλεί μεταβολή μόνο 0.5%.

5.1.3 Παράμετροι ρυθμού β-οξειδωσης

Η εξίσωση του ρυθμού β-οξειδωσης δίνεται από την εξίσωση 4.16 , όπου η παράμετρος p_2 αντιστοιχεί στη τιμή του μοριακού βάρους μέχρι την οποία έχουμε τον μέγιστο ρυθμό. Η παράμετρος a_2 αντιστοιχεί στην κλίση της εξίσωσης για μοριακά βάρη μεγαλύτερα της τιμής p_2 . Η παράμετρος k_2 καθορίζει τον μέγιστο ρυθμό β-οξειδωσης.

Η παράμετρος p_2

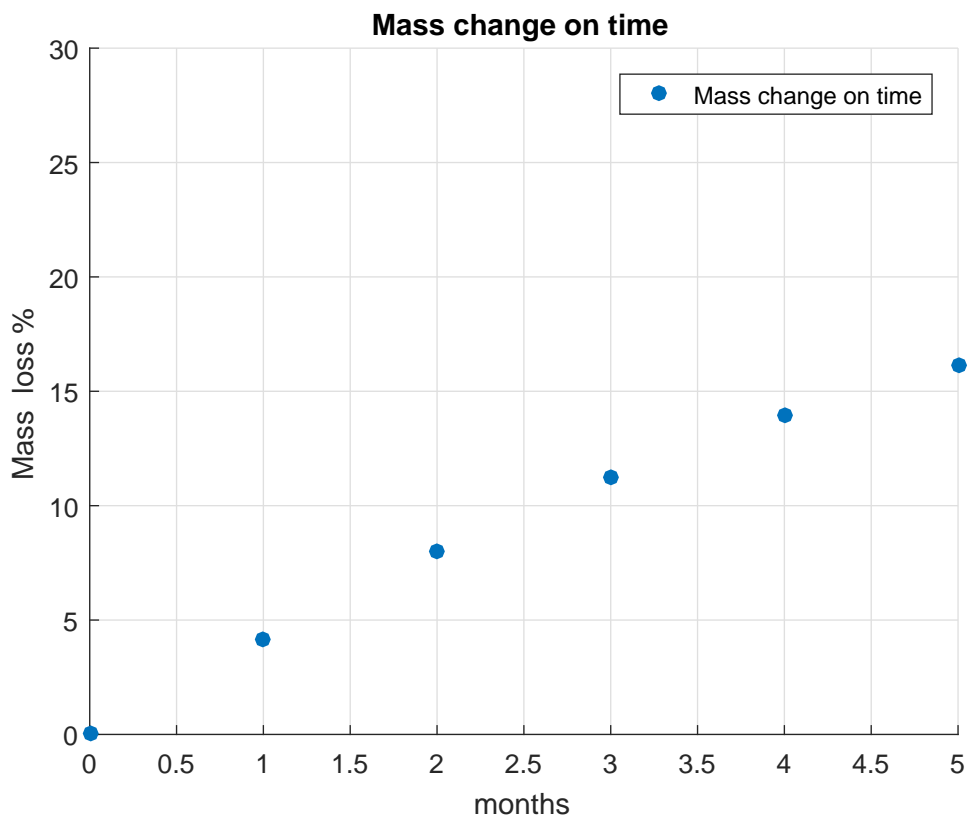
$$p_2(nominal) = 4500 \quad (5.6)$$

Για την παράμετρο p_2 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 4050 και 4950 αντίστοιχα.

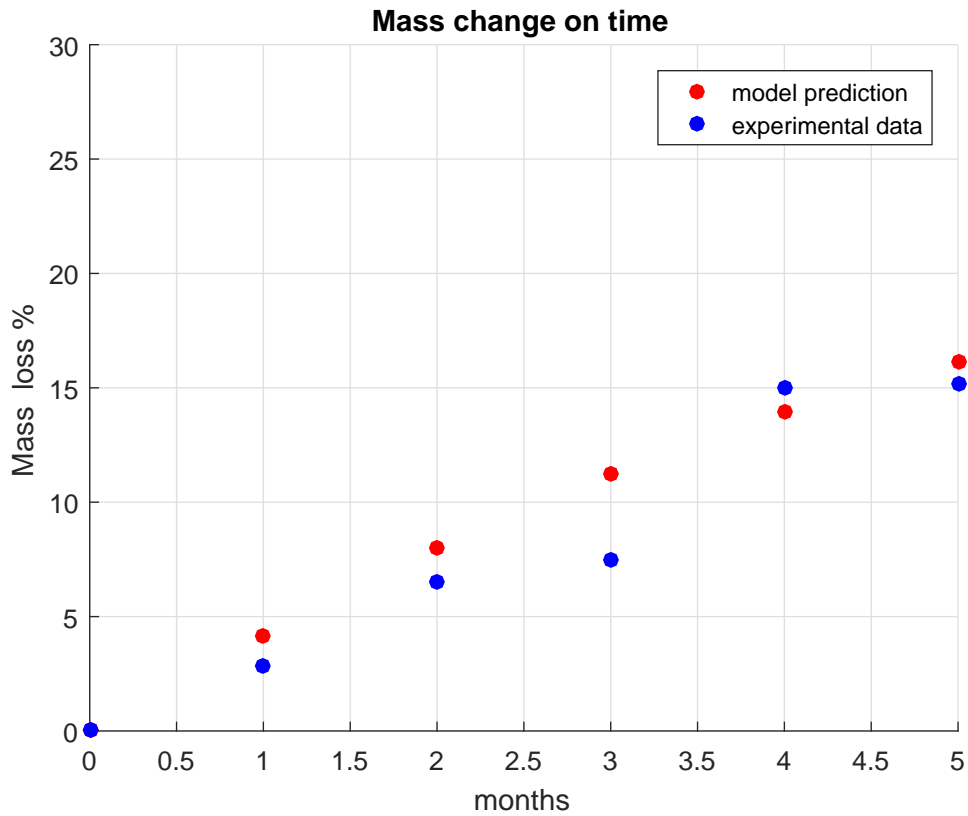
Πίνακας 5.4: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου p_2

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
4500	16.12	-
4050	16.67	3.4
4950	15.58	-3.3

Αποτελέσματα για $p_2 = 4050$



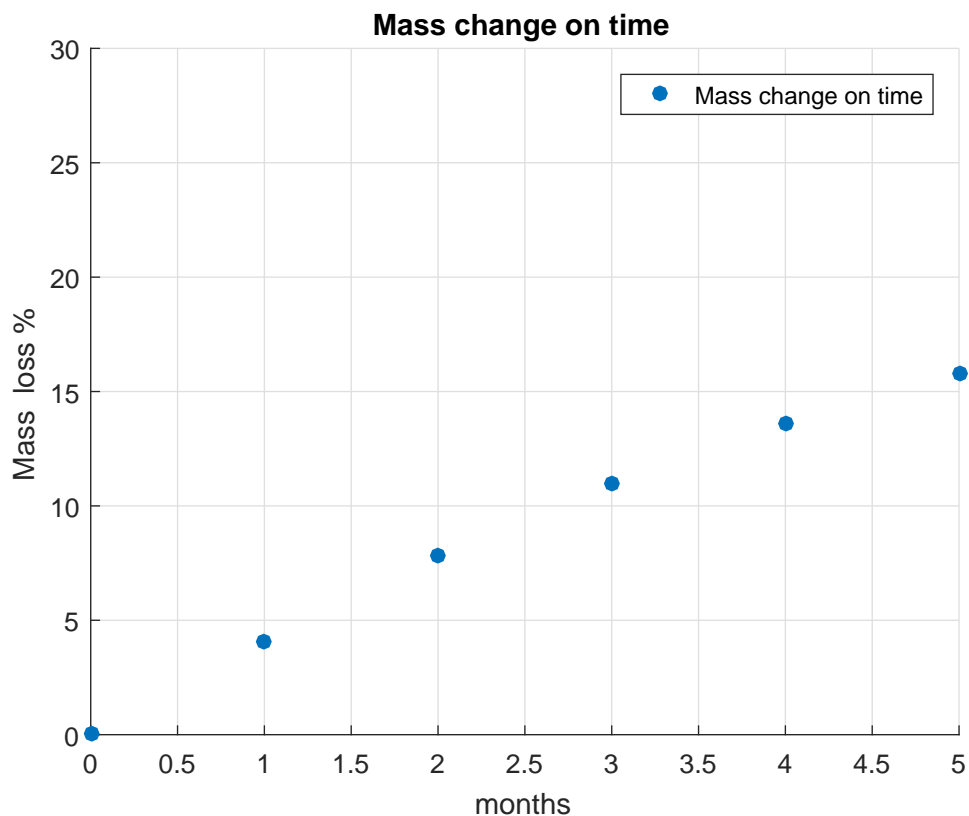
Σχήμα 5.13: Μείωση μάζας ($p_2=4050$)



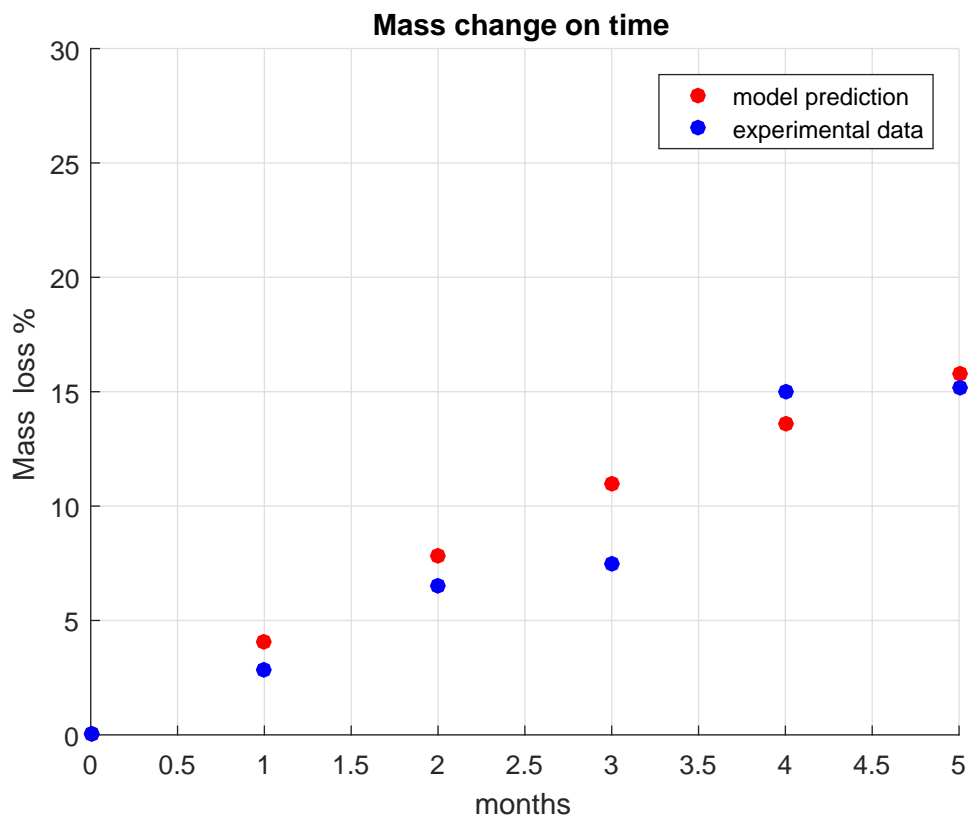
Σχήμα 5.14: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_2=4050$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 16.8\%$

Αποτελέσματα για $p_2 = 4950$



Σχήμα 5.15: Μείωση μάζας ($p_2=4950$)



Σχήμα 5.16: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($p_2=4950$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 14.1\%$

Η παράμετρος a_2

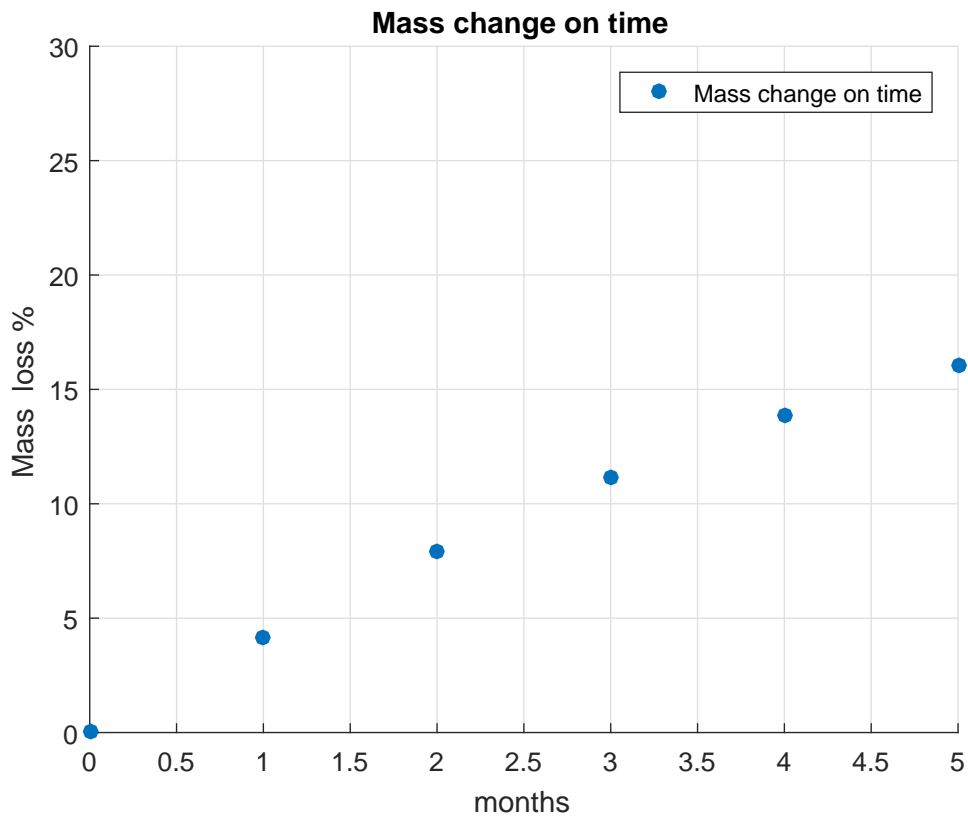
$$a_2(\text{nominal}) = 0.002 \quad (5.7)$$

Για την παράμετρο a_2 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 0.0018 και 0.022 αντίστοιχα.

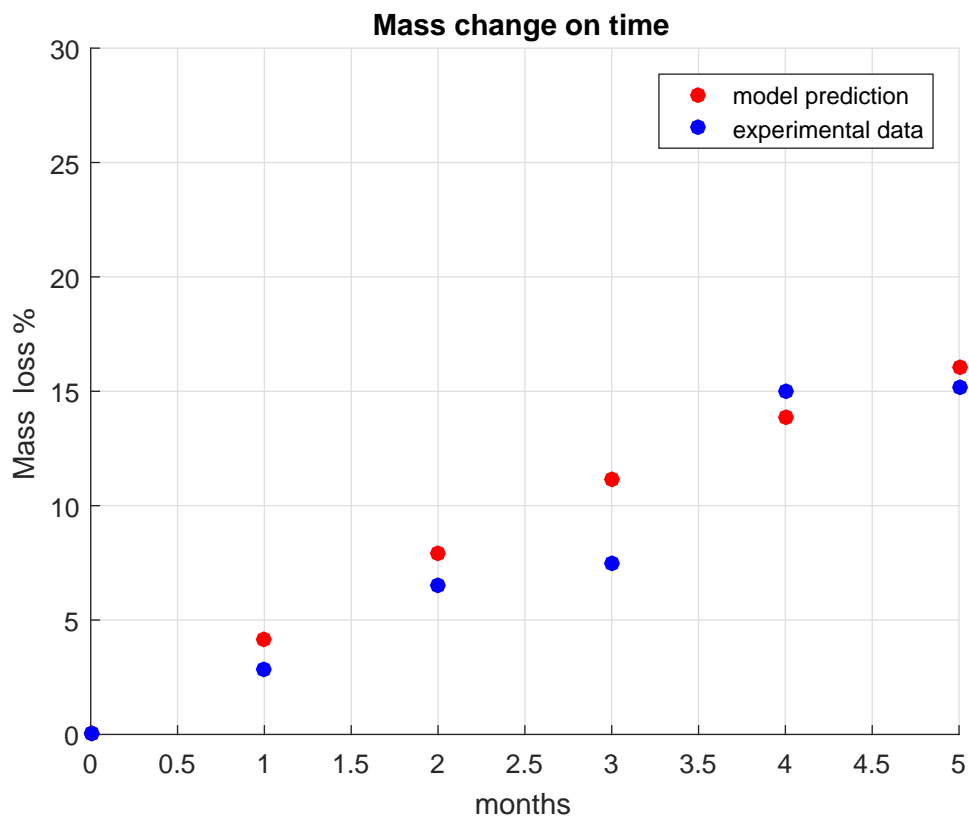
Πίνακας 5.5: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου a_2

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
0.0020	16.12	-
0.0018	15.89	-1.4
0.0022	16.16	2.2

Αποτελέσματα για $a_2 = 0.0018$



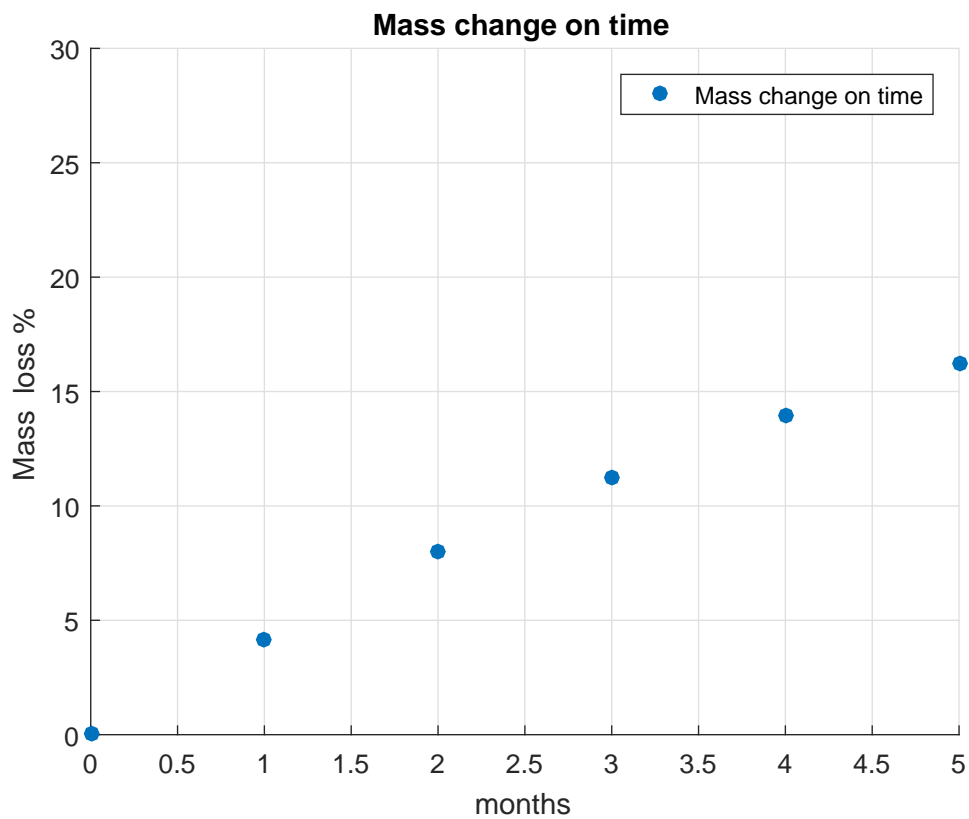
Σχήμα 5.17: Μείωση μάζας ($a_2=0.0018$)



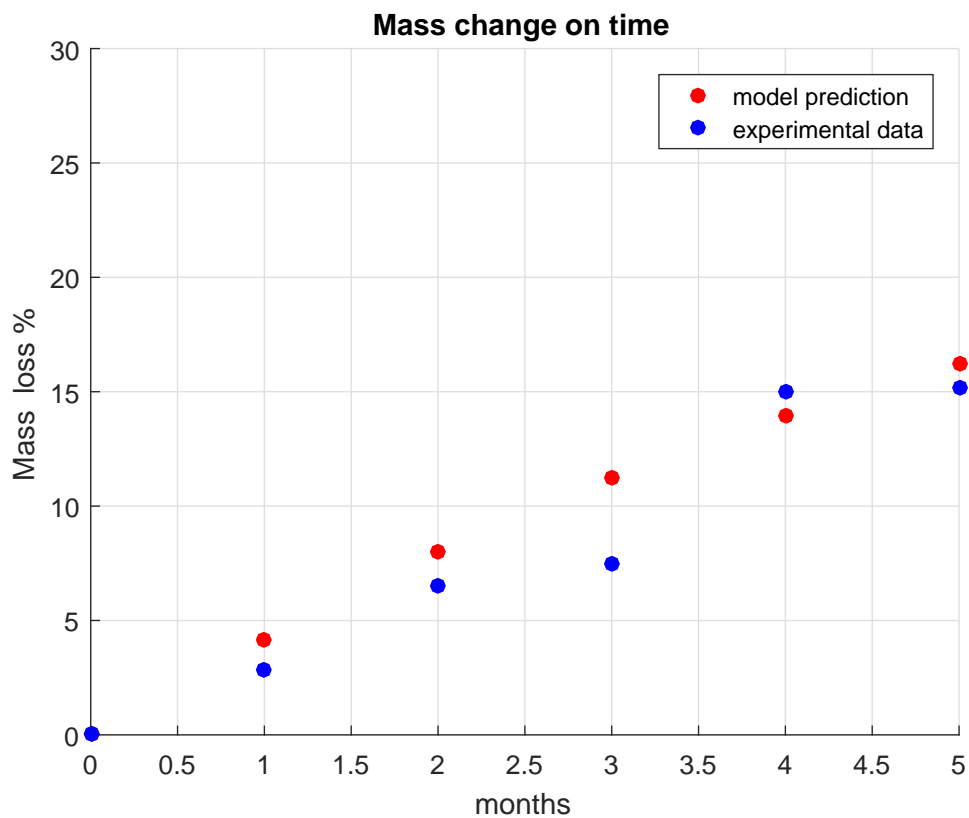
Σχήμα 5.18: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_2=0018$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 15.0\%$

Αποτελέσματα για $a_2 = 0.0022$



Σχήμα 5.19: Μείωση μάζας ($a_2=0.0022$)



Σχήμα 5.20: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($a_2=0.0022$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 15.5\%$

Η παράμετρος k_2

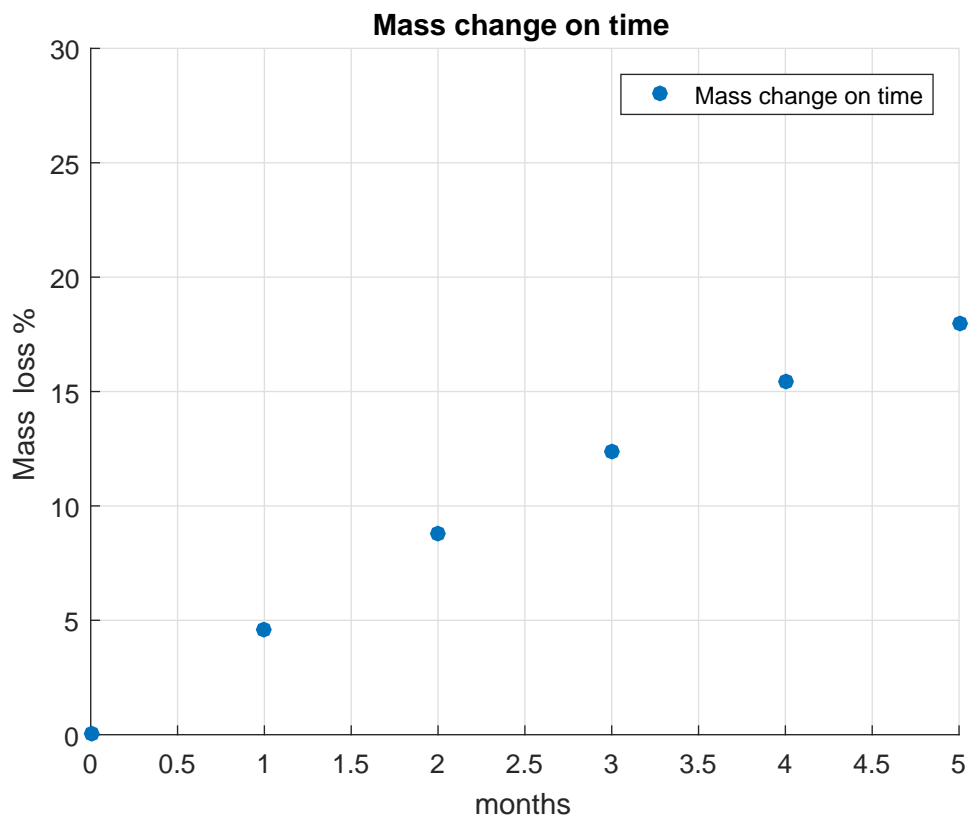
$$k_2(nominal) = 0.2500 \quad (5.8)$$

Για την παράμετρο k_2 θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 0.2375 και 0.2625 αντίστοιχα.

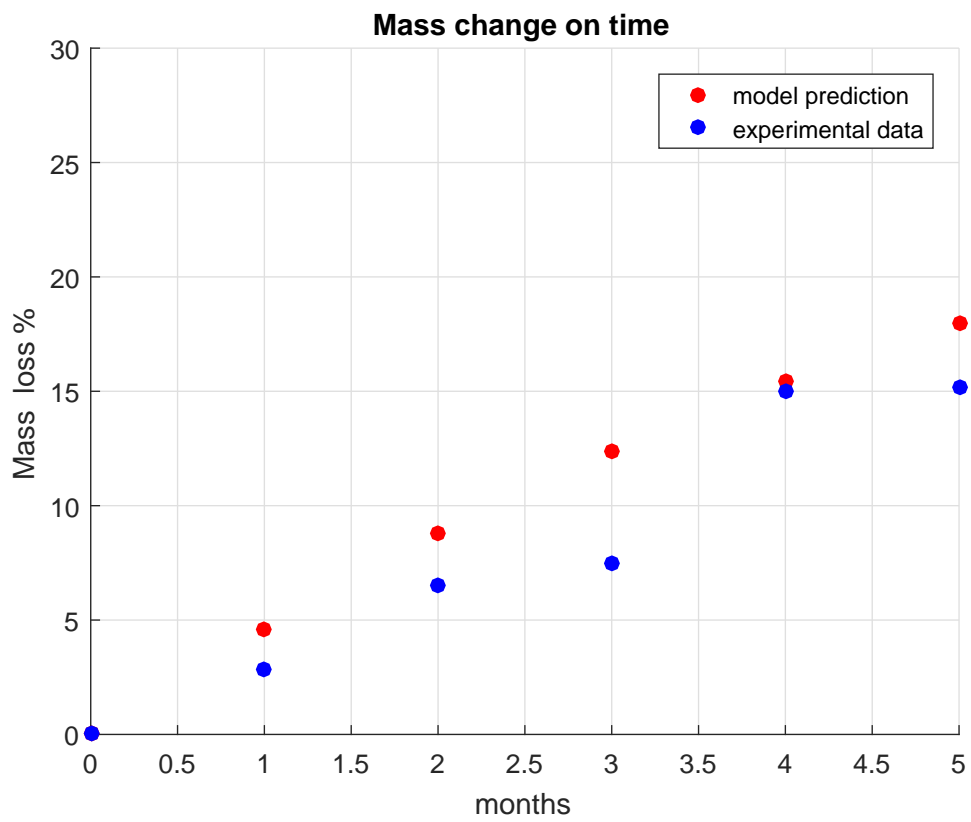
Πίνακας 5.6: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
1.00	16.12	-
0.2375	16.2	0.5
0.2625	12.1	-24.9

Αποτελέσματα για $k_2 = 0.2375$



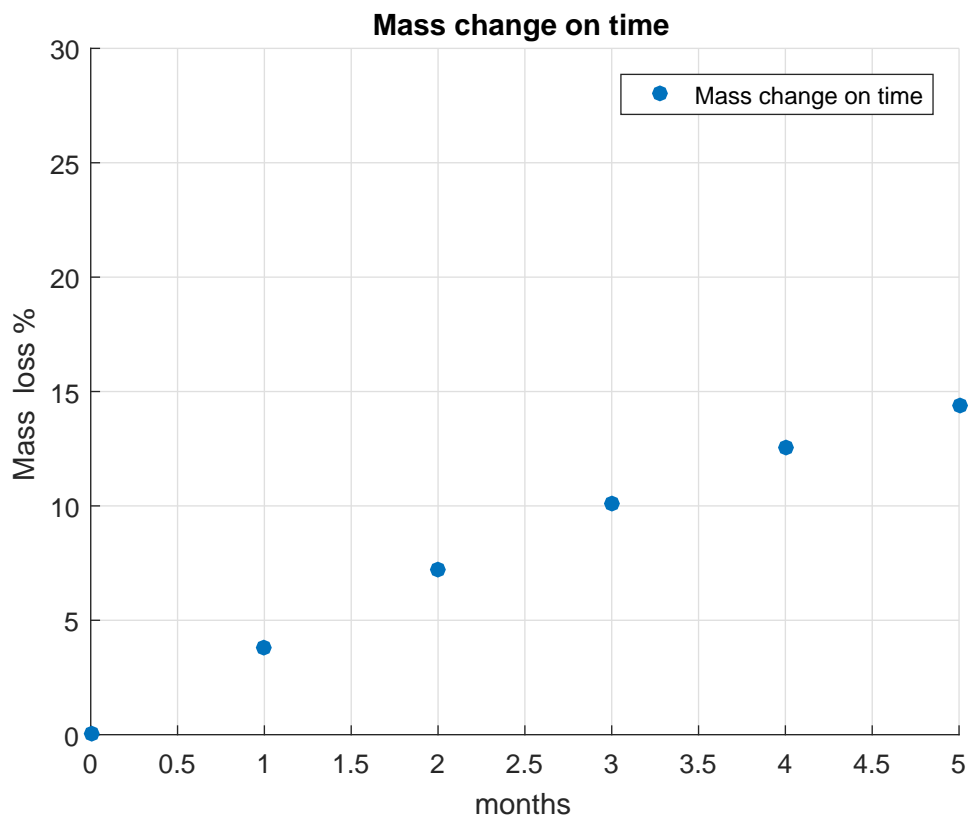
Σχήμα 5.21: Μείωση μάζας ($k_2=0.2375$)



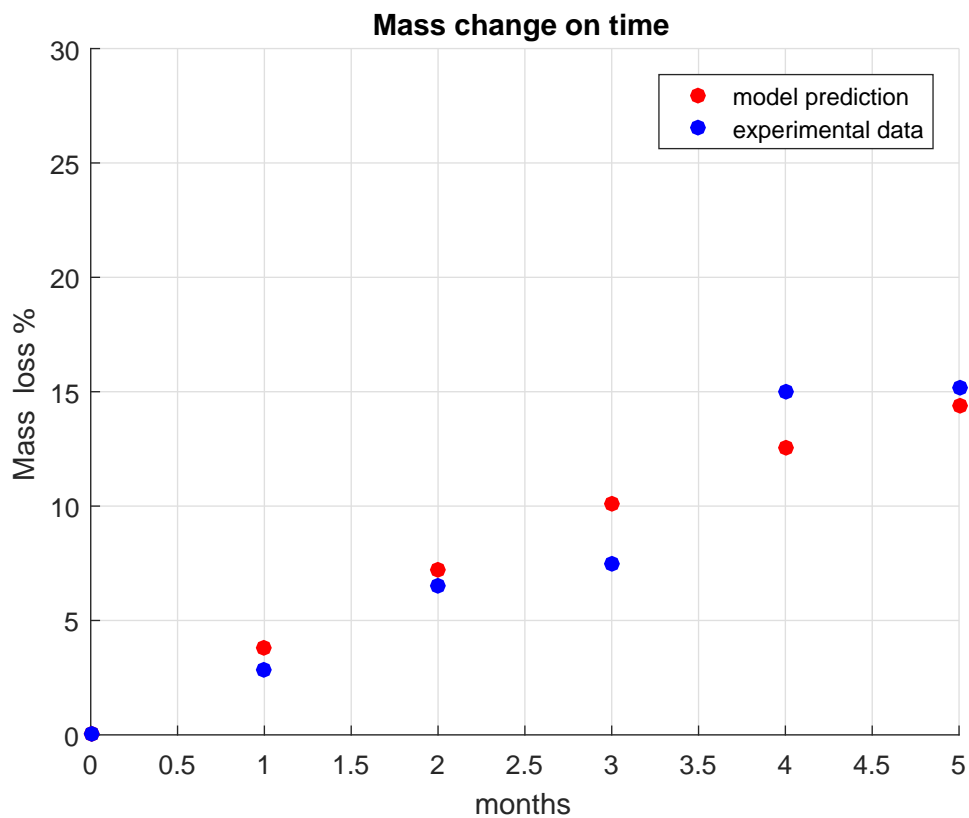
Σχήμα 5.22: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_2=0.2375$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 20.6\%$

Αποτελέσματα για $k_2 = 0.2625$



Σχήμα 5.23: Μείωση μάζας ($k_2=0.2625$)



Σχήμα 5.24: Συγκριση με πειραματικά δεδομένα ($k_2=0.2625$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 8.3\%$

5.1.4 Συμπεράσματα

Ο χρόνος κατά τον οποίο πραγματοποιείται ένας κύκλος β-οξειδωσης, ο χρόνος δηλαδή κατά τον οποίο πραγματοποιείται ένας τερματικός διαχωρισμός ισούται με την τιμή του κλασμάτος $1/b(M)$. Παρατηρούμε ότι μεταβολές στις παραμέτρους p_2 και a_2 έχουν πολύ μικρή επίδραση στην συνολική διεργασία της βιοαποικοδόμησης και στην μείωση του βάρους του υλικού. Αυτό οφείλεται στο ότι η β-οξείδωση είναι μια αρκετά πιο αργή διαδικασία σε σχέση με την κατανάλωση των μορίων με αποτέλεσμα η πραγματική επίδραση της β-οξείδωσης να χρειάζεται αρκετά περισσότερο χρόνο για να φανεί. Από την άλλη, παρατηρούμε ότι μείωση της παραμέτρου k_2 έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της συνολικής καταναλωθείσας μάζας, ενώ αντίστοιχη αύξηση της k_2 επιδρά αρνητικά στην βιοαποικοδόμηση του υλικού.

5.2 Παράμετροι μοριακής κατανομής

Όπως περιγράψαμε στο κεφάλαιο 4.1 θεωρούμαι ότι η κατανομή των μορίων του πολυαιθυλενίου είναι λογαριθμική και η οποία περιγράφεται από την αντίστοιχη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας με παραμέτρους την μέση τιμή μ και τυπική απόκλιση σ . Στη παράγραφο αυτή θα εξετάσουμε την σχέση της μοριακής κατανομής του υλικού με την βιοαποικοδόμηση του. Για τον σκοπό αυτό θεωρούμαι τις ονομαστικές τιμές των παραμέτρων αυτών:

$$\mu_n = 6.81 \quad (5.9)$$

$$\sigma_n = 0.992 \quad (5.10)$$

Θα εξετάσουμε την ευαισθησία του μοντέλου στις παραμέτρους αυτές θεωρώντας τιμές των παραμέτρων αυτών στο $\pm 5\%$

Η παράμετρος μ

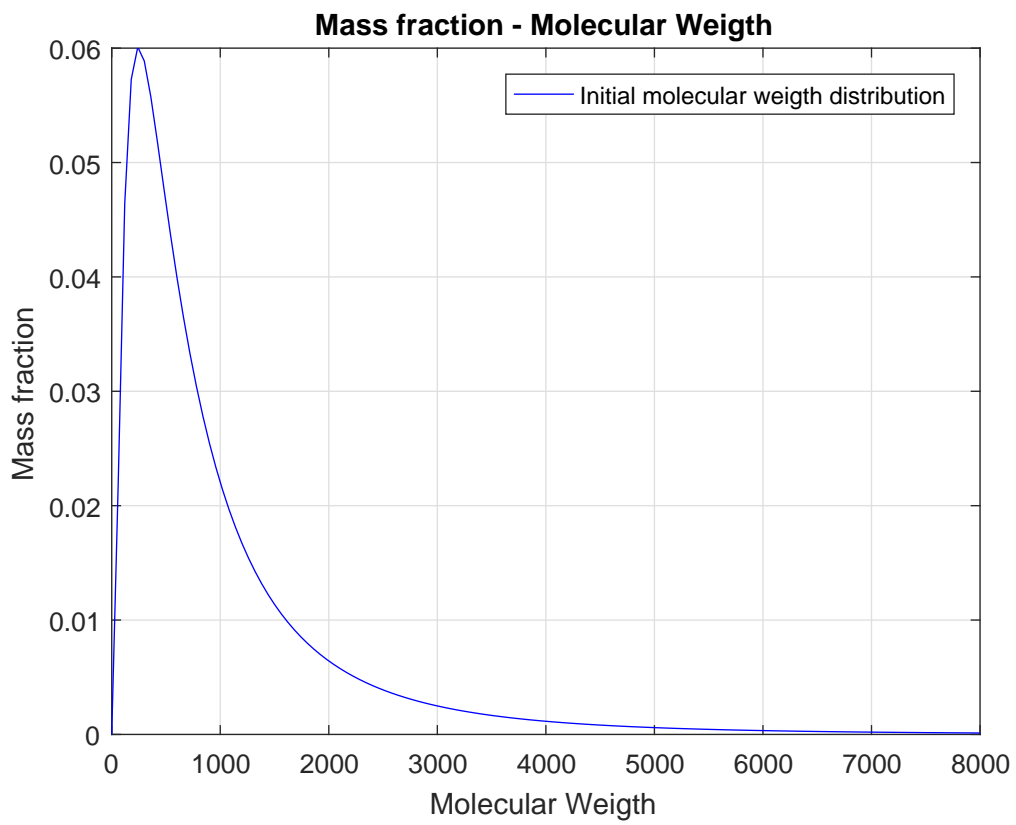
$$\mu(\text{nominal}) = 6.83 \quad (5.11)$$

Για την παράμετρο μ θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 6.49 και 7.17 αντίστοιχα.

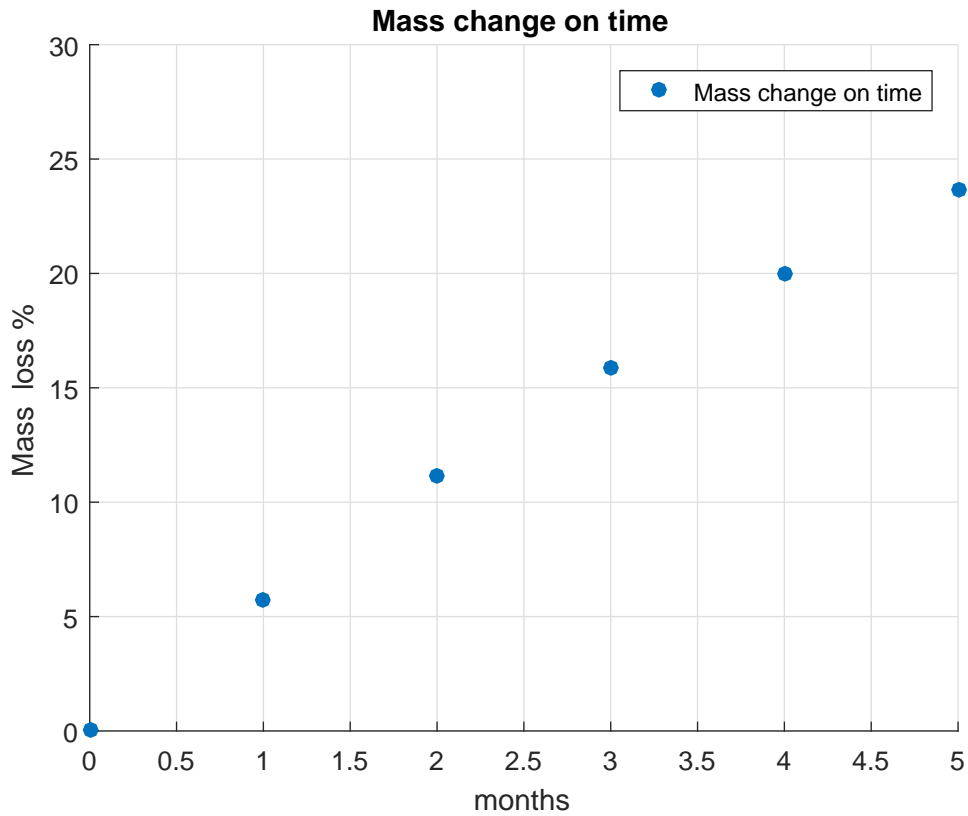
Πίνακας 5.7: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
6.81	16.12	-
6.49	16.74	3.8
7.17	8.55	-46.9

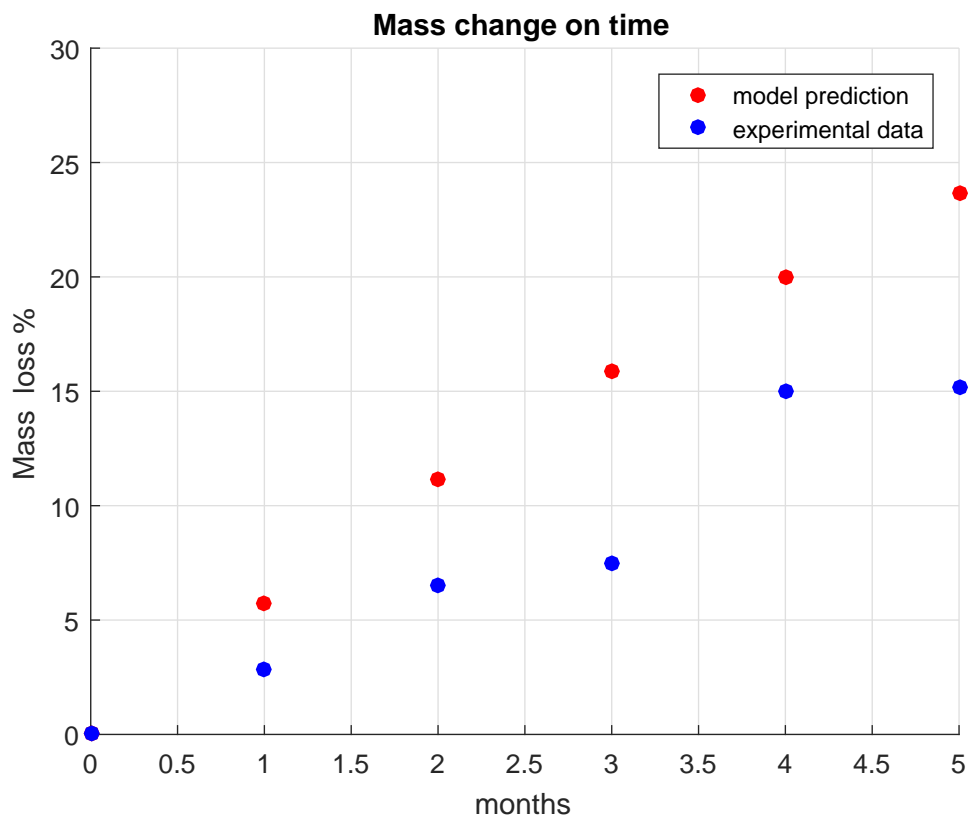
Αποτελέσματα για $\mu = 6.49$



Σχήμα 5.25: Μοριακή κατανομή ($\mu=6.49$)



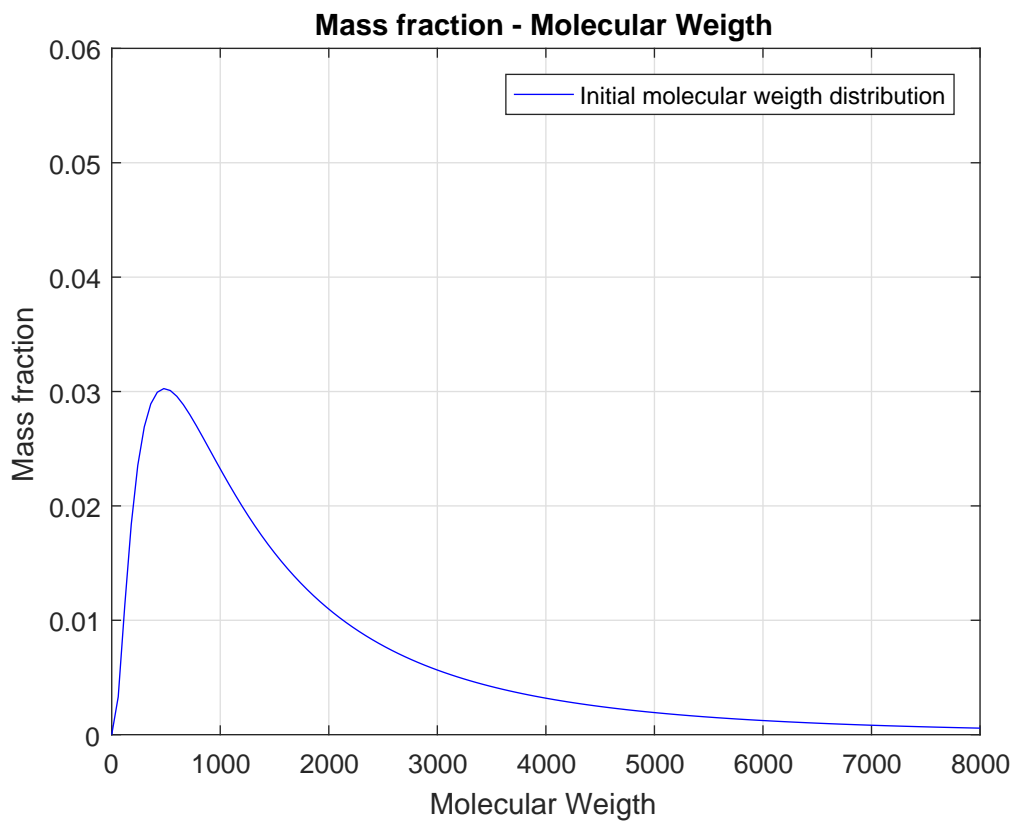
Σχήμα 5.26: Μείωση μάζας ($\mu=6.49$)



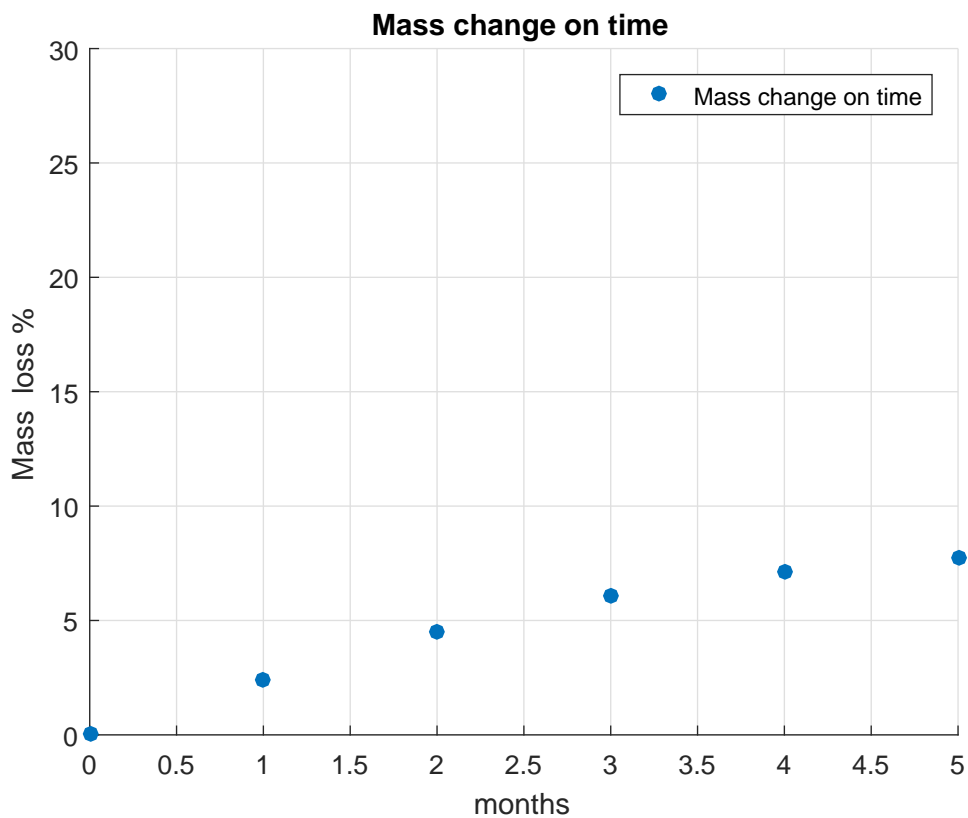
Σχήμα 5.27: Μείωση μάζας ($\mu=6.49$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 34.0\%$

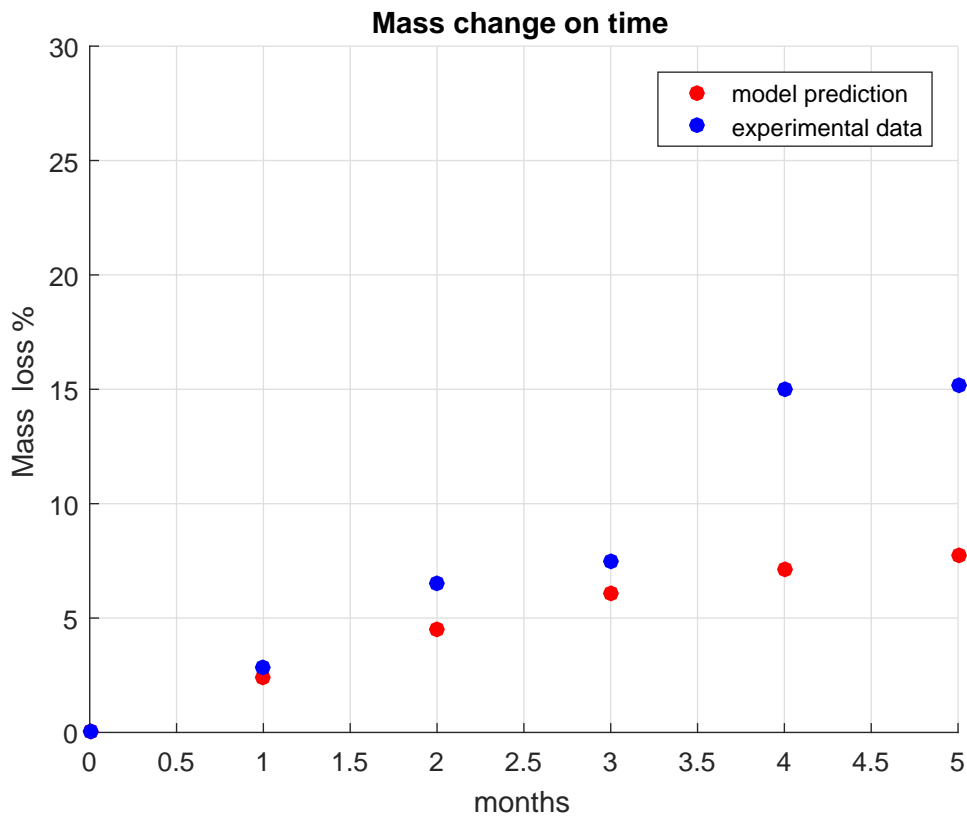
Αποτελέσματα για $\mu = 7.17$



Σχήμα 5.28: Μοριακή κατανομή ($\mu=7.17$)



Σχήμα 5.29: Μείωση μάζας ($\mu=7.17$)



Σχήμα 5.30: Μείωση μάζας ($\mu=7.17$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 46.0\%$

Η παράμετρος μ

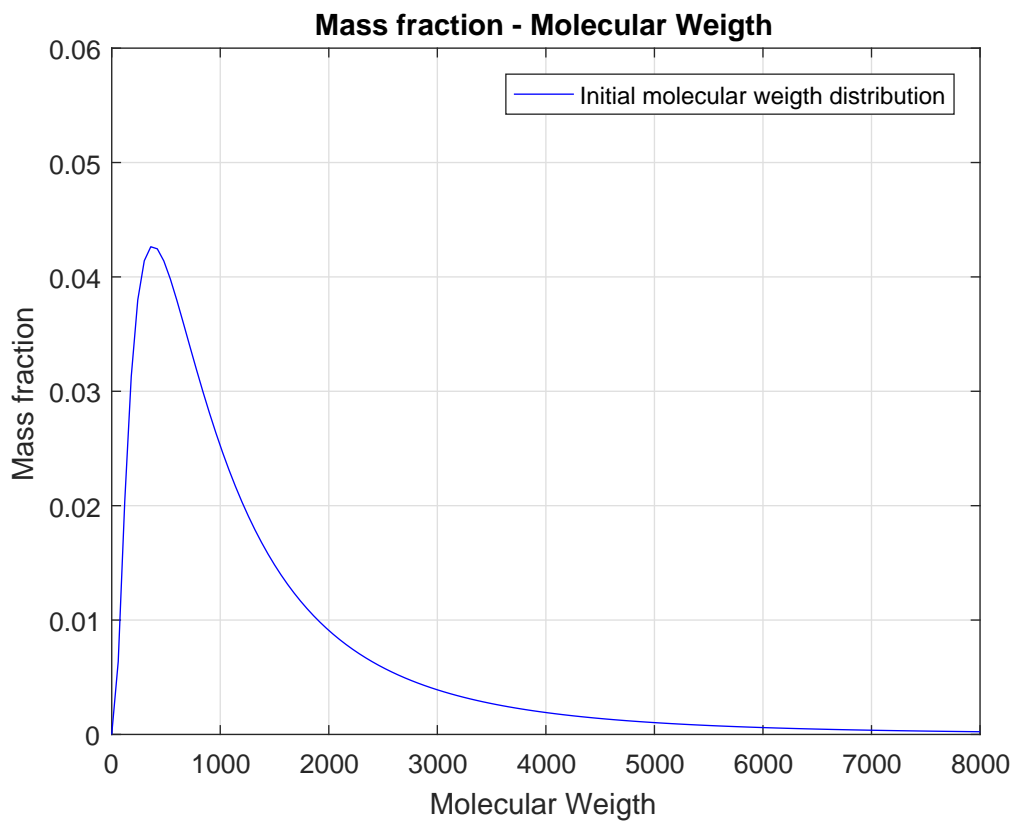
$$\sigma(nominal) = 0.992 \quad (5.12)$$

Για την παράμετρο σ θεωρούμαι τιμές στο $\pm 5\%$ των ονομαστικών τους τιμών δηλαδή 0.943 και 1.041 αντίστοιχα.

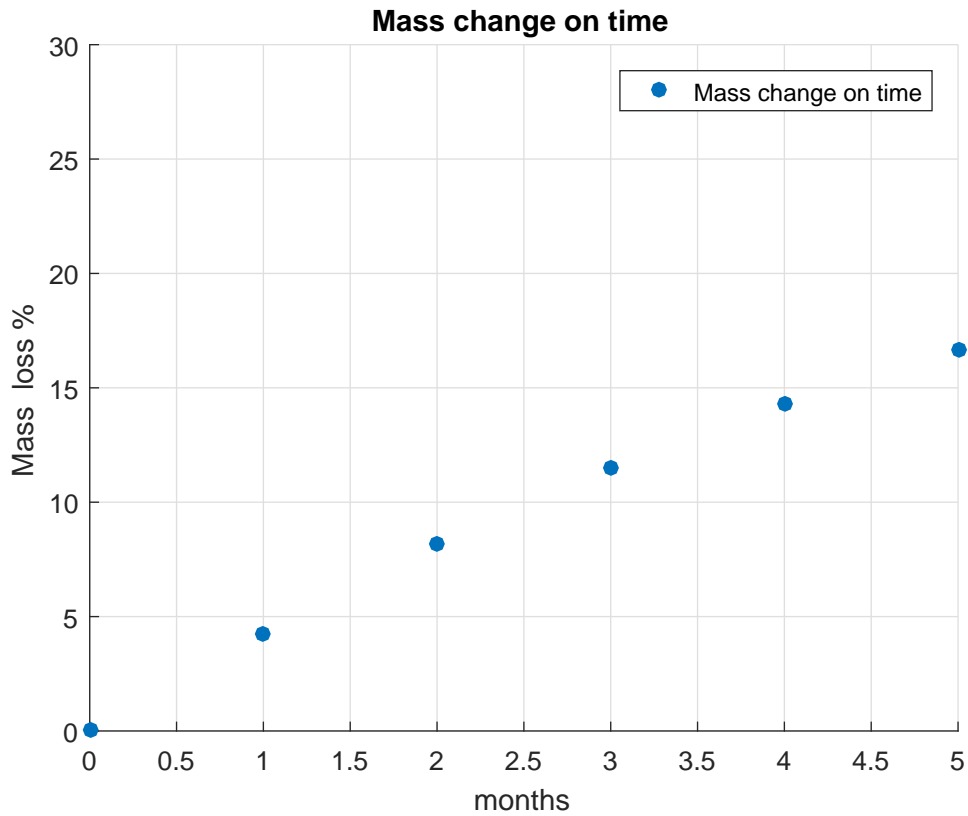
Πίνακας 5.8: Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρου k_2

Τιμή	Μείωση βάρους %	Μεταβολή %
0.992	16.12	-
0.943	16.52	2.4
1.041	16.49	2.2

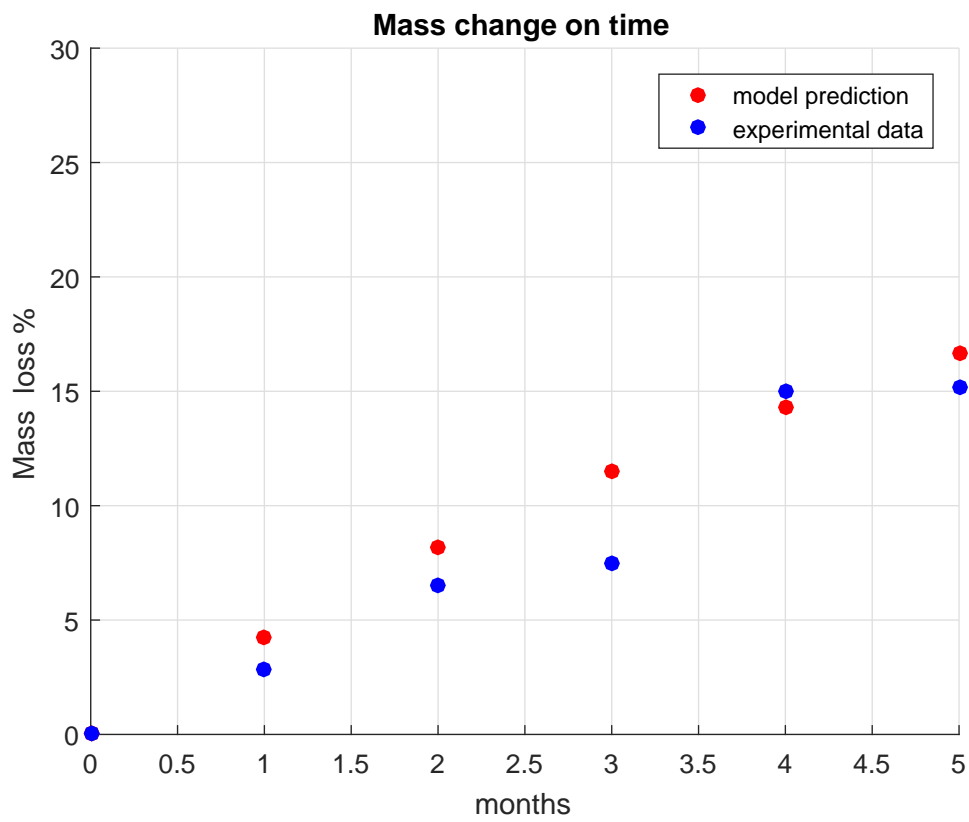
Αποτελέσματα για $\sigma = 0.943$



Σχήμα 5.31: Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)



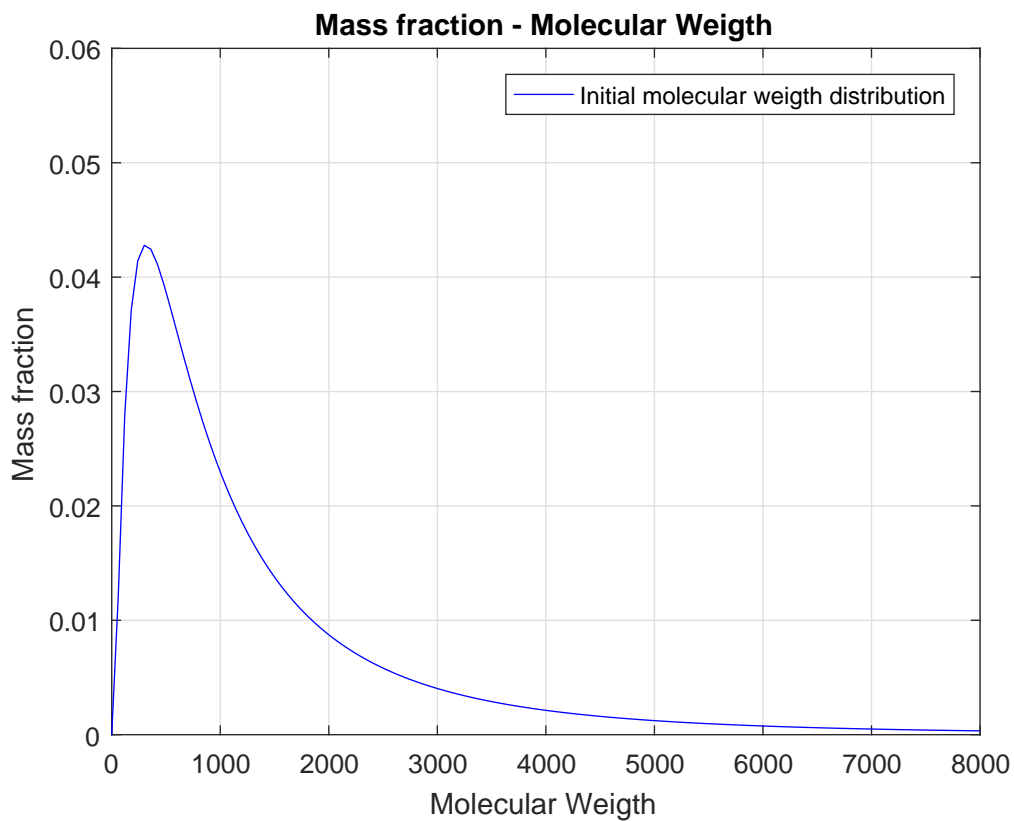
Σχήμα 5.32: Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)



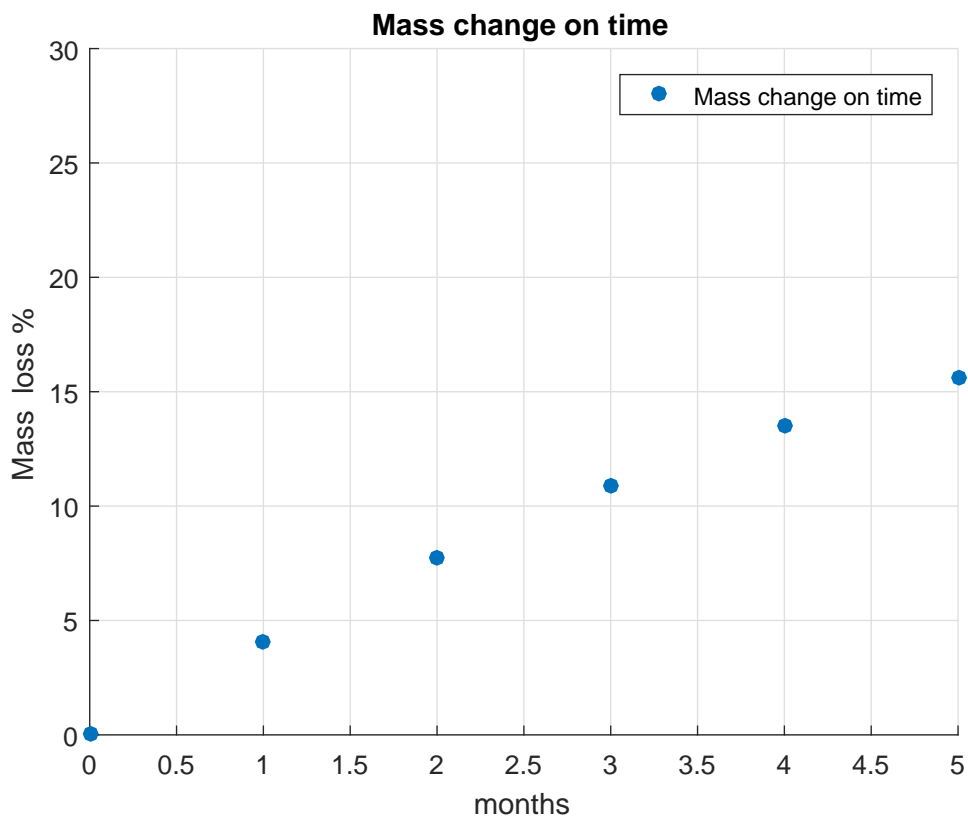
Σχήμα 5.33: Μοριακή κατανομή ($\sigma=0.943$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 14.6\%$

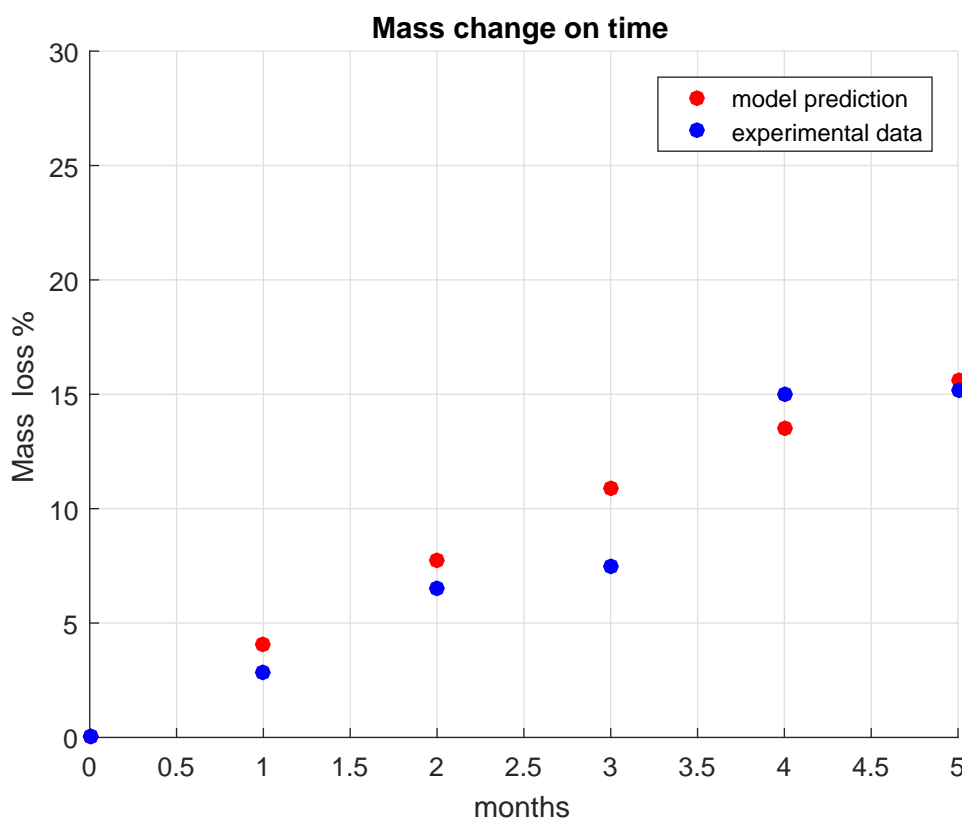
Αποτελέσματα για $\sigma = 1.041$



Σχήμα 5.34: Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)



Σχήμα 5.35: Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)



Σχήμα 5.36: Μοριακή κατανομή ($\sigma=1.041$)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 12.2\%$

5.2.1 Συμπεράσματα

Παρατηρούμε ότι μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων ουσιαστικά αναφερόμαστε σε διαφορετικό υλικό. Μικρή αύξηση της μέσης τιμής μ έχει ως αποτέλεσμα ραγδαία μείωση της συνολικής μάζας του υλικού καθώς μεγαλύτερη μέση τιμή συνεπάγεται περισσότερα μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, επομένως μικρότερη κατανάλωση από τους μικροοργανισμούς. Αντίστοιχα μείωση της τιμής μ συνεπάγεται αύξηση της των μορίων μικρών μοριακών βαρών και άυξημένη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Η τυπική απόκλιση είναι το μέτρο διασπόράς των τιμών γύρω από την μέση τιμή. Μεταβολή της τιμής της τυπικής απόκλισης δεν επηρεάζει αισθητά τα αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 6

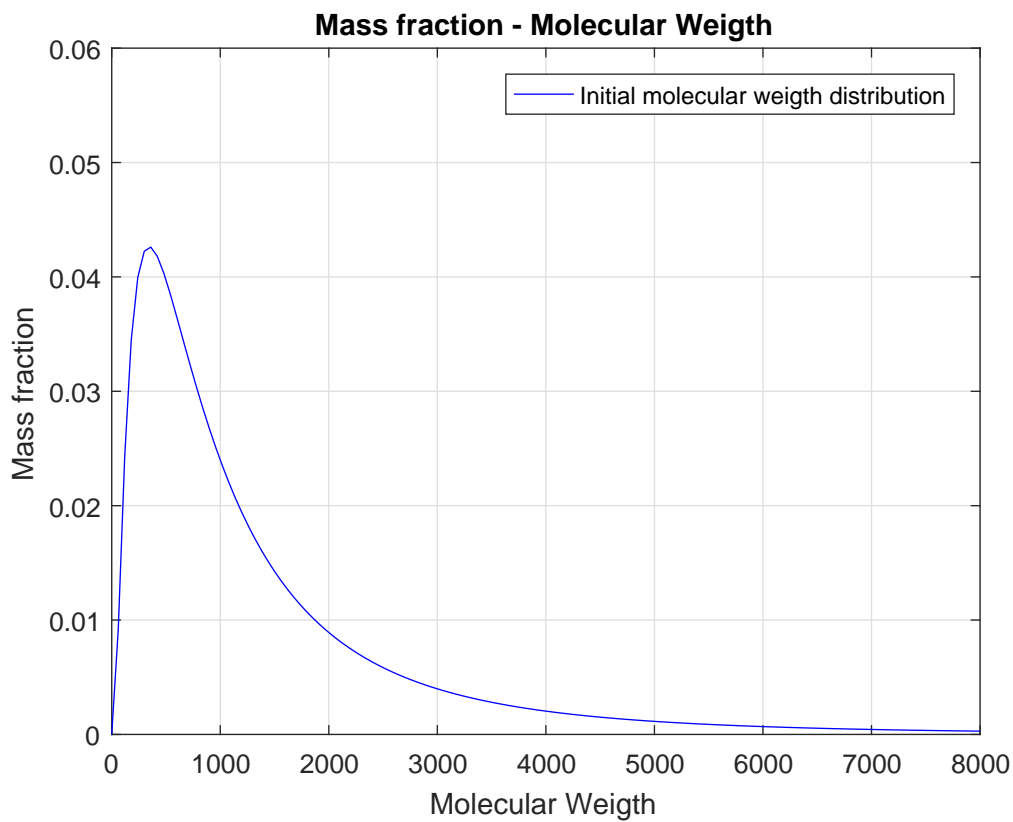
Βασική πρόβλεψη του μοντέλου

Στο κεφάλαιο αυτό παραθέτουμε αναλυτικά τα αποτελέσματα του μοντέλου θεωρώντας τις τιμές των παραμέτρων ίσες με τις ονομαστικές τους τιμές. Θεωρούμαι τρεις περιπτώσεις κάθε μία εκ των οποίων αντιστοιχεί σε διαφορετικό αριθμό σπασιμάτων. Συγκεκριμένα τρέχουμε το μοντέλο για τιμές $N = 5000, 10000, 20000$. Σε κάθε μία από τις περιπτώσεις πραγματοποιούμε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα που έχουμε στην διάθεση μας όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5.

Πίνακας 6.1: Ονομαστικές τιμές παραμέτρων

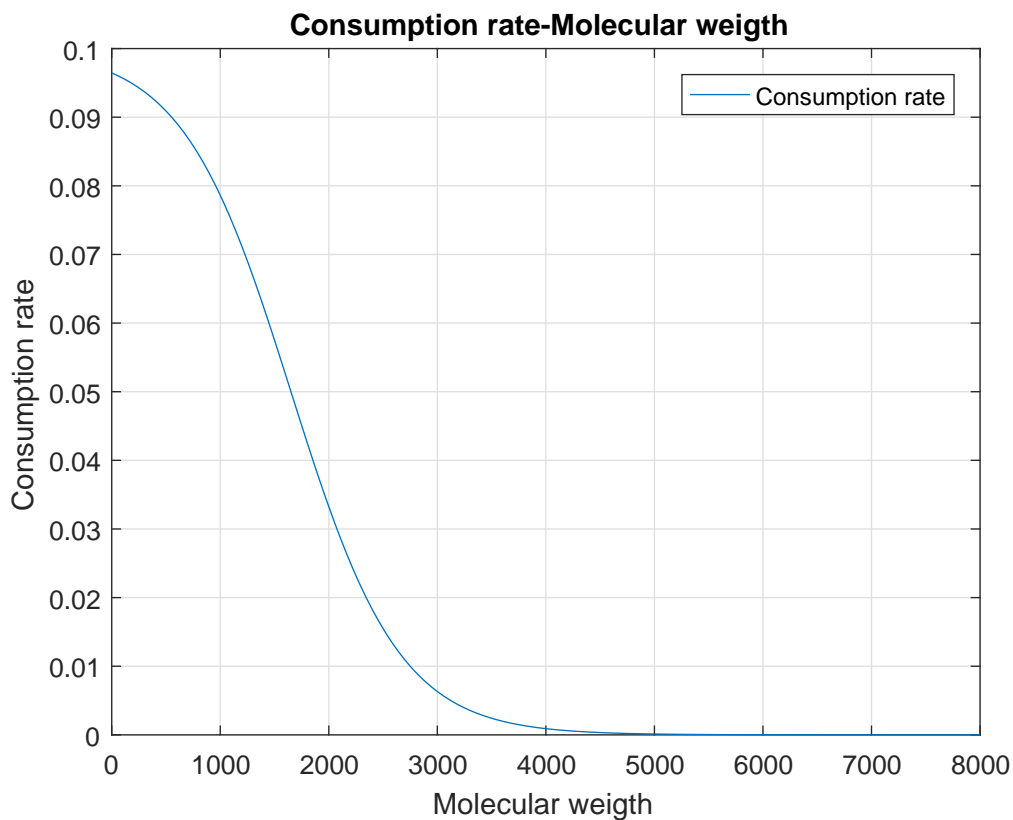
Παράμετρος	Ονομαστική τιμή
μ	6.81
σ	0.992
a_1	0.002
p_1	500
a_2	0.002
p_2	4500

Σύμφωνα με τις ονομαστικές τιμές των παραμέτρων μ, σ αυτές προκύπτει η αρχική κατανομή μοριακών βάρων του υλικού.



Σχήμα 6.1: Αρχική κατανομή μοριακών βαρών

Χρησιμοποιώντας τις ονομαστικές τιμές των παραμέτρων a_1 , p_1 , k_1 , a_2 , p_2 , k_2 , λαμβάνουμε τις αντίστοιχες εξισώσεις του ρυθμού κατανάλωσης μορίων και του ρυθμού β-οξείδωσης:

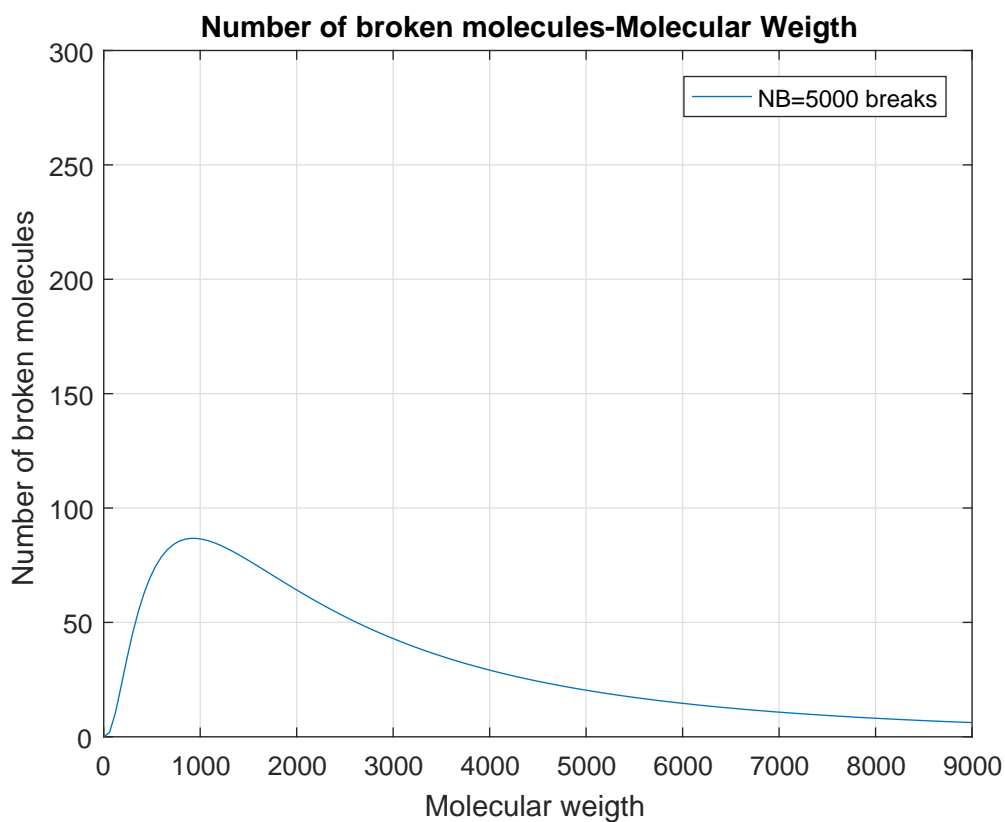


Σχήμα 6.2: Ρυθμός κατανάλωσης $\rho(M)$ και ρυθμός β-οξείδωσης

6.1 Περίπτωση 1η: $N = 5000$

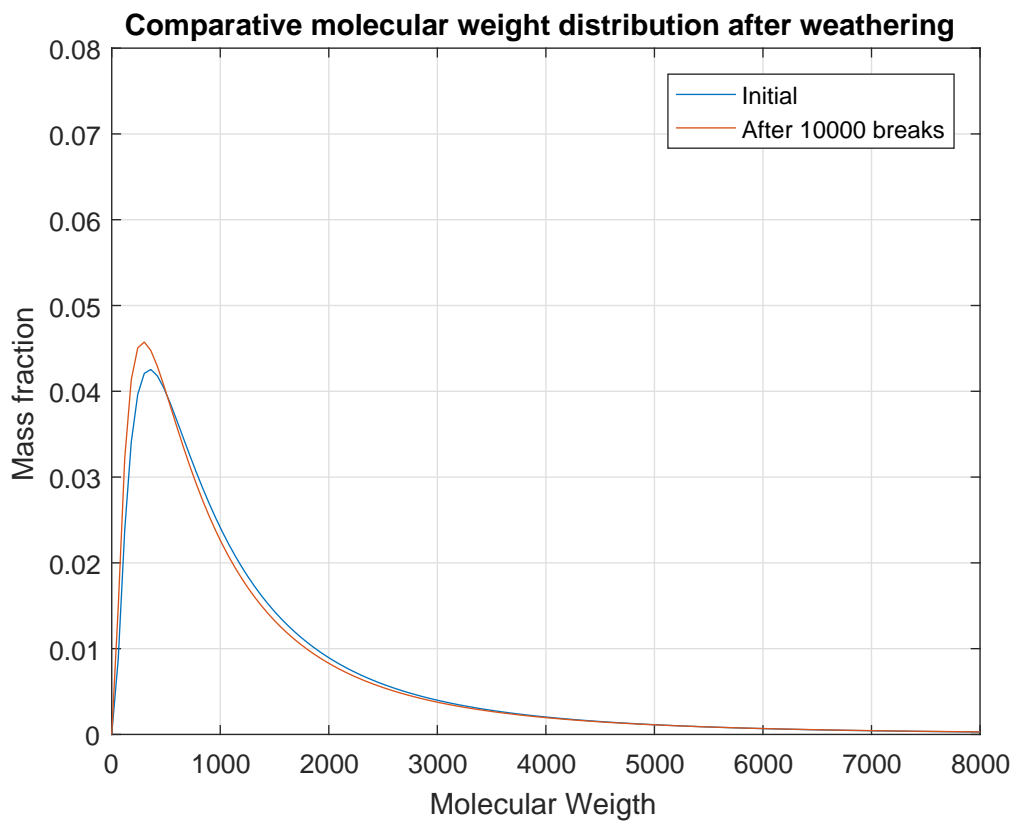
6.1.1 Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου

Η κατανομή των "σπασμάτων" ανά μοριακό βάρος για έναν συνολικό αριθμό σπασμάτων $N = 5000$:



Σχήμα 6.3: Κατανομή "σπασμάτων" ανά μοριακό βάρος ($N=5000$)

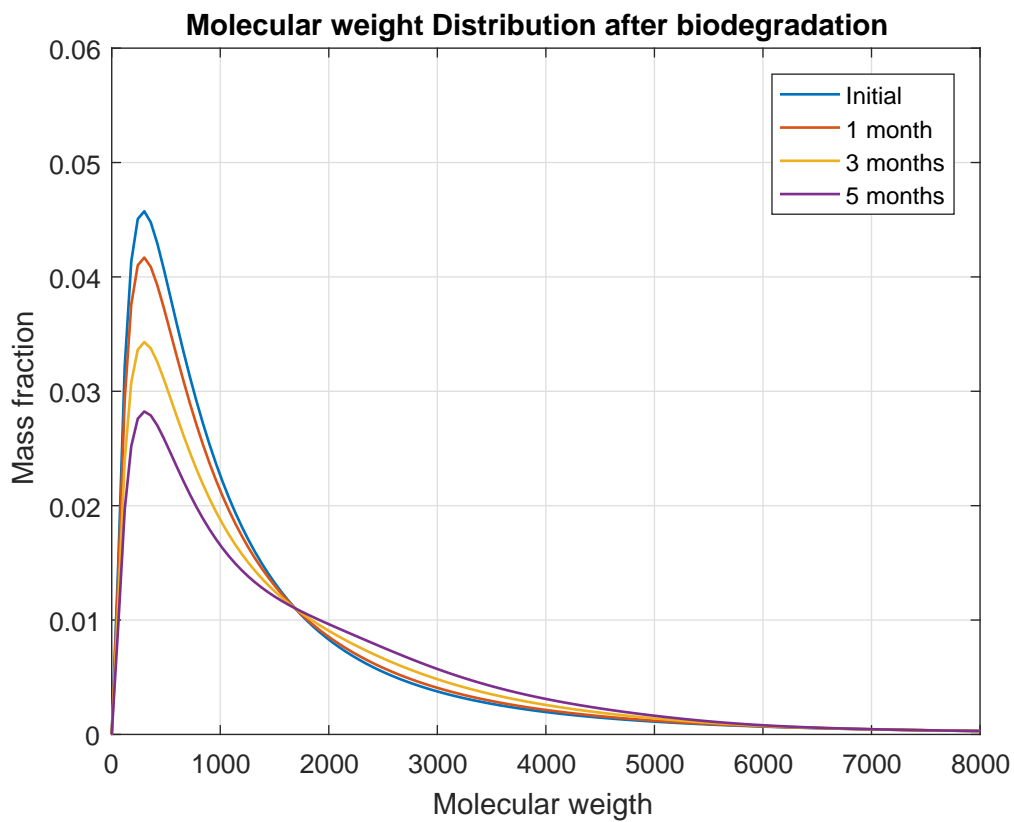
Σύγκριση της αρχικής μοριακής κατανομής του υλικού και της μοριακής κατανομής όπως προέκυψε έπειτα από την γήρανση του:



Σχήμα 6.4: Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό (N=5000)

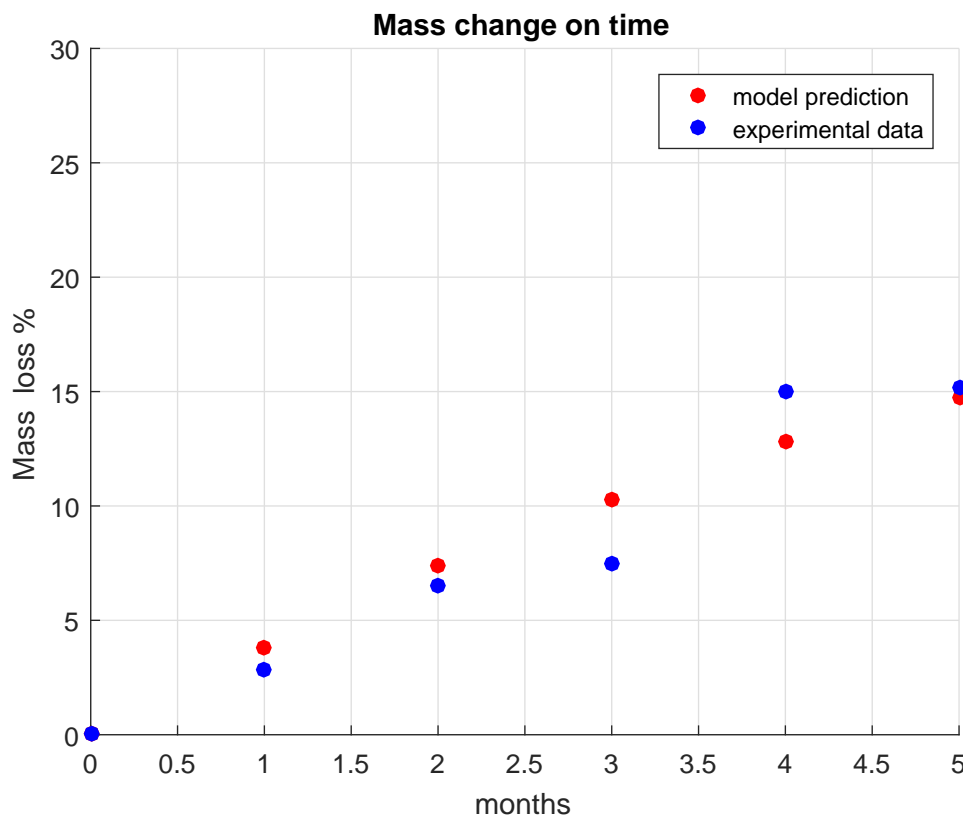
6.1.2 Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης

Η κατανομή των μοριακών βαρών του υλικού μετά την βιοαποικοδόμηση, θεωρώντας ως αρχική συνθήκη την μοριακή κατανομή του γηρασμένου πολυαιθυλενίου ύστερα από 1, 3 και 5 μήνες αντίστοιχα:



Σχήμα 6.5: Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση (N=5000)

Σύγκριση της πρόβλεψης του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα:



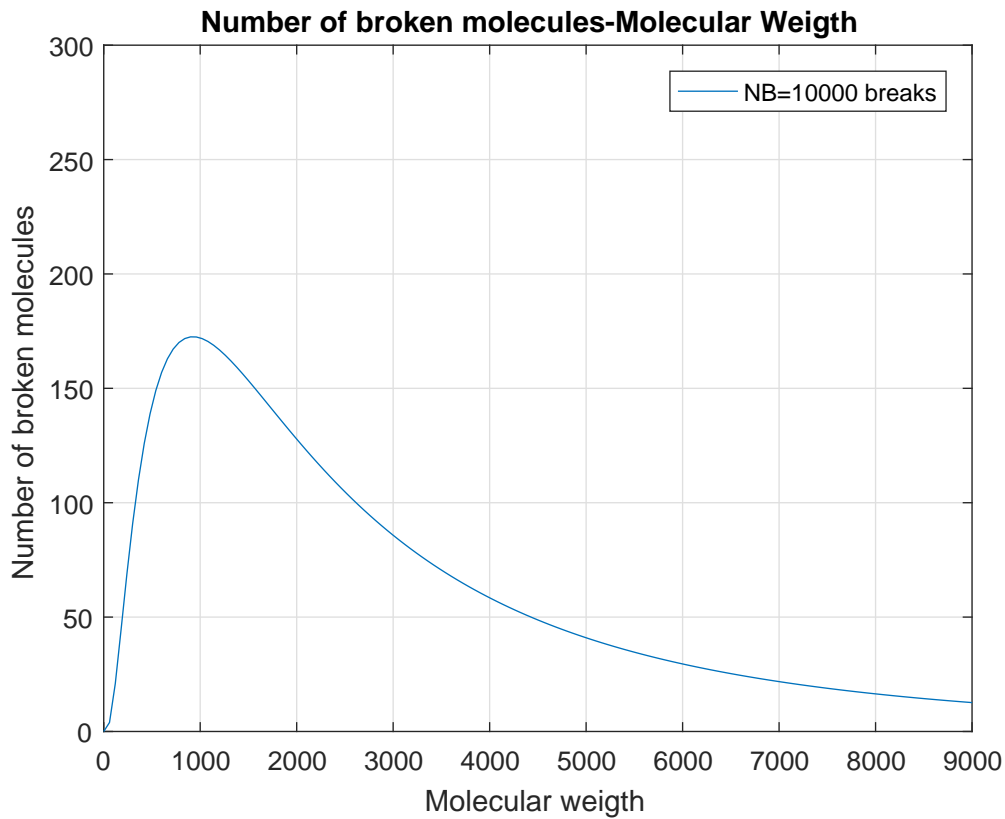
Σχήμα 6.6: Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου (N=5000)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 7.2\%$

6.2 Περίπτωση 2η: $N = 10000$

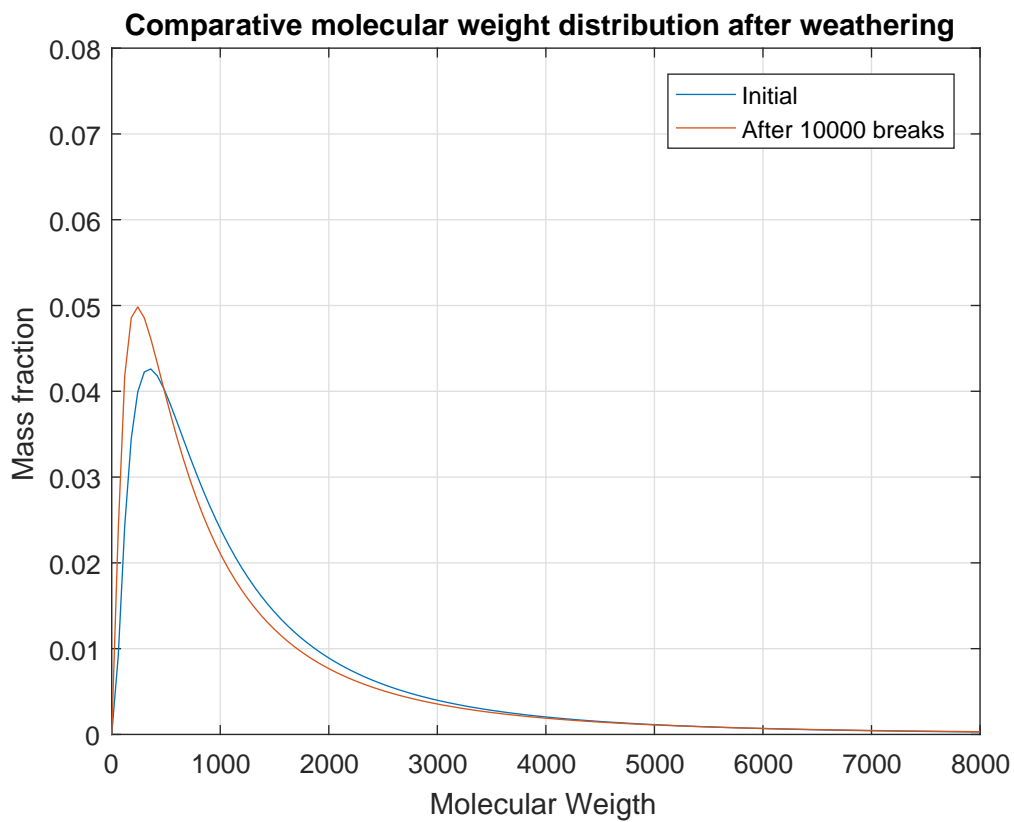
6.2.1 Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου

Η κατανομή των 'σπασιμάτων' ανά μοριακό βάρος για έναν συνολικό αριθμό σπασμάτων $N = 10000$:



Σχήμα 6.7: Κατανομή 'σπασιμάτων' ανά μοριακό βάρος ($N=10000$)

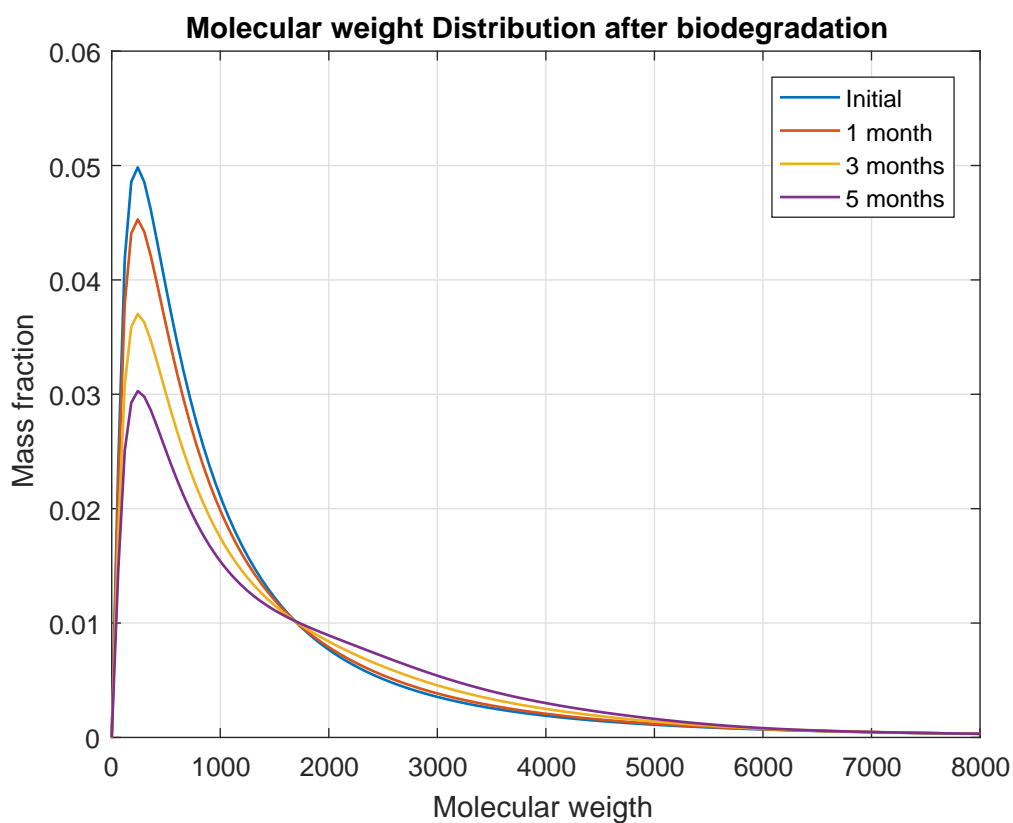
Σύγκριση της αρχικής μοριακής κατανομής του υλικού και της μοριακής κατανομής όπως προέκυψε έπειτα από την γήρανση του:



Σχήμα 6.8: Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό (N=10000)

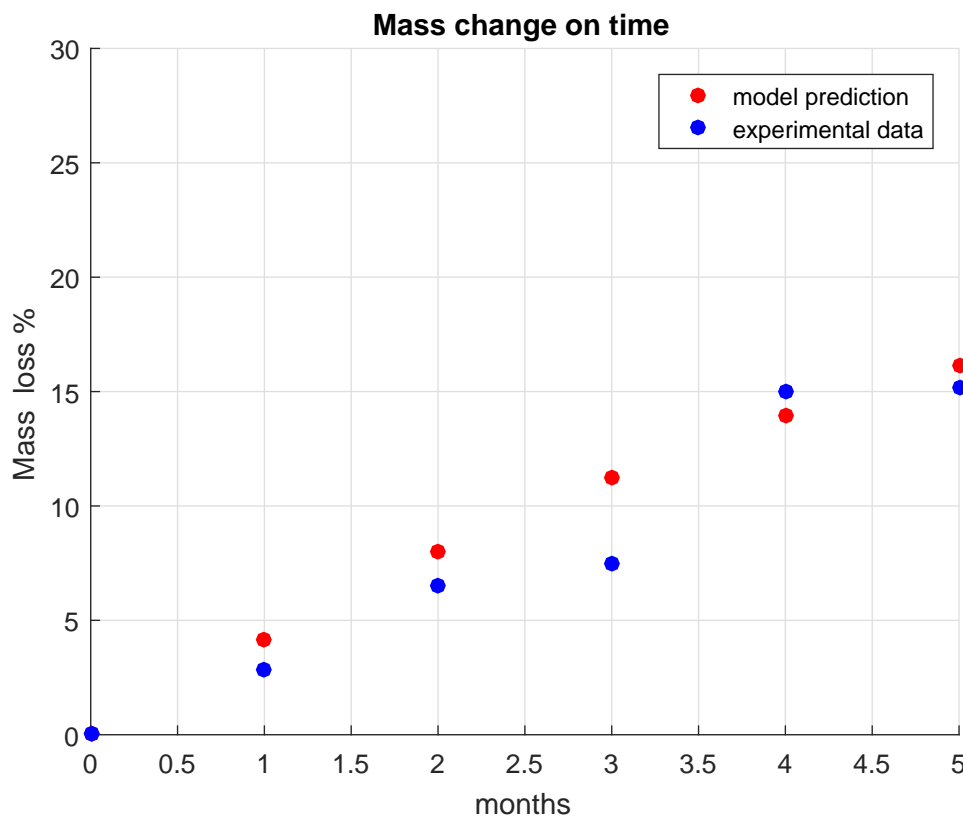
6.2.2 Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης

Η κατανομή των μοριακών βαρών του υλικού μετά την βιοαποικοδόμηση, θεωρώντας ως αρχική συνθήκη την μοριακή κατανομή του γηρασμένου πολυαιθυλενίου ύστερα από 1,3 και 5 μήνες αντίστοιχα:



Σχήμα 6.9: Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση (N=10000)

Σύγκριση της πρόβλεψης του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα:



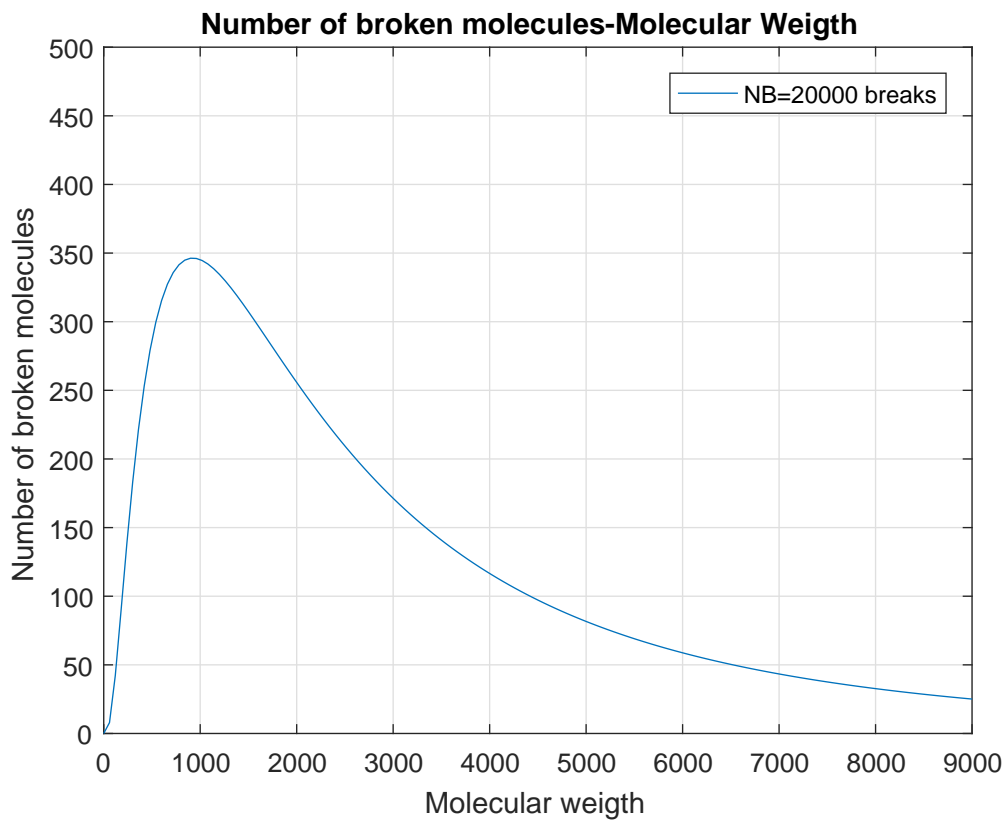
Σχήμα 6.10: Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου (N=10000)

Μέσο σφάλμα: $\bar{\epsilon} = 13.2\%$

6.3 Περίπτωση 3η: $N = 20000$

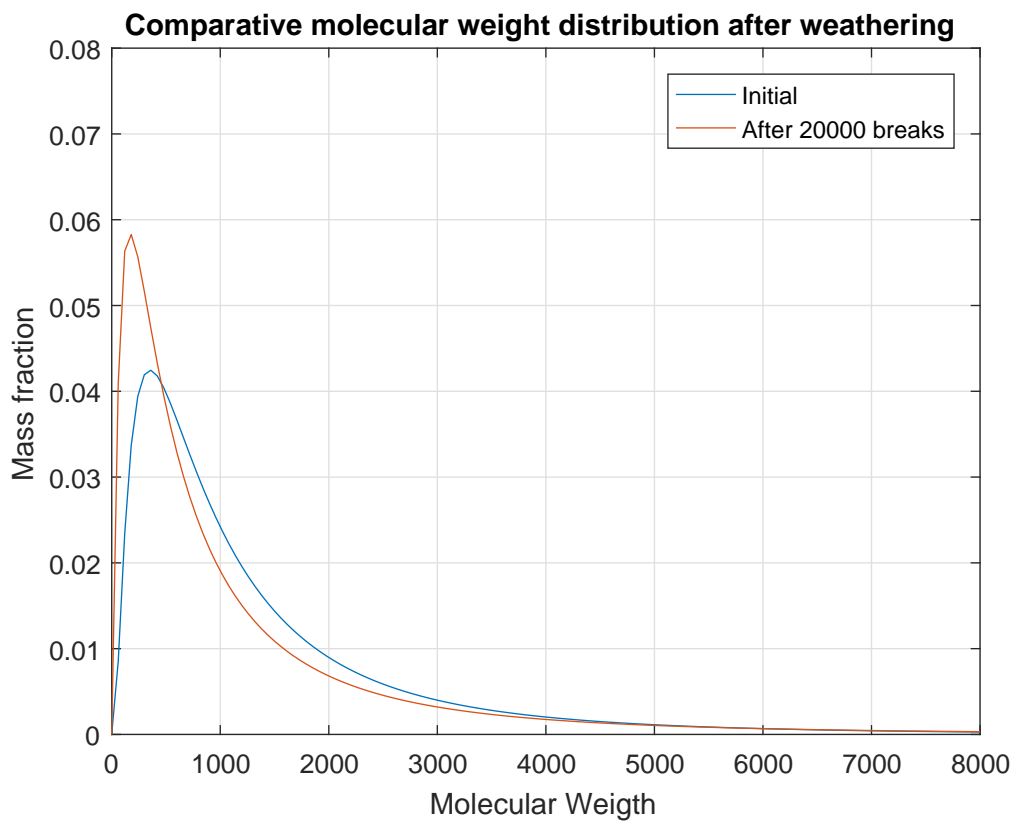
6.3.1 Μοριακή κατανομή φυσικά γηρασμένου πολυαιθυλενίου

Η κατανομή των 'σπασμάτων' ανά μοριακό βάρος για έναν συνολικό αριθμό σπασμάτων $N = 20000$:



Σχήμα 6.11: Κατανομή σπασμάτων ανά μοριακό βάρος ($N=20000$)

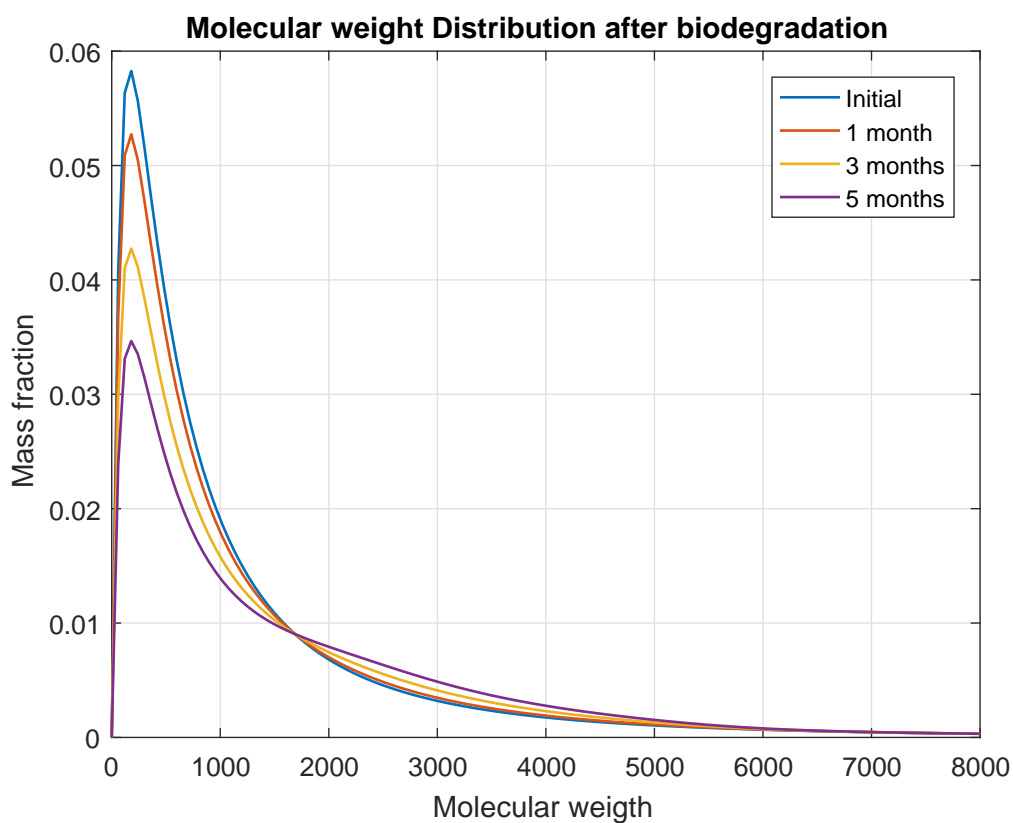
Σύγκριση της αρχικής μοριακής κατανομής του υλικού και της μοριακής κατανομής όπως προέκυψε έπειτα από την γήρανση του:



Σχήμα 6.12: Κατανομή μοριακών βαρών μετά τον θρυμματισμό (N=20000)

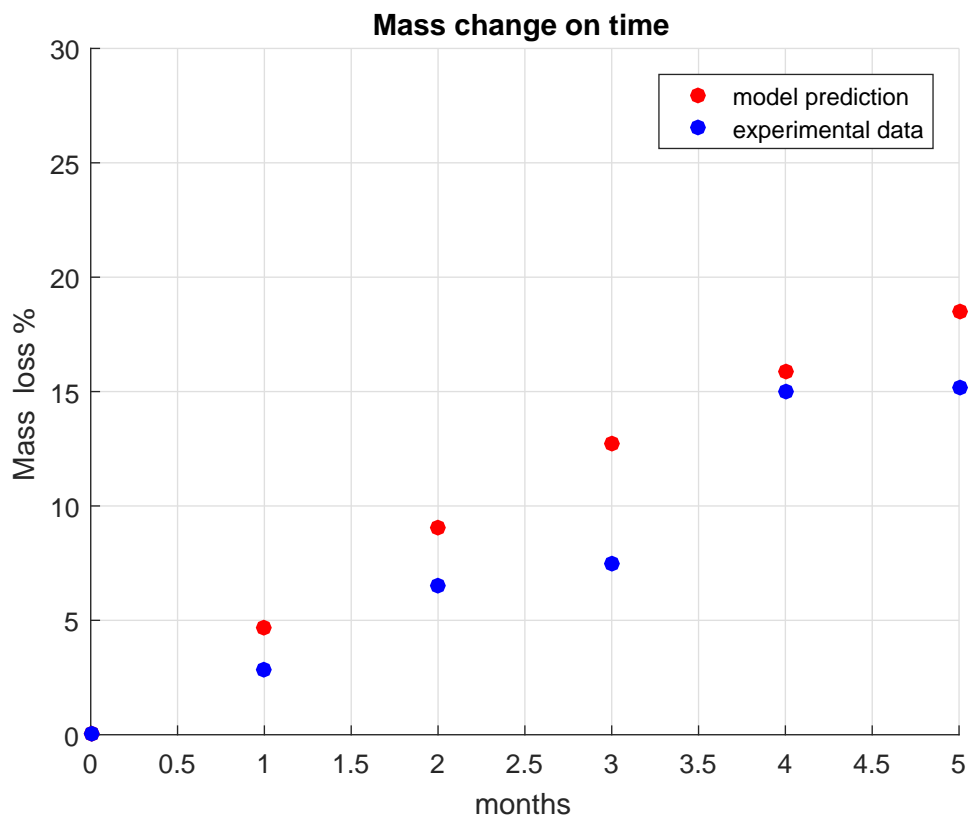
6.3.2 Αποτελέσματα βιοαποικοδόμησης

Η κατανομή των μοριακών βαρών του υλικού μετά την βιοαποικοδόμηση, θεωρώντας ως αρχική συνθήκη την μοριακή κατανομή του γηρασμένου πολυαιθυλενίου ύστερα από 1, 3 και 5 μήνες αντίστοιχα:



Σχήμα 6.13: Μοριακή κατανομή μετά την βιοαποικοδόμηση (N=20000)

Σύγκριση της πρόβλεψης του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα:



Σχήμα 6.14: Απώλεια μάζας-Σύγκριση πειραματικών δεδομένων-πρόβλεψη μοντέλου (N=20000)

Μέσο σφάλμα: $\bar{e} = 21.9\%$

6.4 Συμπεράσματα

Παρατηρούμε ότι αύξηση του συνολικού αριθμού σπασμάτων συνεπάγεται αύξηση στην συνολική απώλεια μάζας του υλικού. Το συμπέρασμα αυτό είναι προφανές καθώς αύξηση του συνολικού αριθμού σπασμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού θρυμματισμού, δηλαδή την αύξηση του αριθμού μορίων μικρού μοριακού βάρους τα οποία και καταναλώνονται γρηγορότερα από τους μικροοργανισμούς. Ακόμα παρατηρούμε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα συγκλίνουν περισσότερο όσο μειώνεται ο αριθμός σπασμάτων. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι για $N=5000, N=10000, N=20000$ έχουμε μέσο σφάλμα 7.2, 13.2 και 21.9 αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 7

Σύνοψη

Στην εργασία αυτή προτείνουμε ένα μοντέλο για την προσομοίωση των διεργασιών γήρανσης και θρυμματισμού του γραμμικού χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου LLDPE. Θεωρώντας λογαριθμική κατανομή μοριακών βαρών του υλικού παράγουμε ένα πίνακα κάθε στοιχείου του οποίου αποτελεί ένα μόριο του υλικού. Χρησιμοποιώντας την αρχική μοριακή κατανομή του υλικού υπολογίζουμε την πιθανότητα ενός μορίου να σπάσει σε σχέση με το μοριακό του βάρος. Με βάση την κατανομή της πιθανότητας κάθε μορίου συγκεκριμένου μοριακού βάρους να σπάσει, και έναν συγκεκριμένο συνολικό αριθμό σπασμάτων προσομοιώνουμε την διεργασία του θρυμματισμού, λαμβάνοντας μία καινούρια κατανομή μοριακών βαρών. Εκτιμάμε ότι η βιοαποικοδόμηση του πολυαιθυλενίου επιτυγχάνεται μέσω της κατανάλωσης μορίων μικρού μοριακού βάρους από τους μικροοργανισμούς και μέσω της μείωσης του μοριακού βάρους των μορίων κατά μια καρβοξυλομάδα μέσω μεταβολικών κύκλων της β-οξειδωσης. Υπολογίζουμε την μείωση του βάρους του υλικού σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές επιλύοντας ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων με άγνωστη μεταβλητή το βάρος των μορίων ανά μοριακό βάρος. Αναλύουμε την ευαισθησία του μοντέλου στις παραμέτρους του και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με πειραματικά δεδομένα.

Στο μοντέλο αυτό θεωρούμαι ότι όλα τα μόρια υπόκειται σε φωτο-οξειδωση, όχι μόνο τα επιφανειακά, διαφορά στην οποία ενδεχομένως να οφείλεται η απόκλιση πειραματικών δεδομένων και προβλέψεων. Μειονέκτημα του μοντέλου αποτελεί επίσης η θεωρητική προσέγγιση την αρχικής μοριακής κατανομής του υλικού καθώς και η απόρριψη ορισμένων εναλλακτικών χημικών μονοπατιών κατά την φωτο-οξειδωση του. Παρόλο αυτά ο σκελετός του μοντέλου δίνει την δυνατότητα εκτίμησης της βιοαποικοδόμησης και της γήρανσης όχι μόνο του πολυαιθυλενίου, αλλά και άλλων πολυμερών όπως το πολυστυρένιο ή άλλων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών τροποποιώντας τον ανάλογα. Σε κάθε περίπτωση η σύγκριση των προβλέψεων του παρόντος μοντέλου με πειραματικά δεδομένα υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές και εργαστηριακές συνθήκες είναι απαραίτητη για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με την εγχυρότητα και την ακρίβεια του.

Βιβλιογραφία

- [1] Fusako Kawai, Masaji Watanabe, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudatec, 2002. Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability, Elsevier*
- [2] W Yagoubi, A. Abdelhafidi, M Sebaa, S.F. Chariba 2015. Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra In: *Polymer Testing, Elsevier*
- [3] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudatec 2003. Computational method for analysis of polyethylene biodegradation In: *Journal of Computational and Applied Mathematics 161 (2003) 133–144*
- [4] A.V. Shyichuk and V.S. Lutsjak, 1994. A determination of simultaneous crosslinking and scission from MWD shape In: *Pergamon*
- [5] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, 2005. Mathematical modelling and computational analysis of enzymatic degradation of xenobiotic polymers In: *Applied Mathematical Modelling, Elsevier*.
- [6] Fusako Kawai, 2001. Microbial degradation of polyethers In: *Appl Microbiol Biotechnol (2002) 58:30–38*
- [7] Adams Tidjani, 1999. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions In: *Polymer Degradation and Stability, Elsevier*
- [8] Sudesh S. Fernando, Paul A. Christensen, Terry A. Egerton, Jim R. White, 2007. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene In: *Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 2163e2172*
- [9] M. A. Daro, I. M. Trojan, I. R. Jacobs, 1989. Degradation of polymer blends–IV. Natural weathering of blends with linear low density polyethylene In: *Pergamon Press plc*
bibitemCA Francesco Paolo La Mantia, 1983. Natural weathering of linear low density polyethylene–I In: *Pergamon Press Ltd.*
- [10] A. V. Shyichuk, I. J. R. White, 2000. Analysis of Chain-Scission and Crosslinking Rates in the Photo-oxidation of Polystyrene
- [11] I.H. Craig, J.R. White, A.V. Shyichuk, I. Syrotynska. Photo-Induced Scission and Crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE
- [12] Elena-Diana Comanita, Raluca Maria Hlihor, Cristina Ghinea, Maria Gavrilcsku. Occurrence of plastic waste in the environment: Ecological and health risks
- [13] PlasticsEurope. An analysis of European plastics production, demand and waste data
- [14] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, Shizue Hayashi. Analytical and computational techniques for exogenous depolymerization of xenobiotic polymers

- [15] Masaji Watanabe, Fusako Kawai, Masaru Shibata, Shigeo Yokoyama, Yasuhiro Sudate, Shizue Hayashi. Analysis of chain-scission and crosslinking rates in the photo-oxidation of polystyrene
- [16] Scott Lambert. Environmental risks of polymers and their degradation products, 2007

Παράρτημα Α΄

Κώδικας Ματλαβ