

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανίχνευση και Ανάλυση Μικροπλαστικών από Σωματίδια Φθοράς Ελαστικών (TWPs) με Αναλυτικές Τεχνικές

Νικολόπουλος Δημήτριος

Α.Μ. 1080175

Επιβλέπουσα: Χρυσή Καραπαναγιώτη, Καθηγήτρια

ΠΑΤΡΑ 2026

Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Χημείας

[Νικολόπουλος Δημήτριος]

©[2026] – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

1**. Χρυσή Κ. Καραπαναγιώτη**, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

2**. Δέσποινα Καλογιάννη**, Αν. Καθηγήτρια Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

3. **Γεώργιος Μπόκιας,** Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

SCHOOL OF NATURAL SCIENSES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTER's DIPLOMA THESIS

Detection and Analysis of Microplastics from Tire Wear Particles (TRPs) Using Analytical Techniques

Nikolopoulos Dimitrios

R.N. 1080175

Supervisor: Hrissi karapanagioti, Professor

PATRAS 2026

University of Patras, School of Natural sciences,
Department of Chemistry,
[Dimitrios Nikolopoulos]
© [2026] – All rights reserved

Three-Member Examination Committee

1. **Hrissi K. Karapanagioti**, Professor (Supervisor) Department of Chemistry, University of Patras

2**. Despoina Kalogianni**, As. Professor Department of Chemistry, University of Patras

3. **Georgios Mpokias**, Professor Department of Chemistry, University of Patras

Η παρούσα Διπλωματική αφιερώνεται στον πατέρα μου, στον Μπίλο

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος, του Τομέα Χημικής Ανάλυσης και Χημείας Περιβάλλοντος, του του Τήματος Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και ένα μέρος της στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Αειφορικής Διαχείρισης Αποβλήτων του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου.

Την επίβλεψή της είχε η καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κυρία Χρυσή Καραπαναγιώτη, την οποία ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη ενός θέματος που μελετάται πρώτη φορά σε αυτό το εργαστήριο και την καθοδήγησή της σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου από το προπτυχιακό ακόμα επίπεδο. Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή και φίλο κύριο Ανδρέα Τζαχρήστα για την άψογη συνεργασία και την βοήθεια του σε όλα τα στάδια της εργασίας μου υπήρξε η επιστημονική «πυξίδα» της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης την μεταδιδακτορική ερευνήτρια του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου κυρία Εκάβη Ίσαρη για την βοήθεια της, ιδιαίτερα στη μέθοδο του φθορισμού που αναλύεται παρακάτω, καθώς η βοήθεια της ήταν σημαντική για την υπέρβαση των δυσκολιών που αντιμετωπίστηκαν. Ευχαριστώ πολύ τον κύριο Πέτρο Κουτσούκο ομότιμο καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την τεχνική SEM – EDS που ήταν κομβικής σημασίας για την εργασία μου. Επίσης σημαντική ήταν η βοήθεια της υποψήφιας διδάκτορας του τμήματος γεωλογίας κυρίας Μαρίας Γεωργάκη για την βοήθεια της στην ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία. Ευχαριστώ ακόμη το εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Πανεπιστημίου Πατρών για την φασματοσκοπία Raman. Σημαντική ήταν κι η συνεισφορά του κύριου Αντώνιου Ζώτου, διευθυντή της εταιρίας ανακύκλωσης ελαστικών Herco Tyres, για την θετική του ανταπόκριση από την πρώτη μας επικοινωνία και την παροχή των δειγμάτων αναφοράς.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους και συναδέλφους στο εργαστήριο για την βοήθεια τους σε κάθε τι το οποίο χρειάστηκα όλο αυτό το διάστημα.

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εστιάζει στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης μεθοδολογικής προσέγγισης για την ανίχνευση, την απομόνωση και τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (Tire Wear Particles - TWPs), τα οποία αποτελούν μία από τις πιο κρίσιμες και περιβαλλοντικά επιβλαβείς κατηγορίες αναδυόμενων μικροπλαστικών. Τα TWPs παράγονται κατά τη μηχανική τριβή των ελαστικών με το οδόστρωμα, απελευθερώνοντας στο περιβάλλον σύνθετα σωματίδια ελαστομερών που φέρουν πληθώρα οργανικών και ανόργανων προσθέτων. Λόγω της πολύπλοκης χημικής τους σύστασης και της παρουσίας αιθάλης (carbon black), η απομόνωση και η ποσοτικοποίησή τους με συμβατικές μεθόδους παρουσιάζουν σημαντικές τεχνικές προκλήσεις, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάπτυξη καινοτόμων και βιώσιμων αναλυτικών προσεγγίσεων.

Στο πρώτο στάδιο της εργασίας, πραγματοποιήθηκε μελέτη και χαρακτηρισμός δειγμάτων ανακυκλωμένων ελαστικών καθώς και σωματιδίων από περιβαλλοντικά δείγματα (οδική σκόνη και ιζήματα παραλίας). Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας, του μεγέθους και της στοιχειακής τους σύστασης, επιστρατεύτηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διάχυσης Ακτίνων Χ (EDS) και την ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία. Η ταυτοποίηση της πολυμερούς μήτρας και των ελαστομερών (όπως το φυσικό καουτσούκ NR και το συνθετικό καουτσούκ SBR/BR)

πραγματοποιήθηκε μέσω Φασματοσκοπίας Raman και Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου (IR). Η φασματοσκοπία Raman επέτρεψε τη

διάκριση των χαρακτηριστικών ζωνών της άμορφης αιθάλης και των

πολυμερών αλυσίδων, παρά το έντονο υπόβαθρο φθορισμού.

Το καινοτόμο τμήμα της εργασίας επικεντρώθηκε στο στήσιμο και τη

βελτιστοποίηση μιας νέας, ευαίσθητης μεθόδου φθορισμού για την ανίχνευση και τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των TWPs. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η διαλυτοχρωμική φθορίζουσα χρωστική Nile Red (NR). Η μελέτη του συστήματος πραγματοποιήθηκε με Φασματοφωτομετρία Φθορισμού. Η ένταση του φθορισμού

παρουσίασε καλή γραμμική συσχέτιση με τη συγκέντρωση των σωματιδίων φθοράς ελαστικών με καλή ευαισθησία και αξιοπιστία. Συμπερασματικά, η εργασία αυτή συνεισφέρει σημαντικά στην περιβαλλοντική αναλυτική χημεία, αποδεικνύοντας ότι ο συνδυασμός προηγμένων μικροσκοπικών/φασματοσκοπικών τεχνικών (SEM-EDS, Raman, IR) με τη μέθοδο φθορισμού Nile Red επιτρέπει την πλήρη φυσικοχημική χαρτογράφηση και τον ακριβή προσδιορισμό των σωματιδίων TWPs στο περιβάλλον, ανοίγοντας το δρόμο για πιο αποτελεσματικά προγράμματα περιβαλλοντικής παρακολούθησης και νομοθετικής ρύθμισης.

Λέξεις-Κλειδιά: Σωματίδια Φθοράς Ελαστικών (TWPs), Μικροπλαστικά, Ηλεκτρονική

Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDS), Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία IR,

Φθορισμός, Nile Red.

Abstract

The present thesis focuses on the development of a comprehensive methodological approach for the detection, isolation, and physicochemical characterization of Tire Wear Particles (TWPs), which constitute one of the most critical and environmentally harmful categories of emerging microplastics. TWPs are generated during the mechanical friction between tires and the road surface, releasing complex elastomeric particles into the environment that carry a multitude of organic and inorganic additives. Due to their complex chemical composition and the presence of carbon black, their isolation and quantification using conventional methods present significant technical challenges, making the development of innovative and viable analytical approaches imperative.

In the first stage of the research, a study and characterization of recycled tire samples as well as particles from environmental samples (road dust and beach sediments) were conducted. To determine their morphology, size, and elemental composition, Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed in combination with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and coal petrography microscopy. The identification of the polymer matrix and elastomers (such as natural rubber NR and synthetic rubber SBR/BR) was carried out via Raman Spectroscopy and Infrared (IR) Spectroscopy. Raman spectroscopy enabled the differentiation of the characteristic bands of amorphous carbon black and polymer chains, despite the strong fluorescence background.

The innovative part of the thesis focused on the setup and optimization of a novel, sensitive fluorescence method for the detection and semi-quantitative determination of TWPs. For this purpose, the solvatochromic fluorescent dye Nile Red (NR) was utilized. The study of the system was conducted using Fluorescence Spectrophotometry. The fluorescence intensity exhibited a good linear correlation with the concentration of tire wear particles, demonstrating good sensitivity and reliability. In conclusion, this research significantly contributes to environmental analytical chemistry, demonstrating that the combination of advanced microscopic/spectroscopic techniques (SEM-EDS, Raman, IR) with the Nile Red fluorescence method enables the

complete physicochemical mapping and accurate determination of TWP particles in the environment, paving the way for more effective environmental monitoring programs and legislative regulation.

Keywords: Tire Wear Particles (TWPs), Microplastics, Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), Raman Spectroscopy, IR Spectroscopy, Fluorescence, Nile Red.

Περιεχόμενα

Α. Εισαγωγή 5
Α.1 Γενικά 7
Α.1.1 Τα ελαστικά 7
Α.1.2 Τα σωματίδια φθοράς ελαστικών 11
Α.1.3 Η Χημεία του Ελαστικού 13
Α.1.4 Νομοθετικό πλαίσιο 18
Α.2 Τεχνικές Δειγματοληψίας 20
Α.2.1 Γενικά 20
Α.2.2 Δείγματα Παραλίας 21
Α.2.3 Δείγματα Δρόμου 22
Α.3 Τεχνικές Απομόνωσης 24
Α.3.1 Διαχωρισμός με χρήση διαλύματος άλατος 24
Α.3.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης 26
Α.4 Τεχνικές Σήμανσης 30
Α.4.1. Φυσικοχημικές Αρχές και Μηχανισμοί Χρώσης 30
Α.4.2. Ιδιαιτερότητες και Προκλήσεις κατά τη Χρώση Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών (TWPs) 31
Α.4.3. Χημική Θεώρηση και Φθορισμομετρικές Ιδιότητες του (Nile Red) 32
Α.4.4. Μεθοδολογική Σύνδεση: Η Εφαρμογή της Nile Red στην Ταυτοποίηση των TWPs 33
Α.5 Τεχνικές Ανάλυσης και Ταυτοποίησης 35
Α.5.1 Εισαγωγή στις Ενόργανες Αναλυτικές Τεχνικές 35
Α.5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) 40
Α.5.3 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDS) 49
Α.5.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού 53
Α.5.5 Φασματοσκοπία Raman 61
Α.5.6 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR) 68
Α.5.7 Ανθρακοπετρογραφική Μικροσκοπία 72
Α.6 Περιβαλλοντική Πορεία, Επιπτώσεις και Γήρανση των Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών (TWPs) 75
Α.6.1 Μηχανισμοί Διασποράς και Τελική Κατάληξη 75
Α.6.2 Ροφητική Ικανότητα και Μεταφορά Τοξικών Ρύπων (PAHs) 76
Α.6.3 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία 77

Α.6.4 Μηχανισμοί και Επιδράσεις της Περιβαλλοντικής Γήρανσης 77
Α.7 Ανακύκλωση και Αξιοποίηση Ελαστικών Τέλους Κύκλου Ζωής (ELTs) 79
Α.7.1 Βιομηχανική Διαδικασία Μηχανικής Ανακύκλωσης 79
Α.7.2 Τεχνολογία Ελαστικοποιημένης Ασφάλτου (Rubberized Asphalt) 80
Α.7.3 Κατασκευή Προϊόντων Πολιτικής Μηχανικής και Αθλητικών Εγκαταστάσεων 81
Α.7.4 Θερμοχημική Αποδόμηση μέσω Πυρόλυσης 82
Α.7.5 Οικολογικοί Προβληματισμοί των Προϊόντων Ανακύκλωσης 83
Β. Πειραματικό Μέρος 85
Β.1. Απομόνωση με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας 87
Β.2 Δείγματα παραλίας 88
Β.2.1 Δειγματοληψία 88
Β.2.2 Απομόνωση δείγματος με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας 91
Β.2.3 Οξείδωση δείγματος 92
Β.3 Δείγματα δρόμου 93
Β.3.1 Δειγματοληψία 93
Β.3.2 Απομόνωση δείγματος με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας 94
Β.3.3 Οξείδωση δείγματος 95
Β.4 Φθορισμός μετά από χρώση με NR 99
Β.4.1 Παρασκευή διαλύματος NR 99
Β.4.2 Δημιουργία διαλυμάτων αιωρήματος ελαστικού 101
Γ. Αποτελέσματα 102
Γ.1 Δείγματα από ανακυκλωμένα ελαστικά 103
Γ.1.1 Επεξεργασία δειγμάτων με την μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας. 103
Γ.1.2 SEM – EDS 105
Γ.1.3 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο 111
Γ.1.4 Φασματοσκοπία IR 116
Γ.1.5 Φασματοσκοπία Raman 117
Γ.2 Δείγματα από άμμο ακτής 124
Γ.2.1 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο 124
Γ.3 Δείγματα από οδόστρωμα 128
Γ.3.1 Διαχωρισμός και απομόνωση δειγμάτων με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας. 128
Γ.3.2 SEM – EDS 131
Γ.3.3 IR 137
Γ.3.4 Φασματοσκοπία Raman 137
Γ.4 Σύγκριση Γήρανσης Περιβαλλοντικών με ανακυκλωμένα δείγματα 145

Γ.5 Φθορισμός 149
Γ.5.1 Μέθοδος και Προκλήσεις 149
Γ.5.2 Μέτρηση Αποχρωματισμού 150
Δ. Συζήτηση 154
Ε. Βιβλιογραφία 159

Α. Εισαγωγή

Α.1 Γενικά

Α.1.1 Τα ελαστικά

Στην επιστήμη των πολυμερών και τη χημεία υλικών, ο όρος «ελαστικά» ταυτίζεται με τα ελαστομερή.

Σύμφωνα με τον επίσημο ορισμό της IUPAC, ένα ελαστομερές είναι ένα πολυμερές που εμφανίζει ελαστικότητα τύπου καουτσούκ (rubber-like elasticity). Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα του υλικού να υφίσταται μεγάλες παραμορφώσεις (συχνά άνω του 200%) υπό την επίδραση σχετικά μικρών τάσεων και να ανακτά σχεδόν ακαριαία και πλήρως το αρχικό του σχήμα και μέγεθος με την άρση της παραμορφωτικής δύναμης.

Για να εμφανίσει ένα πολυμερές ελαστομερική συμπεριφορά, πρέπει να πληροί συγκεκριμένες δομικές προϋποθέσεις:

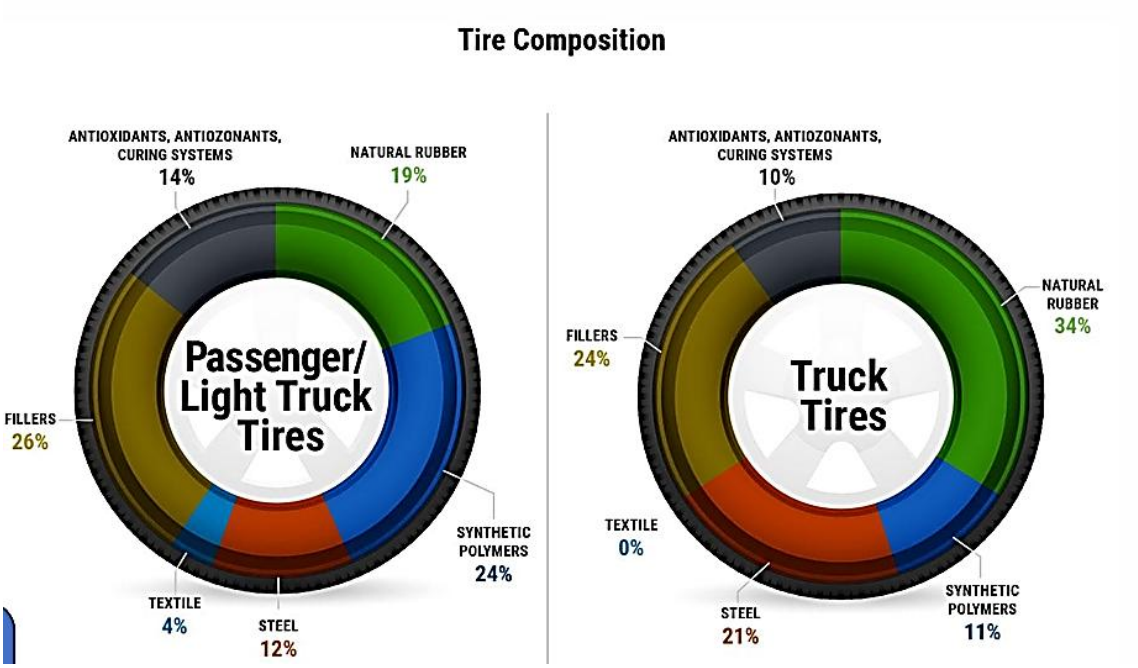
- **Μακριές πολυμερικές αλυσίδες**: Πρέπει να αποτελείται από μακρομόρια με υψηλή ευελιξία κορμού, ώστε να μπορούν να υιοθετούν πολλαπλές διαμορφώσεις στον χώρο (τυχαίες περιελίξεις).
- **Ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις**: Η απουσία ισχυρών δυνάμεων (όπως εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου ή υψηλή κρυσταλλικότητα) επιτρέπει στις αλυσίδες να ολισθαίνουν και να ξεδιπλώνονται ελεύθερα υπό τάση.
- **Χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης :** Η Χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού πρέπει να είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία λειτουργίας (π.χ. το φυσικό καουτσούκ έχει Tg ~70˚C). Σε αυτές τις συνθήκες, το πολυμερές βρίσκεται σε "ελαστώδη" κατάσταση.
- **Παρουσία Σταυροδεσμών (Cross-links):** Ένα αραιό τρισδιάστατο δίκτυο ομοιοπολικών δεσμών (όπως αυτοί που δημιουργούνται κατά τον βουλκανισμό) ενώνει τις γειτονικές αλυσίδες. Οι σταυροδεσμοί αποτρέπουν την πλαστική ροή (πλήρη ολίσθηση των αλυσίδων) και λειτουργούν ως «σημεία μνήμης» που επαναφέρουν το δίκτυο στην αρχική του γεωμετρία.

Το σύγχρονο ελαστικό του αυτοκινήτου συχνά εκλαμβάνεται εσφαλμένα ως ένα ομοιογενές προϊόν από απλό καουτσούκ. Στην πραγματικότητα, αποτελεί ένα από τα πλέον πολύπλοκα, πολυστρωματικά σύνθετα υλικά της σύγχρονης μηχανικής, σχεδιασμένο να ανταποκρίνεται σε ακραίες και συχνά αντικρουόμενες φυσικές απαιτήσεις. Η κύρια λειτουργία του δεν περιορίζεται απλώς στη συγκράτηση του αέρα υπό πίεση για την υποστήριξη του βάρους του οχήματος. Καλείται να μεταδώσει τις δυνάμεις επιτάχυνσης και πέδησης στο οδόστρωμα, να απορροφήσει τις μηχανικές κρούσεις από τις ανωμαλίες του εδάφους και να διασφαλίσει την κατευθυντικότητα με ελάχιστη απώλεια ενέργειας. Για την επίτευξη αυτών των στόχων, η αρχιτεκτονική του απαιτεί τη συνεργιστική συνύπαρξη δεκάδων διαφορετικών χημικών συστατικών και δομικών στοιχείων, τα οποία ενσωματώνονται υπό αυστηρές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Σε μακροσκοπικό επίπεδο, η ανατομία του ελαστικού διακρίνεται σε σαφώς οριοθετημένες ζώνες, καθεμία από τις οποίες φέρει εξειδικευμένη σύσταση. Το πέλμα, το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή με το οδόστρωμα, είναι κατασκευασμένο με γνώμονα τη μέγιστη αντοχή στην τριβή και τη βέλτιστη πρόσφυση. Αντιθέτως, το πλευρικό τοίχωμα σχεδιάζεται ώστε να παρουσιάζει υψηλή αντοχή στην κόπωση από τη συνεχή κάμψη κατά την κύλιση, προστατεύοντας παράλληλα τον εσωτερικό σκελετό. Ο σκελετός αυτός συνίσταται σε ένα πλέγμα από χαλύβδινα και υφασμάτινα λινά (από υλικά όπως νάιλον, ρεγιόν ή πολυεστέρα), επικαλυμμένα με ελαστομερές, τα οποία προσδίδουν τη δομική ακεραιότητα και την αντοχή στη φυγόκεντρο δύναμη. Τέλος, η στεφάνη, η οποία περιέχει δέσμες από χαλύβδινα σύρματα υψηλής αντοχής, αγκιστρώνει σταθερά το ελαστικό μεταφέροντας τις δυνάμεις στη μεταλλική ζάντα [14].

Σε μοριακό επίπεδο, η χημική βάση όλων των επιμέρους τμημάτων είναι ένα εξαιρετικά ρυθμισμένο μείγμα ελαστομερών. Παρότι το φυσικό καουτσούκ (Natural Rubber - NR), το οποίο εξάγεται από το δέντρο Hevea brasiliensis και αποτελείται κυρίως από cis-1,4-πολυισοπρένιο, παραμένει αναντικατάστατο λόγω της εξαιρετικής του αντοχής στη διάρρηξη και της χαμηλής παραγωγής θερμότητας, οι σύγχρονες απαιτήσεις επέβαλαν τη χρήση συνθετικών εναλλακτικών.

Η βιομηχανία βασίζεται κατεξοχήν σε συμπολυμερή στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) και πολυβουταδιένιο (BR), τα οποία συντίθενται πετροχημικά. Η αναλογία αυτών των τριών βασικών πολυμερών (NR, SBR, BR) μεταβάλλεται ριζικά ανάλογα με τη χρήση του ελαστικού. Για παράδειγμα, τα ελαστικά των επιβατικών οχημάτων κυριαρχούνται από SBR για καλύτερη πρόσφυση στο βρεγμένο και μικρότερη αντίσταση κύλισης, ενώ τα ελαστικά των βαρέων οχημάτων βασίζονται περισσότερο στο φυσικό καουτσούκ για αντοχή στα μεγάλα φορτία [2,6].



Εικόνα 1 Ανάλυση συστατικών ελαστικού σε επιβατικό όχημα και φορτηγό [https://www.ustires.org/tires-101]

Η αμιγής πολυμερική μήτρα, ωστόσο, είναι πρακτικά άχρηστη χωρίς τη διεργασία της ενίσχυσης. Η προσθήκη δραστικών πληρωτικών υλικών (fillers) αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο για την επίτευξη των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων. Ιστορικά, η αιθάλη (carbon black) αποτέλεσε το κύριο ενισχυτικό μέσο, προσφέροντας δραματική αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό, της σκληρότητας και της αντίστασης στην τριβή, αλληλοεπιδρώντας σε φυσικοχημικό επίπεδο με τις αλυσίδες του ελαστομερούς. Τις τελευταίες δεκαετίες, ωστόσο, η βιομηχανία έχει στραφεί δυναμικά στη χρήση του διοξειδίου του πυριτίου σε συνδυασμό με

οργανοσιλανικούς παράγοντες σύζευξης. Η τεχνολογία αυτή, ευρέως γνωστή ως "πράσινα ελαστικά" (green tires), επιτρέπει τη μείωση της αντίστασης κύλισης

(και συνεπώς την εξοικονόμηση καυσίμου) χωρίς να θυσιάζεται η πρόσφυση, αναδιαμορφώνοντας πλήρως το χημικό προφίλ του πέλματος [3].

Η ολοκλήρωση της δομής του ελαστικού επιτυγχάνεται μέσω της κρίσιμης θερμοχημικής διεργασίας του βουλκανισμού. Το αρχικό, πλαστικό και κολλώδες μείγμα μετατρέπεται σε ένα εξαιρετικά ελαστικό, θερμοσκληρυνόμενο τρισδιάστατο δίκτυο μέσω της δημιουργίας χημικών δεσμών (cross-links) μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων.

Α.1.2 Τα σωματίδια φθοράς ελαστικών

Ως σωματίδια φθοράς ελαστικών, Tire Wear Particles (TWPs), ορίζονται τα σωματίδια τα οποία δημιουργούνται από την μηχανική τριβή του ελαστικού με το οδόστρωμα. Το μέγεθός τους ποικίλει ανάλογα τον τύπο τους αλλά και την τριβή που προκάλεσε την παραγωγή τους. Αποτελούν έναν από τους πιο αναδυόμενους ρύπους της εποχής μας για πλήθος λόγων.

Η γένεση των Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών συνιστά μια δυναμική και εξαιρετικά περίπλοκη φυσικοχημική διεργασία, η οποία εκδηλώνεται στη διεπαφή μεταξύ του πέλματος του ελαστικού και του οδοστρώματος. Κατά την κύλιση του οχήματος, οι έντονες δυνάμεις τριβής και διάτμησης που αναπτύσσονται στο σημείο επαφής προκαλούν τη συνεχή μηχανική καταπόνηση και, τελικά, τη ρήξη του βουλκανισμένου πολυμερικού δικτύου. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η διαδικασία αυτή δεν αποτελεί έναν απλό, καθαρό θρυμματισμό του αρχικού υλικού. Υπό την επίδραση της στιγμιαίας αλλά ραγδαίας τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας και της υψηλής πίεσης, το ελαστομερές τείνει να αποκτά προσωρινά ημι-ρευστή συμπεριφορά. Σε αυτή τη φάση εγκλωβίζει στη μάζα του ορυκτά στοιχεία από την άσφαλτο, ανόργανη σκόνη, καθώς και μεταλλικά ιχνοστοιχεία από τη φθορά των συστημάτων πέδησης. Συνεπώς, τα σωματίδια που εκλύονται στο περιβάλλον αποτελούν στην πραγματικότητα ετερογενή συσσωματώματα, τα οποία στη διεθνή βιβλιογραφία περιγράφονται αυστηρότερα ως Σωματίδια Φθοράς Ελαστικού και Οδοστρώματος (Tire and Road Wear Particles - TRWPs).

Η μορφολογία και η τελική χημική σύσταση αυτών των συσσωματωμάτων εξαρτώνται άμεσα από τις θερμοδυναμικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη στιγμή της γένεσής τους. Σε συνθήκες ομαλής κύλισης, η μηχανική τριβή αποτελεί τον κύριο μηχανισμό, παράγοντας θραύσματα που διατηρούν σε μεγάλο βαθμό το αρχικό χημικό προφίλ του πέλματος. Αντιθέτως, σε περιπτώσεις απότομης επιτάχυνσης ή βίαιης πέδησης, αναπτύσσονται θερμοκρασίες που μπορούν να υπερβούν τοπικά τους διακόσιους βαθμούς Κελσίου. Υπό αυτές τις ακραίες συνθήκες, ενεργοποιούνται φαινόμενα θερμικής οξείδωσης και μερικής αποικοδόμησης των μακρομοριακών

αλυσίδων του στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) και του φυσικού καουτσούκ (NR). Το αποτέλεσμα της θερμομηχανικής αυτής καταπόνησης είναι η παραγωγή σωματιδίων με σημαντικά αλλοιωμένη επιφανειακή χημεία, ασύμμετρη γεωμετρία και αυξημένο πορώδες, χαρακτηριστικά τα οποία αυξάνουν δραματικά την ενεργή ειδική τους επιφάνεια [3].

Αναφορικά με την κατανομή του μεγέθους τους, τα παραγόμενα σωματίδια καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα, το οποίο εκτείνεται από την κλίμακα των νανομέτρων έως και αρκετά χιλιοστά, παράμετρος που καθορίζει άμεσα την περιβαλλοντική τους τύχη. Η ταξινόμηση και η μελέτη τους στη βιβλιογραφία βασίζονται κατά κύριο λόγο στην αεροδυναμική τους διάμετρο. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης μάζας απαρτίζεται από αδρά σωματίδια, με διάμετρο που συνήθως υπερβαίνει τα πενήντα μικρόμετρα και φτάνει έως τα εκατό ή και παραπάνω [1]. Λόγω του αυξημένου βάρους τους, τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν μικρό χρόνο παραμονής στον αέρα. Καθιζάνουν σε άμεση γειτνίαση με το οδικό δίκτυο, συσσωρεύονται στα ερείσματα των δρόμων και παρασύρονται μαζικά από τα όμβρια ύδατα. Η συγκεκριμένη κατηγορία αποτελεί την κύρια πηγή ρύπανσης των παρακείμενων εδαφών και των επιφανειακών υδάτινων αποδεκτών, τροφοδοτώντας τα οικοσυστήματα με σημαντικά φορτία μικροπλαστικών.

Στον αντίποδα, το λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων, αν και αντιπροσωπεύει μικρότερο ποσοστό της συνολικής εκλυόμενης μάζας, συγκεντρώνει το έντονο ενδιαφέρον της ατμοσφαιρικής χημείας και της αναλυτικής τοξικολογίας. Σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των δέκα μικρομέτρων (PM10) ή και των δυόμισι μικρομέτρων (PM2.5) παράγονται κυρίως μέσω των μηχανισμών θερμικής εξάχνωσης και επακόλουθης συμπύκνωσης [7]. Αυτά τα μικροσωματίδια συμπεριφέρονται ως αερολύματα, ικανά να παραμείνουν σε αιώρηση για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα και να μεταφερθούν μέσω των ρευμάτων του αέρα σε τεράστιες αποστάσεις, πλήττοντας περιοχές εκτός του αστικού ιστού. Ο εξαιρετικά μικρός τους όγκος επιτρέπει τη βαθιά διείσδυσή τους στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, καθιστώντας την ακριβή ανίχνευση και ποσοτικοποίησή τους με αναλυτικές τεχνικές μια από τις μεγαλύτερες σύγχρονες προκλήσεις.

Α.1.3 Η Χημεία του Ελαστικού

Η επιστήμη των ελαστικών αποτελεί ένα από τα πλέον πολύπλοκα πεδία της σύγχρονης χημείας υλικών, καθώς η κατασκευή τους απαιτεί τη σύνθεση ενός θερμοδυναμικά σταθεροποιημένου και κινητικά ελεγχόμενου πολυμερικού πλέγματος. Το σύγχρονο ελαστικό οχημάτων δεν αποτελεί μια απλή επικάλυψη από καουτσούκ, αλλά συνιστά ένα εξαιρετικά προηγμένο, πολυφασικό σύνθετο υλικό. Η χημική του σύσταση είναι μεθοδικά σχεδιασμένη ώστε να ανταποκρίνεται σε αυστηρές θερμομηχανικές απαιτήσεις, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα υψηλή πρόσφυση, ελαχιστοποίηση της αντίστασης κύλισης και μέγιστη αντοχή στη μηχανική καταπόνηση. Η κατανόηση της εσωτερικής χημικής αρχιτεκτονικής αυτού του μητρικού υλικού είναι θεμελιώδους σημασίας, καθώς καθορίζει τόσο τη μακροσκοπική μηχανική συμπεριφορά του ελαστικού όσο και τη μικροσκοπική και χημική φύση των σωματιδίων που αποκόπτονται στο περιβάλλον κατά τη χρήση του.

Η βάση κάθε ελαστικού δομείται γύρω από την ελαστομερή μήτρα, η οποία αποτελείται από ένα θερμοδυναμικά μη αναμίξιμο, αλλά κινητικά σταθεροποιημένο και ομογενοποιημένο μίγμα φυσικών και συνθετικών πολυμερών. Το φυσικό καουτσούκ (Natural Rubber - NR), το οποίο ταυτοποιείται δομικά ως σχεδόν αποκλειστικά cis-1,4-πολυϊσοπρένιο, προσδίδει στο υλικό εξαιρετική ελαστικότητα και αντοχή στη διάτμηση και τη θραύση. Η μοναδική αυτή ιδιότητα οφείλεται στην ικανότητα των μακρομοριακών αλυσίδων του φυσικού καουτσούκ να υφίστανται κρυστάλλωση υπό τάση (strain-induced crystallization), δημιουργώντας τοπικές δομές υψηλής τάξης που αποτρέπουν τη διάδοση μικρορωγμών. Ωστόσο, για την επίτευξη των απαιτούμενων ιδιοτήτων πρόσφυσης και φθοράς, το φυσικό καουτσούκ αναμιγνύεται εκτενώς με συνθετικά ελαστομερή, με κυριότερα το ελαστικό στυρενίου-βουταδιενίου (Styrene-Butadiene Rubber - SBR) και το πολυβουταδιένιο (Butadiene Rubber - BR). Το SBR, ως στατιστικό συμπολυμερές, αποτελεί το πλέον κρίσιμο συστατικό για τα ελαστικά επιβατικών οχημάτων. Η ακριβής ρύθμιση του μοριακού λόγου των μονομερών στυρενίου και βουταδιενίου, καθώς και η μικροδομή του βουταδιενίου (δηλαδή η αναλογία των vinyl ομάδων έναντι των cis και trans ισομερών),

επιτρέπει τη μικρορύθμιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερούς. Μια βελτιστοποιημένη T_g εξασφαλίζει ότι το ελαστικό διατηρεί την υστερητική του συμπεριφορά σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων και θερμοκρασιών, ισορροπώντας την πρόσφυση σε βρεγμένο οδόστρωμα με την απόδοση καυσίμου.

Η μηχανική ακεραιότητα και η τρισδιάστατη σταθερότητα αυτού του πολυμερικού μίγματος δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη διαδικασία του βουλκανισμού. Ο θειικός βουλκανισμός παραμένει η κυρίαρχη και πλέον εξελιγμένη βιομηχανική πρακτική, εγκαθιδρύοντας ένα εκτεταμένο δίκτυο ομοιοπολικών διασταυρώσεων (cross-links) μεταξύ των αλλυλικών θέσεων των πολυμερικών αλυσίδων. Η διαδικασία αυτή υπερβαίνει την απλή προσθήκη στοιχειακού θείου (S) και απαιτεί την παρουσία ενός σύμπλοκου συστήματος επιταχυντών (accelerators) και ενεργοποιητών (activators). Ως κύριοι ενεργοποιητές λειτουργούν το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το στεατικό οξύ ($C_{17}H_{35}COOH$), τα οποία αντιδρούν in situ κατά τη διάρκεια της ανάμιξης σχηματίζοντας στεατικό ψευδάργυρο $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$. Αυτό το λιπόφιλο σύμπλοκο μετάλλου διαλύεται στην ελαστομερή μήτρα και αλληλεπιδρά καταλυτικά με τους επιταχυντές, όπως οι σουλφεναμίδες (π.χ., N-κυκλοεξυλο-2-βενζοθειαζολοσουλφεναμίδη - CBS) ή οι θειαζόλες (π.χ., μερκαπτοβενζοθειαζόλιο - MBT). Το σύμπλοκο ψευδαργύρου-επιταχυντή διευκολύνει τη διάσπαση του οκταμελούς δακτυλίου του θείου, μειώνοντας δραστικά την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και οδηγώντας στον σχηματισμό ενεργών θειούχων θραυσμάτων. Η κινητική αυτής της αντίδρασης κατευθύνει τον σχηματισμό μονο-σουλφιδικών δι-σουλφιδικών και πολυ-σουλφιδικών γεφυρών. Η ακριβής αναλογία αυτών των δεσμών ορίζει την τελική εγκάρσια πυκνότητα διασύνδεσης του δικτύου, η οποία καθορίζει το μέτρο ελαστικότητας, την παραμένουσα παραμόρφωση και τη θερμική σταθερότητα του ελαστικού.

Πέραν του πολυμερικού δικτύου, η ενσωμάτωση ενισχυτικών πληρωτών (reinforcing fillers) είναι απολύτως κρίσιμη για τη δραστική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η αντίσταση στη διάσχιση και η αντοχή στην τριβή. Ιστορικά, η αιθάλη (Carbon Black) αποτέλεσε τον κύριο πληρωτή, προσδίδοντας

στο ελαστικό το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα του. Η αιθάλη συνίσταται από γραφιτικές δομές με υψηλή ειδική επιφάνεια και περίπλοκη μορφολογία συσσωματωμάτων (aggregates). Η αλληλεπίδρασή της με την ελαστομερή μήτρα δεν είναι απλώς φυσική αλλά ενέχει ισχυρές φυσικοχημικές δυνάμεις, εν μέρει λόγω της παρουσίας επιφανειακών λειτουργικών ομάδων στον άνθρακα, όπως φαινολικές, λακτονικές και καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες αναπτύσσουν δεσμούς με τις μακρομοριακές αλυσίδες. Τα τελευταία χρόνια, εντούτοις, το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) έχει αποκτήσει πρωτεύοντα ρόλο, ιδίως στα αποκαλούμενα "πράσινα ελαστικά" (green tires), καθώς μειώνει σημαντικά την αντίσταση κύλισης χωρίς να θυσιάζει την πρόσφυση. Η εισαγωγή του SiO_2, ωστόσο, εγείρει ένα σημαντικό θερμοδυναμικό εμπόδιο: η υδρόφιλη επιφάνειά του, γεμάτη από ομάδες σιλανόλης (Si-OH), παρουσιάζει εξαιρετικά φτωχή συμβατότητα με την υδρόφοβη πολυμερική μήτρα των υδρογονανθράκων. Η υπέρβαση αυτής της ασυμβατότητας επιτυγχάνεται αποκλειστικά μέσω της χρήσης διλειτουργικών οργανοσιλανίων, τα οποία δρουν ως χημικοί παράγοντες σύζευξης (coupling agents). Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο σιλάνιο είναι το δις-(τριαιθοξυσιλυλοπροπυλο)τετρασουλφίδιο (TESPT). Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, οι αλκοξυ-ομάδες του TESPT υδρολύονται και αντιδρούν μέσω συμπύκνωσης με τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια του πυριτίου. Ταυτόχρονα, το πολυθειούχο άκρο του μορίου διασπάται κατά τον βουλκανισμό και αντιδρά με τους διπλούς δεσμούς του ελαστομερούς, εγκαθιδρύοντας μια ισχυρή, ομοιοπολική γέφυρα μεταξύ της ανόργανης φάσης και του οργανικού δικτύου.

Η δομική ακεραιότητα του ελαστικού απειλείται διαρκώς από την οξειδωτική υποβάθμιση, η οποία προκαλείται από το όζον, το οξυγόνο, τη μηχανική καταπόνηση και την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι αλλυλικοί άνθρακες και οι εναπομείναντες διπλοί δεσμοί στη ραχοκοκαλιά του SBR και του NR είναι εξαιρετικά ευάλωτοι σε αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου και προσθήκης οξυγόνου. Για την αποτροπή της φωτο-οξειδωτικής και θερμικής αποικοδόμησης, καθώς και για την αναστολή της διάσπασης των μακρομοριακών αλυσίδων, προστίθεται ένα εξειδικευμένο κοκτέιλ αντιοξειδωτικών και αντιοζονωτικών ενώσεων. Η πλέον κρίσιμη ένωση σε αυτή την κατηγορία είναι η N-(1,3-διμεθυλοβουτυλο)-N'-φαινυλο-p-φαινυλενοδιαμίνη, γνωστή ως 6PPD. Το 6PPD είναι ένα υψηλής δραστικότητας παράγωγο της φαινυλενοδιαμίνης

που μεταναστεύει σταδιακά (blooming) στην επιφάνεια του ελαστικού [4]. Εκεί, δρα ως θυσιαζόμενος "δεσμευτής" ελεύθερων ριζών (radical scavenger) και αντιδρά απευθείας με το όζον και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, προστατεύοντας το πολυμερές δίκτυο. Κατά τη διαδικασία αυτή, το 6PPD οξειδώνεται, σχηματίζοντας το παράγωγο 6PPD-κινόνη (6PPD-quinone), ένα παραπροϊόν το οποίο αποτελεί σήμερα τον σημαντικότερο χημικό δείκτη (marker) για την ταυτοποίηση περιβαλλοντικών ρύπων που προέρχονται από ελαστικά.

Τέλος, η χημική σύνθεση ολοκληρώνεται με την προσθήκη πλαστικοποιητών και ελαίων επεξεργασίας, τα οποία διευκολύνουν την ενσωμάτωση και την ομοιόμορφη διασπορά των πληρωτών εντός του ιξώδους πολυμερούς κατά το στάδιο της ανάμιξης. Ιστορικά γινόταν ευρεία χρήση πετρελαιοειδών ελαίων δι-αρωματικών εκχυλισμάτων (Distillate Aromatic Extracts - DAE), όμως, λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε τοξικούς πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), η βιομηχανία έχει στραφεί σε επεξεργασμένα έλαια (Treated Distillate Aromatic Extracts - TDAE) και ναφθενικές ενώσεις [10]. Παρόλα αυτά, τα έλαια αυτά παραμένουν εγκλωβισμένα στο δίκτυο, λειτουργώντας ως λιπαντικά των αλυσίδων και επηρεάζοντας τη δυναμική μηχανική απόκριση του υλικού.

Αυτή η εξαιρετικά περίπλοκη, δυναμική και πυκνά διασυνδεδεμένη χημική μήτρα αποτελούμενη από ελαστομερή, σύμπλοκα ψευδαργύρου, θειούχες γέφυρες, λειτουργικοποιημένο άνθρακα, πυρίτιο συζευγμένο με σιλάνια και προστατευτικές αμίνες συνιστά το μητρικό υλικό από το οποίο γεννώνται τα σωματίδια φθοράς. Η βαθιά γνώση αυτής της σύστασης αποτελεί το θεμελιώδες θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας μελέτης, καθώς η αλλοίωση και ο κατακερματισμός αυτού του πλέγματος κατά την αλληλεπίδραση του ελαστικού με το οδόστρωμα παράγει τα TWPs. Η ταυτοποίηση των δεσμών του εν λόγω δικτύου μέσω Φασματοσκοπίας Raman, η οπτική και μορφολογική του ανάλυση μέσω SEM και η αποτίμηση της θερμικής σταθερότητας των επιμέρους πολυμερικών και ανόργανων συστατικών του μέσω TGA, προϋποθέτουν την πλήρη χαρτογράφηση αυτής της πολύπλοκης χημείας.

Με βάση αυτή τη λεπτομερή ανάλυση του μητρικού υλικού, το επόμενο στάδιο επικεντρώνεται στο πώς ακριβώς οι θερμομηχανικές δυνάμεις τριβής προκαλούν τη

θραύση αυτού του μοριακού δικτύου, οδηγώντας στη γένεση των TWPs και καθορίζοντας την τελική κατανομή των μεγεθών τους.

Α.1.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Η κανονιστική ρύθμιση και η νομοθετική πλαισίωση των εκπομπών των σωματιδίων φθοράς ελαστικών αποτελούν, μέχρι και σήμερα, ένα από τα πλέον ακανθώδη και δυσεπίλυτα ζητήματα στην παγκόσμια περιβαλλοντική ατζέντα. Σε αντίθεση με τις εκπομπές καυσαερίων των οχημάτων, οι οποίες υπόκεινται σε αυστηρά και συνεχώς επικαιροποιημένα όρια (όπως τα ευρωπαϊκά πρότυπα Euro), τα σωματίδια που προέρχονται από τη φθορά των ελαστικών, των φρένων και του οδοστρώματος στερούνταν ιστορικά στοχευμένης νομοθετικής μέριμνας. Το ρυθμιστικό κενό οφείλεται, εν πολλοίς, στην εγγενή δυσκολία τυποποίησης αξιόπιστων μεθοδολογιών για την ποσοτικοποίηση των εκπομπών αυτών σε πραγματικές συνθήκες οδήγησης, καθώς και στην πολυπλοκότητα του διαχωρισμού τους από τα γενικότερα αιωρούμενα σωματίδια του αστικού υποβάθρου. Εντούτοις, η κλιμάκωση της επιστημονικής ανησυχίας έχει κινητοποιήσει πρόσφατα τους νομοθετικούς μηχανισμούς, κυρίως σε ευρωπαϊκό επίπεδο, σηματοδοτώντας μια κρίσιμη μετάβαση από την απλή παρακολούθηση στη θέσπιση δεσμευτικών κανονισμών.

Στο πλαίσιο αυτό, το πρότυπο εκπομπών Euro 7 της Ευρωπαϊκής Ένωσης συνιστά το πρώτο ορόσημο παγκοσμίως, καθώς εισάγει για πρώτη φορά ρητά και θεσμοθετημένα όρια στις εκπομπές σωματιδίων από τα ελαστικά και τα συστήματα πέδησης. Η συγκεκριμένη ευρωπαϊκή οδηγία δεν εστιάζει αποκλειστικά στα οχήματα κινητήρων εσωτερικής καύσης, αλλά επεκτείνεται οριζόντια και στα ηλεκτρικά οχήματα, τα οποία, λόγω του αυξημένου βάρους των συσσωρευτών τους και της άμεσης παροχής υψηλής ροπής, τείνουν να παρουσιάζουν επιταχυνόμενους ρυθμούς φθοράς των ελαστικών [6]. Ο κανονισμός προωθεί την ανάπτυξη τυποποιημένων μεθόδων δοκιμής για την αξιολόγηση του ρυθμού φθοράς, με απώτερο σκοπό την επιβολή ορίων και την απόσυρση από την αγορά των ελαστικών με τη χείριστη περιβαλλοντική επίδοση ως προς την τριβή. Παράλληλα, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) εξετάζει αυστηρότερους περιορισμούς στη χρήση συγκεκριμένων προσθέτων στη βιομηχανία πολυμερών, με έμφαση στα μικροπλαστικά που προστίθενται σκόπιμα, αλλά και στη δυνητική απαγόρευση ή αντικατάσταση

επιβλαβών ενώσεων όπως το 6PPD, λόγω της καταγεγραμμένης οξείας τοξικότητας των μεταβολιτών του.

Αναφορικά με τις μελλοντικές προοπτικές, η διαχείριση των TWPs απαιτεί μια ολιστική προσέγγιση που υπερβαίνει την αυστηροποίηση των νομοθετικών πλαισίων. Σε επίπεδο επιστήμης των υλικών, ο κλάδος της βιομηχανίας ελαστικών στρέφεται ολοένα και περισσότερο προς την έρευνα για καινοτόμα, βιώσιμα ελαστομερή με αυξημένη αντοχή στην τριβή. Η ενσωμάτωση σύγχρονων νανοϋλικών, όπως δομών γραφενίου ή προηγμένων μορφών ενισχυμένου πυριτικού οξέος (silica), μελετάται εκτενώς για τη βελτίωση της μηχανικής συνοχής του πολυμερικού πλέγματος του πέλματος, μειώνοντας θεωρητικά τον όγκο των αποσπώμενων σωματιδίων χωρίς να διακυβεύεται η ασφάλεια και η πρόσφυση του οχήματος. Επιπρόσθετα, σε τεχνολογικό επίπεδο, εξετάζονται πειραματικές μηχανικές λύσεις συγκράτησης των σωματιδίων στην πηγή, μέσω πρωτοποριακών συστημάτων συλλογής που προσαρμόζονται στους θόλους των τροχών των οχημάτων. Παρά τις τεχνολογικές και νομοθετικές αυτές εξελίξεις, η πλήρης εξάλειψη της παραγωγής TWPs παραμένει ανεδαφική όσο ο παγκόσμιος στόλος οχημάτων στηρίζεται στη συμβατική επαφή ελαστικού-οδοστρώματος. Το γεγονός αυτό καθιστά την ανάπτυξη εξειδικευμένων τεχνικών περιβαλλοντικής παρακολούθησης, ταυτοποίησης και ανάλυσης στις οποίες θα επικεντρωθούν τα επόμενα κεφάλαια της παρούσας μελέτης επιτακτική αναγκαιότητα.

Α.2 Τεχνικές Δειγματοληψίας

Α.2.1 Γενικά

Η δειγματοληψία και η επακόλουθη απομόνωση των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) από πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες συνιστούν ίσως το πλέον απαιτητικό και κρίσιμο στάδιο της συνολικής αναλυτικής διαδικασίας. Η προσπάθεια συλλογής αντιπροσωπευτικών δειγμάτων εγκυμονεί σημαντικές μεθοδολογικές προκλήσεις, οι οποίες πηγάζουν κατά κύριο λόγο από την ακραία φυσικοχημική και μορφολογική ετερογένεια του ίδιου του αναλύτη. Πρωταρχικό εμπόδιο αποτελεί η τεράστια πολυδιασπορά του μεγέθους των παραγόμενων σωματιδίων, η οποία εκτείνεται σε ένα ευρύτατο συνεχές φάσμα, ξεκινώντας από την κλίμακα των νανομέτρων, όπως προκύπτει από τη θερμική εξάχνωση και συμπύκνωση των υλικών του ελαστικού, και καταλήγοντας σε αδρά θραύσματα της τάξης των χιλιοστών. Αυτή η διακύμανση καθιστά πρακτικά αδύνατη τη χρήση μιας καθολικής τεχνικής συλλογής, αναγκάζοντας τους ερευνητές να προσαρμόζουν τον εξοπλισμό δειγματοληψίας (π.χ. συλλέκτες αέρα, δίχτυα πλαγκτού, δειγματολήπτες ιζημάτων) ανάλογα με το στοχευόμενο κλάσμα μεγέθους, διακινδυνεύοντας ωστόσο την υποεκτίμηση άλλων κλασμάτων [3].

Πέραν του μεγέθους, η εγγενής τάση των TWPs να συσσωματώνονται ακαριαία κατά τη γένεσή τους με ορυκτά υλικά του οδοστρώματος (σχηματίζοντας τα TRWPs) μεταβάλλει δραστικά τις φυσικές τους ιδιότητες και, κυρίως, την ειδική τους πυκνότητα. Το καθαρό βουλκανισμένο ελαστομερές διαθέτει συνήθως πυκνότητα ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή του νερού, ωστόσο η προσκόλληση ανόργανων σωματιδίων, όπως ο χαλαζίας από την άσφαλτο, αυξάνει σημαντικά τη φαινομενική πυκνότητα του συσσωματώματος. Το γεγονός αυτό περιπλέκει σε εξαιρετικό βαθμό το μεταγενέστερο στάδιο της απομόνωσης, καθώς οι συμβατικές μέθοδοι διαχωρισμού βάσει πυκνότητας, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην ανάλυση άλλων μικροπλαστικών (όπως το πολυαιθυλένιο ή το πολυπροπυλένιο με χρήση διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου), καθίστανται ανεπαρκείς, απαιτώντας τη χρήση διαλυμάτων υψηλής πυκνότητας (π.χ. βρωμιούχου ψευδαργύρου ή πολυβολφραμικού νατρίου), τα

οποία είναι συχνά τοξικά, κοστοβόρα και επιδρούν αλλοιωτικά στη χημική υπογραφή των σωματιδίων.

Επιπρόσθετα, η περιβαλλοντική γήρανση (environmental aging) και η φωτοοξείδωση μεταβάλλουν την επιφανειακή χημεία των σωματιδίων, επηρεάζοντας την υδροφοβικότητά τους και την ικανότητά τους να αλληλεπιδρούν με τα εργαλεία δειγματοληψίας. Ένα ακόμη σημαντικό αναλυτικό εμπόδιο έγκειται στον ισχυρό «θόρυβο υποβάθρου» (background noise) που χαρακτηρίζει τα περιβαλλοντικά δείγματα. Τα TWPs συνυπάρχουν στο περιβάλλον με τεράστιες ποσότητες φυσικής οργανικής ύλης (όπως υπολείμματα φύλλων και χουμικών οξέων) και ανόργανων σωματιδίων με παρόμοια μακροσκοπική όψη (όπως η αιθάλη και το κάρβουνο). Το σκούρο χρώμα και η ακανόνιστη μορφολογία των σωματιδίων ελαστικών καθιστούν την οπτική τους ταυτοποίηση, ακόμη και με στερεομικροσκόπιο, εξαιρετικά αναξιόπιστη, καθιστώντας τα στάδια της προσεκτικής απομόνωσης και της κατάλληλης χημικής ή ενζυμικής κατεργασίας (πέψης) απολύτως κρίσιμα για την αφαίρεση των παρεμβολών πριν από την εφαρμογή των προηγμένων φασματοσκοπικών τεχνικών [12].

Α.2.2 Δείγματα Παραλίας

Η πρώτη μεθοδολογική προσέγγιση που εφαρμόζεται για τη συλλογή σωματιδίων εστιάζει στο παράκτιο περιβάλλον, και ειδικότερα στη δειγματοληψία αμμώδους ιζήματος. Τα παράκτια οικοσυστήματα αποτελούν συχνά περιοχές τελικής απόθεσης για απορριφθέντα ελαστικά, τα οποία, εκτεθειμένα στην έντονη ηλιακή ακτινοβολία, τις θερμικές διακυμάνσεις και τη διαρκή μηχανική καταπόνηση από τον κυματισμό και την τριβή με την άμμο, υφίστανται επιταχυνόμενη περιβαλλοντική αποδόμηση. Υπό αυτές τις συνθήκες, ένα εγκαταλελειμμένο ελαστικό στην ακτογραμμή λειτουργεί ως μια ενεργή σημειακή πηγή (point source) συνεχούς απελευθέρωσης μικροπλαστικών και TWPs στο άμεσο περιβάλλον του.

Προκειμένου να αποτυπωθεί με ακρίβεια η τοπική διασπορά και η χωρική κατανομή των σωματιδίων, ο σχεδιασμός της δειγματοληψίας υιοθετεί ένα στοχευμένο

πρωτόκολλο, επικεντρωμένο στο μικροπεριβάλλον της πηγής ρύπανσης. Η συλλογή του αμμώδους υποστρώματος πραγματοποιείται στρατηγικά σε τρία διακριτά σημεία αναφοράς: αρχικά στην άμεση εξωτερική περίμετρο (παρακείμενη άμμος) για την εκτίμηση της ακτινωτής διασποράς, έπειτα στο υποκείμενο ίζημα ακριβώς κάτω από το ελαστικό, όπου ευνοείται η βαρυτική συσσώρευση βαρύτερων θραυσμάτων και πολυμερικών εκχυλισμάτων λόγω της απουσίας έντονης αιολικής διασποράς, και τέλος, στο εσωτερικό κοίλωμα του ελαστικού. Ο εσωτερικός αυτός χώρος τείνει να λειτουργεί ως φυσική παγίδα κατακράτησης τόσο του αρχικού υλικού που αποκολλάται, όσο και των περιβαλλοντικών ιζημάτων.

Σε πρακτικό επίπεδο, η διαδικασία πεδίου εκτελείται με τη χρήση απλών χειροκίνητων σκαπτικών εργαλείων, όπως ειδικά διαμορφωμένα φτυάρια δειγματοληψίας, για την προσεκτική αφαίρεση του επιφανειακού στρώματος της άμμου (συνήθως τα πρώτα 2 έως 5 εκατοστά), όπου συγκεντρώνεται ο κύριος όγκος των μικροπλαστικών λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας [5]. Ακολούθως, τα συλλεχθέντα δείγματα τοποθετήθηκαν και σφραγίστηκαν άμεσα σε καθαρές, πολυμερείς σακούλες αποθήκευσης. Η επιλογή αυτής της μεθόδου αποθήκευσης διασφαλίζει την πρακτική και ασφαλή μεταφορά του όγκου της άμμου στο εργαστήριο, προκειμένου να ακολουθήσουν τα απαιτητικά στάδια της ξήρανσης, του κοσκινίσματος και του διαχωρισμού μέσω πυκνότητας.

Α.2.3 Δείγματα Δρόμου

Η δεύτερη μεθοδολογική προσέγγιση εστιάζει στη συλλογή οδικής σκόνης (road dust) από στρατηγικά επιλεγμένα σημεία του αστικού οδικού δικτύου, τα οποία χαρακτηρίζονται ως «θερμά σημεία» (hotspots) παραγωγής σωματιδίων. Για τον σκοπό αυτό, η δειγματοληψία επικεντρώθηκε σε οδικούς κόμβους και κυκλικούς σταυροδρόμια, όπου οι δυναμικές καταπονήσεις των ελαστικών είναι μέγιστες. Στις περιοχές αυτές, τα οχήματα υποβάλλονται σε διαρκείς και έντονες μεταβολές της κινητικής τους κατάστασης, οι οποίες περιλαμβάνουν απότομη πέδηση (επιβράδυνση), γωνιακή επιτάχυνση κατά τη στροφή και επακόλουθη επιτάχυνση κατά την έξοδο από

τον κόμβο. Οι δυνάμεις τριβής και διάτμησης που αναπτύσσονται σε αυτές τις ζώνες υπερβαίνουν σημαντικά εκείνες που ασκούνται κατά τη διάρκεια της κίνησης με σταθερή ταχύτητα σε ευθύγραμμο τμήμα του δρόμου, με αποτέλεσμα την αυξημένη αποκόλληση πολυμερικού υλικού από το πέλμα των ελαστικών.

Η τεχνική συλλογής που εφαρμόστηκε βασίζεται στην ενεργητική αναρρόφηση της σκόνης με τη χρήση φορητής ηλεκτρικής σκούπας χειρός, εξοπλισμένης με κατάλληλα φίλτρα κατακράτησης. Η επιλογή της αναρρόφησης έναντι του απλού χειροκίνητου καθαρισμού (σκουπίσματος) πλεονεκτεί σημαντικά, καθώς επιτρέπει την αποτελεσματική απόσπαση των σωματιδίων που βρίσκονται εγκλωβισμένα στη μακρο-υφή (macro-texture) του τάπητα της ασφάλτου. Η οδική σκόνη δεν επικάθεται μόνο στην επιφάνεια, αλλά τείνει να συσσωρεύεται στις κοιλότητες και τις ρωγμές του οδοστρώματος, καθιστώντας την αναρρόφηση την πλέον ενδεδειγμένη μέθοδο για τη συλλογή του λεπτόκοκκου κλάσματος των TWPs και TRWPs, το οποίο είναι και το πλέον ενδιαφέρον από αναλυτική και τοξικολογική άποψη.

Κατά τη διαδικασία, η δειγματοληψία διεξήχθη περιμετρικά του κόμβου, καλύπτοντας τις ζώνες όπου η αλληλεπίδραση ελαστικού-οδοστρώματος είναι πιο έντονη. Η συλλεχθείσα σκόνη, η οποία αποτελεί ένα εξαιρετικά ετερογενές μίγμα που περιλαμβάνει σωματίδια ελαστικών, υπολείμματα πέδησης, ορυκτά υλικά και ατμοσφαιρικούς ρύπους, μεταφέρθηκε στο εργαστήριο σε σφραγισμένα δοχεία. Η χρήση της ηλεκτρικής αναρρόφησης διασφαλίζει τη λήψη ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος του «συνολικού φορτίου» σκόνης του οδοστρώματος, παρέχοντας το απαραίτητο πρωτογενές υλικό για την επακόλουθη απομόνωση των σωματιδίων.

Α.3 Τεχνικές Απομόνωσης

Α.3.1 Διαχωρισμός με χρήση διαλύματος άλατος

Η θεωρητική βάση της απομόνωσης των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) από εξαιρετικά σύνθετες περιβαλλοντικές μήτρες, όπως η οδική σκόνη, εδράζεται στις θεμελιώδεις αρχές του κλασματικού διαχωρισμού βάσει πυκνότητας (density separation) και του φυσικού αποκλεισμού μεγέθους (size exclusion). Η επιστημονική πρόκληση καθίσταται ιδιαίτερα κρίσιμη όταν η μελέτη απαιτεί την ανάκτηση σωματιδίων σε κλίμακα γραμμαρίων (gram-level). Η μεγάλης κλίμακας απομόνωση είναι απολύτως επιβεβλημένη για την εκτέλεση αξιόπιστων τοξικολογικών βιοδοκιμών και εκτεταμένων φυσικοχημικών αναλύσεων, καθώς οι συμβατικές μικρο-αναλυτικές προσεγγίσεις παρέχουν ποσότητες που δεν επαρκούν για την πλήρη κατανόηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων στο περιβάλλον. Σε μακροσκοπικό επίπεδο, η διαχείριση τεράστιων όγκων οδικής σκόνης απαιτεί τη σταδιακή απαλοιφή του τεράστιου ανόργανου και οργανικού υποβάθρου μέσω μιας διαδοχικής (sequential) εφαρμογής διαλυμάτων διαφορετικής πυκνότητας.

Ο διαχωρισμός εκμεταλλεύεται τη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ των πολυμερικών μικροσωματιδίων και των βαρύτερων ανόργανων συστατικών. Ενώ το αμιγές βουλκανισμένο ελαστομερές διαθέτει πυκνότητα που κυμαίνεται μεταξύ 1,15 και 1,20 g/cm³, τα τροποποιημένα σωματίδια φθοράς ελαστικών και οδοστρώματος (TRWPs) τείνουν να είναι βαρύτερα, φτάνοντας έως και τα 1,8 ή 2,1 g/cm³, λόγω της ενσωμάτωσης ορυκτών από την άσφαλτο. Για την αποτελεσματική κλασματοποίηση σε μεγάλη κλίμακα, επιβάλλεται η χρήση μιας σειράς διαλυμάτων αλάτων με αυξανόμενη ιοντική ισχύ. Το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl), το οποίο επιτυγχάνει πυκνότητα περίπου 1,2 g/cm³, αποτελεί το πρώτο στάδιο. Η θερμοδυναμική ισορροπία αυτού του διαλύματος λειτουργεί καθαριστικά, επιτρέποντας την επίπλευση και την απομάκρυνση της ελαφρύτερης φυσικής οργανικής ύλης (όπως φυτικά θραύσματα) και

των συμβατικών, χαμηλής πυκνότητας μικροπλαστικών, αφήνοντας τα βαρύτερα TRWPs εγκλωβισμένα στο ίζημα.

Για την ανάκτηση του κρίσιμου αυτού κλάσματος σε ποσότητες γραμμαρίων, η θεωρία της υδροδυναμικής διαχωρισμού απαιτεί τη μετάβαση σε άλατα που προσφέρουν υψηλότερη πυκνότητα διασποράς χωρίς να αυξάνουν απαγορευτικά το ιξώδες του μέσου, διευκολύνοντας έτσι την απρόσκοπτη μετακίνηση μεγάλων μαζών σωματιδίων. Διαλύματα όπως το ιωδιούχο νάτριο (NaI) και ο χλωριούχος ψευδάργυρος ($ZnCl_2$) καλύπτουν θεωρητικά αυτό το εύρος [23]. Το διάλυμα NaI (στα 1,6 έως 1,8 g/cm³) απομονώνει αποτελεσματικά ένα σημαντικό τμήμα των TRWPs, διατηρώντας χημική ηπιότητα έναντι της πολυμερικής μήτρας. Παράλληλα, ο χλωριούχος ψευδάργυρος ($ZnCl_2$) χρησιμοποιείται για την επίτευξη ακόμη υψηλότερων πυκνοτήτων, επιτρέποντας την πλήρη ανύψωση των εξαιρετικά βαριών συσσωματωμάτων που φέρουν μεγάλο ποσοστό ανόργανου φορτίου. Η διαδοχική αυτή αλατότητα διασφαλίζει ότι τα σωματίδια ανακτώνται σε επαρκή μάζα και με υψηλή καθαρότητα, χωρίς να αλλοιώνεται η στοιχειομετρική τους δομή.

Σε άμεση συνάρτηση με τον χημικό διαχωρισμό βρίσκεται ο αυστηρός έλεγχος του μεγέθους. Η χρήση κοσκίνου με διάκενο 25 μm αποτελεί έναν κρίσιμο θεωρητικό και μεθοδολογικό φραγμό στη διαδικασία της μεγάλης κλίμακας. Ο φυσικός αυτός αποκλεισμός μεγέθους εξυπηρετεί έναν διττό σκοπό. Πρωτίστως, σε συστήματα μεγάλης μάζας, τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 25 μm (όπως άργιλοι και κολλοειδή) κυριαρχούνται από διαμοριακές δυνάμεις van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι δυνάμεις υπερισχύουν της βαρύτητας και της άνωσης, προκαλώντας ανεπιθύμητες συσσωματώσεις (agglomeration) και παραμένοντας σε μόνιμη αιώρηση στα πυκνά διαλύματα, γεγονός που θα «μόλυνε» το τελικό δείγμα. Δευτερευόντως, το όριο των 25 μm εγγυάται ότι η ανακτηθείσα ποσότητα υλικού θα έχει την κατάλληλη οπτική και δομική καθαρότητα (υψηλός λόγος σήματος προς θόρυβο) για την απρόσκοπτη ταυτοποίησή της.

Α.3.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης

Γενικά

Η απομόνωση των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) από τις περιβαλλοντικές μήτρες υποβάθρου δεν ολοκληρώνεται αποκλειστικά με τον φυσικό διαχωρισμό. Τα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως η οδική σκόνη και το παράκτιο ίζημα, είναι βεβαρημένα με υψηλές συγκεντρώσεις Φυσικής Οργανικής Ύλης (Natural Organic Matter - NOM), η οποία περιλαμβάνει υπολείμματα βλάστησης, χουμικά οξέα, ζωικούς ιστούς και μικροοργανισμούς. Αυτό το οργανικό υπόβαθρο αλληλεπιδρά με τα πολυμερικά σωματίδια και δημιουργεί εξαιρετικά ισχυρές παρεμβολές κατά την οπτική παρατήρηση και, κυρίως, κατά τη φασματοσκοπική ανάλυση. Προκειμένου να επιτευχθεί η ακριβής ταυτοποίηση των TWPs, είναι επιβεβλημένη η εφαρμογή πρωτοκόλλων χημικής ή βιολογικής πέψης (digestion). Ο πρωταρχικός στόχος της πέψης είναι η πλήρης αποικοδόμηση και διαλυτοποίηση της βιογενούς οργανικής ύλης, αφήνοντας το πολυμερικό πλέγμα των ελαστικών άθικτο και χημικά αναλλοίωτο. Οι διαθέσιμες μεθοδολογίες κατηγοριοποιούνται με βάση τη φύση του αντιδραστηρίου σε όξινες, αλκαλικές, οξειδωτικές και ενζυμικές. Κάθε προσέγγιση παρουσιάζει διαφορετικό βαθμό αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης, καθώς και διαφορετική δυναμική ως προς τη δυνητική αλλοίωση της επιφάνειας των ίδιων των μικροπλαστικών.

Με χρήση οξέος

Η όξινη κατεργασία αποτελεί μία από τις πλέον ισχυρές μεθόδους για τη διάσπαση της οργανικής ύλης. Βασίζεται στη χρήση ισχυρών ανόργανων οξέων, όπως το νιτρικό οξύ (HNO_3), το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το θειικό οξύ (H_2SO_4), συχνά σε υψηλές συγκεντρώσεις και σε συνδυασμό με αυξημένες θερμοκρασίες. Τα οξέα αυτά διασπούν άμεσα τους υδατάνθρακες, τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια μέσω όξινης υδρόλυσης, οδηγώντας σε ταχεία διαλυτοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων. Παρά

την εξαιρετική της αποτελεσματικότητα στην εκκαθάριση της μήτρας, η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικούς περιορισμούς στη μελέτη των μικροπλαστικών και των ελαστομερών. Η ακραία επιθετικότητα των οξέων προκαλεί συχνά θερμική ή χημική υποβάθμιση του πολυμερικού πλέγματος. Στην περίπτωση των TWPs, η ισχυρή όξινη κατεργασία μπορεί να προκαλέσει επιφανειακή καρβονιοποίηση, απώλεια πλαστικοποιητών και αλλοίωση της μοριακής δομής του βουλκανισμένου καουτσούκ, μεταβάλλοντας ανεπανόρθωτα τα φάσματα Raman και οδηγώντας σε εσφαλμένα αναλυτικά συμπεράσματα.

Με χρήση βάσης

Η αλκαλική (ή βασική) πέψη λειτουργεί ως εναλλακτική της όξινης, στοχεύοντας πρωτίστως στη σαπωνοποίηση των λιπιδίων και την υδρόλυση των πρωτεϊνών. Η διαδικασία χρησιμοποιεί ισχυρές βάσεις, με συνηθέστερες το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποδοτική στην αποικοδόμηση βιολογικών ιστών και ζωικών υπολειμμάτων που συναντώνται συχνά σε παράκτια δείγματα. Συγκριτικά με την όξινη κατεργασία, θεωρείται ηπιότερη προς αρκετές κατηγορίες συνθετικών πολυμερών. Εντούτοις, δεν είναι απολύτως αδρανής. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατεταμένης επώασης, τα ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ενδέχεται να προκαλέσουν αποπολυμερισμό σε ευαίσθητα υλικά (όπως τα πολυανθρακικά ή τα πολυεστερικά πολυμερή) και να τροποποιήσουν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων φθοράς, επηρεάζοντας τη μορφολογία τους.

Ενζυμική Πέψη

Η ενζυμική πέψη αντιπροσωπεύει την πιο εξειδικευμένη και θεωρητικά άριστη προσέγγιση από άποψη προστασίας των αναλυτών. Βασίζεται στη χρήση συγκεκριμένων βιολογικών καταλυτών (όπως πρωτεάσες, λιπάσες, κυτταρινάσες και χιτινάσες), οι οποίοι διασπούν επιλεκτικά τις αντίστοιχες βιολογικές μακρομόριες ενώσεις της μήτρας. Η μοναδικότητα της μεθόδου έγκειται στην απόλυτη ηπιότητά της: τα ένζυμα στοχεύουν αποκλειστικά στους φυσικούς βιολογικούς δεσμούς, διασφαλίζοντας 100% ακεραιότητα (μηδενική χημική ή φυσική αλλοίωση) στο σύνολο των συνθετικών πολυμερών και των συσσωματωμάτων TRWPs. Ωστόσο, η ενζυμική πέψη συνοδεύεται από σημαντικούς πρακτικούς περιορισμούς. Απαιτεί εξαιρετικά αυστηρό έλεγχο των συνθηκών pH και θερμοκρασίας για τη διατήρηση της ενζυμικής δράσης, είναι χρονοβόρα, έχει σημαντικά υψηλότερο κόστος και συχνά απαιτεί πολλαπλά, διαδοχικά στάδια με διαφορετικά ένζυμα για να διασπαστεί η ετερογενής φυσική ύλη ενός σύνθετου περιβαλλοντικού δείγματος.

Με χρήση οξειδωτικού μέσου

Η οξειδωτική πέψη αποτελεί την πλέον διαδεδομένη και ευρέως αποδεκτή μέθοδο στην έρευνα των μικροπλαστικών και των TWPs. Βασίζεται στη χρήση ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων, με κυρίαρχο το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Για την επιτάχυνση και ενίσχυση της αντίδρασης, το υπεροξείδιο χρησιμοποιείται συχνά παρουσία ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) ως καταλύτη, συνθέτοντας το αντιδραστήριο Fenton. [30] Η οξειδωτική δράση παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες επιτίθενται και διασπούν αποτελεσματικά τις μακρομοριακές δομές της φυτικής ύλης και των χουμικών οξέων, τα οποία κυριαρχούν στην οδική σκόνη και το χώμα. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της οξειδωτικής κατεργασίας είναι ότι, εάν εφαρμοστεί υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας (συνήθως κάτω των 50°C), καταφέρνει να εξαλείψει την οργανική παρεμβολή αφήνοντας τη χημική σύσταση και τη μορφολογία

των ελαστομερών σωματιδίων σχεδόν άθικτη, διευκολύνοντας την απρόσκοπτη μεταγενέστερη ανάλυση.

Α.4 Τεχνικές Σήμανσης

Α.4.1. Φυσικοχημικές Αρχές και Μηχανισμοί Χρώσης

Η τεχνική της χρώσης (staining) ορίζεται ως μια θερμοδυναμικά καθοδηγούμενη διεργασία κατανομής ενός μορίου-ιχνηθέτη (χρωστική) μεταξύ μιας υγρής φάσης, που λειτουργεί ως διαλύτης μεταφοράς, και μιας στερεής ή ημιστερεής μήτρας, η οποία αποτελεί τον αναλύτη. Η διαδικασία αυτή δεν συνιστά μια απλή επιφανειακή επικάλυψη, αλλά την εμβάθυνση και μοριακή ενσωμάτωση της χρωστικής στη δομή του υλικού-στόχου. Η κινητήρια δύναμη για την ενσωμάτωση αυτή υπαγορεύεται από τη συνολική μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) του συστήματος, υποδηλώνοντας τον αυθόρμητο χαρακτήρα της φυσικοχημικής αλληλεπίδρασης υπό τις εκάστοτε συνθήκες. [9] [28] [31]

Σε μοριακό επίπεδο, η προσκόλληση και διείσδυση της χρωστικής στην αναλυόμενη μήτρα επιτυγχάνεται μέσω της ανάπτυξης πολλαπλών μη ομοιοπολικών δεσμών. Ανάλογα με τη χημική φύση του ιχνηθέτη και του υποστρώματος, οι αλληλεπιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν τις δυνάμεις διασποράς (London), τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και τους δεσμούς υδρογόνου. Ιδιαίτερα κρίσιμες είναι οι αλληλεπιδράσεις π-π (pi-stacking), οι οποίες αναπτύσσονται όταν συμμετέχουν αρωματικά συστήματα τόσο στο μόριο της χρωστικής όσο και στο πολυμερές υποδοχής. Η επιτυχία, η εκλεκτικότητα και η έκταση της χρώσης εξαρτώνται άμεσα από τον συντελεστή κατανομής (K) της χρωστικής, ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που εκφράζει τη σχετική συγγένεια του μορίου προς τη δομή του αναλύτη έναντι του περιβάλλοντος διαλύτη.

Κατά την ανάλυση ιχνών, πολύπλοκων μιγμάτων ή μικροσωματιδίων, συχνά προκρίνεται η χρήση φθοριζουσών ενώσεων αντί για συμβατικές χρωστικές. Σε αυτό το στάδιο της προετοιμασίας του δείγματος, η πρακτική αναλυτική αξία αυτών των

μορίων έγκειται αποκλειστικά στην ικανότητά τους να αυξάνουν δραματικά την οπτική αντίθεση του αναλύτη. Όταν το κατάλληλο μόριο-ιχνηθέτης μεταβεί και σταθεροποιηθεί στο ευνοϊκό για αυτό μικροπεριβάλλον της μήτρας, αποκτά την ικανότητα να εκπέμψει ένα ισχυρό οπτικό σήμα έναντι ενός κατά κανόνα σκοτεινού υποβάθρου. Αυτή η φυσικοχημική συμπεριφορά διευκολύνει τον αρχικό διαχωρισμό και τον εντοπισμό σωματιδίων που υπό άλλες συνθήκες θα παρουσίαζαν μηδαμινή αντίθεση και θα παρέμεναν αόρατα στο αναλυτικό σύστημα, προετοιμάζοντας το έδαφος για την επακόλουθη ενόργανη ταυτοποίησή τους.

Α.4.2. Ιδιαιτερότητες και Προκλήσεις κατά τη Χρώση Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών (TWPs)

Η εφαρμογή τεχνικών χρώσης σε σωματίδια φθοράς ελαστικών (TWPs) παρουσιάζει μοναδικές προκλήσεις, οι οποίες πηγάζουν άμεσα από την περίπλοκη χημική σύσταση και τη φυσικοχημική συμπεριφορά της μήτρας τους. Ένα τυπικό ελαστικό οχήματος αποτελείται από ένα σύνθετο δίκτυο βουλκανισμένων ελαστομερών κυρίως συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου (SBR), πολυβουταδιένιο (BR) και φυσικό καουτσούκ (πολυισοπρένιο, NR). Αυτή η πολυμερική βάση είναι εξαιρετικά υδρόφοβη και μη πολική, απαιτώντας αντίστοιχα λιπόφιλες χρωστικές προκειμένου να επιτευχθεί ευνοϊκή θερμοδυναμική κατανομή του ιχνηθέτη στο εσωτερικό της.

Ωστόσο, το σημαντικότερο αναλυτικό εμπόδιο έγκειται στην παρουσία της αιθάλης (carbon black), η οποία προστίθεται σε ποσοστά που συχνά υπερβαίνουν το 20-30% κ.β. ως ενισχυτικό υλικό. Η αιθάλη δρα ως ένα ισχυρό, ευρέος φάσματος απορροφητικό μέσο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο υπεριώδες και το ορατό φάσμα. Κατά την προσπάθεια φθορισμομετρικής ανίχνευσης των TWPs, η αιθάλη προκαλεί εκτεταμένη απόσβεση του σήματος μέσω δύο κύριων μηχανισμών: (α) το φαινόμενο του εσωτερικού φίλτρου, όπου τα μόρια της αιθάλης απορροφούν τόσο την

ακτινοβολία διέγερσης όσο και τα φωτόνια εκπομπής της χρωστικής, και (β) την πιθανή δυναμική ή στατική σβέση μέσω μεταφοράς ενέργειας λόγω άμεσης επαφής του φθοροφόρου με τα γραφιτικά επίπεδα της αιθάλης. Συνεπώς, για να καταστεί δυνατή η οπτική ταυτοποίηση των TWPs, απαιτείται μια χρωστική ικανή να διεισδύσει βαθιά στην ελαστομερή μήτρα και να παρουσιάσει τόσο υψηλή κβαντική απόδοση ώστε να υπερκεράσει τη μαζική απορρόφηση από την αιθάλη.

Α.4.3. Χημική Θεώρηση και Φθορισμομετρικές Ιδιότητες του (Nile Red)

Η αντιμετώπιση των περιορισμών που θέτει η σύσταση των ελαστικών επιτυγχάνεται βέλτιστα μέσω της χρήσης της χρωστικής Ερυθρό του Νείλου (9-διαιθυλαμινο-5-βενζο[α]φαινοξαζινόνη). Χημικά, πρόκειται για ένα άκαμπτο, επίπεδο, πολυκυκλικό αρωματικό σύστημα με ισχυρά συζυγιακούς δεσμούς π. Η μοριακή του δομή χαρακτηρίζεται από την παρουσία μιας ομάδας δότη ηλεκτρονίων (διαιθυλαμινο-ομάδα) και μιας ομάδας δέκτη ηλεκτρονίων (καρβονυλικό οξυγόνο) στα άκρα του φαινοξαζινικού πυρήνα. Αυτή η δομική ασυμμετρία προσδίδει στο μόριο μια ισχυρή διπολική ροπή.

Το πλέον κρίσιμο αναλυτικό χαρακτηριστικό του Ερυθρού του Νείλου είναι η έντονη εξάρτηση της φασματοσκοπικής συμπεριφοράς από την πολικότητα του μικροπεριβάλλοντος του. Κατά τη διέγερση του μορίου, λαμβάνει χώρα ενδομοριακή μεταφορά φορτίου (Intramolecular Charge Transfer, ICT), οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της διπολικής ροπής στην διεγερμένη κατάσταση σε σχέση με τη θεμελιώδη ($\Delta\mu = \mu E - \mu G > 0$). Σε υδατικά ή εξαιρετικά πολικά περιβάλλοντα, ο φθορισμός του μορίου σχεδόν εκμηδενίζεται. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με τον διαλύτη και στην προώθηση μιας κατάστασης ενδομοριακής μεταφοράς φορτίου (Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT), η οποία ευνοεί τις μη ακτινοβολιακές οδούς αποδιέγερσης. Αντιθέτως, όταν το μόριο μεταβαίνει σε ένα έντονα λιπόφιλο, μη πολικό περιβάλλον (όπως η πολυμερική αλυσίδα ενός ελαστικού), ο μηχανισμός TICT παρεμποδίζεται. Το μόριο αποδιεγείρεται μέσω εκπομπής ισχυρού φθορισμού, ενώ

παράλληλα παρατηρείται χαρακτηριστική υποχρωμική μετατόπιση (blue shift) του μήκους κύματος εκπομπής. Αυτή η «on-off» φθορισμομετρική συμπεριφορά, εξαρτώμενη από την πολικότητα του μικροπεριβάλλοντος, το καθιστά ιδανικό εργαλείο.

Α.4.4. Μεθοδολογική Σύνδεση: Η Εφαρμογή της Nile Red στην Ταυτοποίηση των TWPs

Η θεωρητική βάση της χρώσης με Ερυθρό του Νείλου εναρμονίζεται με τις απαιτήσεις της απομόνωσης και ανίχνευσης των TWPs. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης ενός περιβαλλοντικού δείγματος, το οποίο αποτελείται από ένα υδατικό εναιώρημα διαφόρων σωματιδίων, η προσθήκη της χρωστικής εκκινεί μια διαδικασία διαχωρισμού φάσεων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Λόγω του εξαιρετικά υδρόφοβου χαρακτήρα του (K_{ow}, υπέρ της οργανικής φάσης), το Ερυθρό του Νείλου εγκαταλείπει τον υδατικό φορέα, στον οποίο παραμένει «σκοτεινό», και προσροφάται ταχύτατα στα λιπόφιλα σωματίδια του δείγματος, συμπεριλαμβανομένων των TWPs.

Μέσα στην ελαστομερή μήτρα του SBR ή του φυσικού καουτσούκ, οι αλληλεπιδράσεις π-π με τους αρωματικούς δακτυλίους του στυρενίου, καθώς και οι ισχυρές δυνάμεις van der Waals με τις αλυσίδες του βουταδιενίου, σταθεροποιούν το μόριο της χρωστικής. Σε αυτό το μη πολικό μικροπεριβάλλον, ο φθορισμός του «ενεργοποιείται». Αν και η παρουσία της αιθάλης στα TWPs θα αποσβέσει ένα σημαντικό τμήμα αυτού του σήματος, η αρχική κβαντική απόδοση του Ερυθρού του Νείλου στα πολυμερή είναι τόσο υψηλή που, υπό κατάλληλη διέγερση (συνήθως πράσινο/κίτρινο φως), ένα μετρήσιμο σήμα φθορισμού στο κόκκινο τμήμα του φάσματος καταφέρνει να διαφύγει από το σωματίδιο.

Αυτή η διαδικασία δεν αποτελεί τον τελικό προσδιορισμό, αλλά το κρίσιμο ενδιάμεσο στάδιο προεπιλογής. Μέσω της παρακολούθησης του φθορισμού, τα «μαύρα» και δυσδιάκριτα TWPs διαφοροποιούνται οπτικά από τα ανόργανα σωματίδια (π.χ. άμμος) και τη βιολογική ύλη, τα οποία δεν χρωματίζονται με τον ίδιο

τρόπο ή παρουσιάζουν διαφορετικό προφίλ εκπομπής. Ουσιαστικά, το Ερυθρό του Νείλου λειτουργεί ως οπτικός πλοηγός, υποδεικνύοντας τα ακριβή σωματίδια-στόχους που πρέπει στη συνέχεια να απομονωθούν και να υποβληθούν σε οριστική ταυτοποίηση και δομική ανάλυση μέσω ισχυρότερων αναλυτικών τεχνικών, όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) για τη μορφολογία και η Φασματοσκοπία Raman ή η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) για την οριστική επιβεβαίωση.

Α.5 Τεχνικές Ανάλυσης και Ταυτοποίησης

Α.5.1 Εισαγωγή στις Ενόργανες Αναλυτικές Τεχνικές

Γενικά

Η αναλυτική χημεία αποτελεί τον θεμέλιο λίθο της σύγχρονης επιστήμης των υλικών. Η σημασία της επεκτείνεται ραγδαία και στον τομέα της περιβαλλοντικής επιστήμης. Η απομόνωση και ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων σε πολύπλοκα δείγματα είναι μια διαρκής πρόκληση. Η διαδικασία αυτή απαιτεί την εφαρμογή αυστηρών μεθοδολογικών πρωτοκόλλων. Τα σωματίδια φθοράς ελαστικών (TWPs) συνιστούν ένα εξαιρετικά χαρακτηριστικό παράδειγμα. Η μήτρα τους είναι έντονα ετερογενής. Η παρουσία τους στο περιβάλλον καταγράφεται συνήθως σε επίπεδο ιχνών. Επομένως, η κλασική χημική προσέγγιση καθίσταται πρακτικά ανεπαρκής. Η χρήση προηγμένων ενόργανων τεχνικών αποτελεί πλέον μονόδρομο.

Η ενόργανη ανάλυση είναι ο επιστημονικός κλάδος που μελετά τη χημική σύσταση. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης εξειδικευμένων οργάνων. Τα όργανα αυτά μετρούν συγκεκριμένες φυσικές ή φυσικοχημικές ιδιότητες της ύλης. Οι ιδιότητες αυτές μετατρέπονται στη συνέχεια σε μετρήσιμα ηλεκτρικά σήματα. Η ιστορική μετάβαση προς την ενόργανη ανάλυση άλλαξε ριζικά την πορεία της χημείας. Ιστορικά, η χημική ανάλυση βασιζόταν αποκλειστικά στις αποκαλούμενες υγρές μεθόδους. Η ογκομετρία και η σταθμική ανάλυση κυριαρχούσαν μέχρι τις αρχές του 20ού αιώνα. Οι κλασικές αυτές μέθοδοι προσέφεραν ικανοποιητική ακρίβεια στον μακροσκοπικό προσδιορισμό. Απαιτούσαν, ωστόσο, μεγάλες ποσότητες δείγματος.

Η ευαισθησία των κλασικών μεθόδων ήταν πρακτικά ανεπαρκής για τον προσδιορισμό μικροποσοτήτων. Επιπλέον, η διαδικασία απαιτούσε εξαιρετικά χρονοβόρους χημικούς διαχωρισμούς. Οι παρεμβολές από άλλες ουσίες του δείγματος αποτελούσαν ένα συνεχές εμπόδιο. Η ανακάλυψη των υποατομικών σωματιδίων άνοιξε εντελώς νέους ερευνητικούς ορίζοντες. Η ανακάλυψη των ακτίνων Χ από τον Wilhelm Röntgen αποτέλεσε ένα πρώτο κρίσιμο επιστημονικό ορόσημο. Παράλληλα, η διαμόρφωση της κβαντομηχανικής παρείχε το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο. Η

αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη μπορούσε επιτέλους να μελετηθεί ποσοτικά.

Η μεταπολεμική περίοδος σηματοδότησε την πλήρη επικράτηση της ενόργανης ανάλυσης. Η ραγδαία εξέλιξη της ηλεκτρονικής διαδραμάτισε καθοριστικό ρόλο. Η εφεύρεση του τρανζίστορ επέτρεψε την κατασκευή ευαίσθητων και αξιόπιστων ανιχνευτών. Η μετέπειτα ενσωμάτωση των ηλεκτρονικών υπολογιστών απογείωσε τις αναλυτικές δυνατότητες. Τα σύγχρονα όργανα διαθέτουν εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης (Limits of Detection). Η ικανότητα διαχωρισμού του σήματος από τον θόρυβο βελτιώθηκε δραματικά. Η εξέλιξη αυτή καθιστά σήμερα εφικτή την παρακολούθηση αναδυόμενων μικρορρύπων. Ο εντοπισμός σωματιδίων σε κλίμακα νανομέτρων απαιτεί ακριβώς αυτό το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας.

Οπτικές και Μικροσκοπικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Η άμεση παρατήρηση και απεικόνιση της ύλης αποτελεί πάντα το πρώτο βήμα. Η μακροσκοπική όραση του ανθρώπου είναι φυσικά περιορισμένη. Οι μικροσκοπικές τεχνικές σχεδιάστηκαν για να ξεπεράσουν αυτό το βιολογικό όριο. Στοχεύουν στη λεπτομερή διερεύνηση της επιφανειακής μορφολογίας των υλικών. Η συμβατική οπτική μικροσκοπία παρέχει εξαιρετικά πολύτιμες αρχικές πληροφορίες. Βασίζεται στη χρήση του ορατού τμήματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Χρησιμοποιεί κατάλληλες διατάξεις γυάλινων φακών για τη μεγέθυνση του ειδώλου. Η τεχνική αυτή λειτουργεί άριστα ως μέθοδος ταχείας προκαταρκτικής σάρωσης. Βοηθά στον εντοπισμό ύποπτων σωματιδίων μέσα σε ένα περιβαλλοντικό μείγμα.

Ωστόσο, η οπτική μικροσκοπία παρουσιάζει έναν ανυπέρβλητο φυσικό περιορισμό. Η διακριτική της ικανότητα περιορίζεται αυστηρά από το φαινόμενο της περίθλασης του φωτός. Αυτός ο περιορισμός είναι ευρύτερα γνωστός στην οπτική φυσική ως όριο του Abbe. Πρακτικά, δύο σημεία δεν μπορούν να διαχωριστούν οπτικά αν η απόστασή τους είναι μικρότερη από το μισό του μήκους κύματος του φωτός. Αυτό το όριο καθιστά αδύνατη την ανάλυση δομών μικρότερων των 200 νανομέτρων. Η

σύγχρονη επιστήμη των υλικών χρειαζόταν επειγόντως ένα εργαλείο με πολύ μικρότερο μήκος κύματος.

Η θεωρητική λύση δόθηκε μέσω της θεμελιώδους υπόθεσης του Louis de Broglie. Η θεωρία αυτή απέδειξε την κυματική φύση των κινούμενων ηλεκτρονίων. Μια δέσμη ηλεκτρονίων που επιταχύνεται υπό υψηλή τάση διαθέτει εξαιρετικά μικρό μήκος κύματος. Αυτή η αρχή οδήγησε στην ανάπτυξη και καθιέρωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, η χωρική ανάλυση είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους ανώτερη των οπτικών μικροσκοπίων. Επιτρέπει την ευκρινή παρατήρηση λεπτομερειών σε επίπεδο νανομέτρων.

Η μορφολογική απεικόνιση αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στον χαρακτηρισμό των μικροπλαστικών. Το μέγεθος, το σχήμα και η τραχύτητα της επιφάνειας προσφέρουν σημαντικές ενδείξεις. Μπορούν να υποδείξουν τον μηχανισμό φθοράς ή την περιβαλλοντικής καταπόνησης του υλικού. Για τη μελέτη της ιδιαίτερα ανώμαλης μορφολογίας των TWPs, οι μικροσκοπικές τεχνικές υψηλής ανάλυσης είναι απολύτως αναντικατάστατες. Παρέχουν την απαραίτητη φυσική διάσταση του προβλήματος πριν περάσουμε στη χημική ανάλυση.

Φασματοσκοπικές Τεχνικές

Η οπτική και μορφολογική απεικόνιση ενός δείγματος δεν προσφέρει επαρκείς πληροφορίες για τη χημική του φύση. Δύο σωματίδια μπορεί να παρουσιάζουν πανομοιότυπη εξωτερική μορφολογία υπό το μικροσκόπιο. Εντούτοις, η εσωτερική τους χημική σύσταση μπορεί να διαφέρει ριζικά. Σε αυτό το σημείο καθίσταται απολύτως απαραίτητη η χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών. Η φασματοσκοπία αποτελεί τον ευρύτερο κλάδο της φυσικοχημείας που μελετά την αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Κάθε χημικό στοιχείο και κάθε μόριο διαθέτει αυστηρά κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί συγκεκριμένες μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των σταθμών. Η καταγραφή της απορροφούμενης, εκπεμπόμενης ή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δημιουργεί ένα χαρακτηριστικό φάσμα.

Ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας, διεγείρονται διαφορετικά τμήματα του ατόμου ή του μορίου. Η ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού φάσματος προκαλεί διεγέρσεις ηλεκτρονίων σθένους. Η θεμελιώδης αυτή αρχή αξιοποιείται εκτενώς σε τεχνικές όπως η φθορισμομετρία. Αντιθέτως, η ακτινοβολία μικρότερης ενέργειας αλληλεπιδρά απευθείας με τους χημικούς δεσμούς. Η δονητική φασματοσκοπία καταγράφει τις δονήσεις και τις περιστροφές του μοριακού σκελετού. Η προσέγγιση αυτή είναι εξαιρετικά κρίσιμη για την επιστήμη των πολυμερών. Παρέχει ένα μοναδικό μοριακό «αποτύπωμα» για κάθε σύνθετη χημική ένωση. Κάθε ελαστομερές υλικό παράγει ένα εντελώς διακριτό και επαναλήψιμο δονητικό φάσμα. Η ταυτοποίηση επιτυγχάνεται μέσω σύγκρισης αυτών των φασμάτων με έγκυρες βιβλιοθήκες αναφοράς.

Πέρα από τη μοριακή δομή, απολύτως αναγκαίος είναι και ο προσδιορισμός των επιμέρους στοιχείων. Ο ακριβής προσδιορισμός των ατόμων που απαρτίζουν ένα υλικό λύνει εξαιρετικά σύνθετα αναλυτικά προβλήματα. Η φασματοσκοπία ακτίνων Χ εξυπηρετεί με απόλυτη ακρίβεια αυτόν τον σκοπό. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας διεγείρει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του ατόμου. Η επακόλουθη ηλεκτρονιακή αποδιέγερση οδηγεί στην εκπομπή δευτερογενούς, χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η μέτρηση αυτής της ακτινοβολίας αποκαλύπτει τα χημικά στοιχεία του εξεταζόμενου δείγματος. Τα σωματίδια φθοράς ελαστικών (TWPs) περιέχουν ένα πλήθος χαρακτηριστικών στοιχείων. Στοιχεία όπως ο ψευδάργυρος, το θείο και το πυρίτιο προέρχονται από τα πρόσθετα του βουλκανισμού. Ο εντοπισμός τους μέσω της στοιχειακής ανάλυσης λειτουργεί ως ισχυρότατος δείκτης επιβεβαίωσης της προέλευσης του σωματιδίου.

Συνδυαστική Αναλυτική Προσέγγιση

Η ανάλυση σύγχρονων περιβαλλοντικών δειγμάτων χαρακτηρίζεται από τεράστιο βαθμό δυσκολίας. Τα δείγματα αυτά αποτελούν συνήθως εξαιρετικά πολύπλοκα μίγματα ετερογενών οργανικών και ανόργανων ουσιών. Συνεπώς, καμία μεμονωμένη αναλυτική τεχνική δεν θεωρείται επαρκής από μόνη της. Κάθε μέθοδος παρέχει πληροφορίες για μια συγκεκριμένη μόνο πτυχή του υλικού. Η σύγχρονη αναλυτική χημεία αντιμετωπίζει αυτή την πρόκληση μέσω μιας ολιστικής στρατηγικής. Η στρατηγική αυτή βασίζεται συστηματικά στις αποκαλούμενες συνδυαστικές (hyphenated) τεχνικές. Στη διεθνή ακαδημαϊκή βιβλιογραφία, η συγκεκριμένη μεθοδολογία αναφέρεται συχνά ως ορθογώνια ανάλυση.

Η ορθογώνια προσέγγιση επιβάλλει τη μέτρηση εντελώς διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων στο ίδιο ακριβώς δείγμα. Η μορφολογική απεικόνιση υψηλής ανάλυσης δεν λειτουργεί πλέον αυτόνομα στο εργαστήριο. Συζευγνύεται άμεσα και λειτουργικά με την αντίστοιχη στοιχειακή πληροφορία. Αντίστοιχα, η ταυτοποίηση της επιφανειακής τοπογραφίας διασταυρώνεται με δεδομένα δονητικής φασματοσκοπίας. Με αυτόν τον αυστηρό τρόπο, η οπτική εικόνα συνδέεται άμεσα με τη μοριακή δομή. Επιπρόσθετα, η μακροσκοπική θερμική συμπεριφορά του συνολικού υλικού ελέγχεται ανεξάρτητα. Η ελεγχόμενη θερμική αποικοδόμηση προσφέρει πολύτιμα δεδομένα για τη μαζική σύσταση του σωματιδίου.

Η συνεχής και συστηματική διασταύρωση αυτών των ανεξάρτητων δεδομένων είναι απολύτως κρίσιμης σημασίας. Ελαχιστοποιεί δραστικά τα συστηματικά σφάλματα κατά τη δύσκολη διαδικασία της ταυτοποίησης πολυμερών. Τα ψευδώς θετικά αποτελέσματα μειώνονται σε στατιστικά ασήμαντα επίπεδα. Η αυστηρή αυτή αναλυτική μεθοδολογία εξασφαλίζει την απόλυτη εγκυρότητα των τελικών εργαστηριακών αποτελεσμάτων. Για τα εξαιρετικά ετερογενή σωματίδια των ελαστικών, η προσέγγιση αυτή αποτελεί μονόδρομο. Τα TWPs απαρτίζονται από ένα περίπλοκο μίγμα ελαστομερών, αιθάλης και ανόργανων προσθέτων. Η συνδυαστική χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, στοιχειακής ανάλυσης, δονητικής φασματοσκοπίας και θερμικής ανάλυσης δεν είναι απλώς επιθυμητή.

Αποτελεί τη μοναδική ακαδημαϊκά και επιστημονικά αποδεκτή οδό για την πλήρη και αδιαμφισβήτητη ταυτοποίησή τους στο περιβάλλον.

Α.5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Γενικά

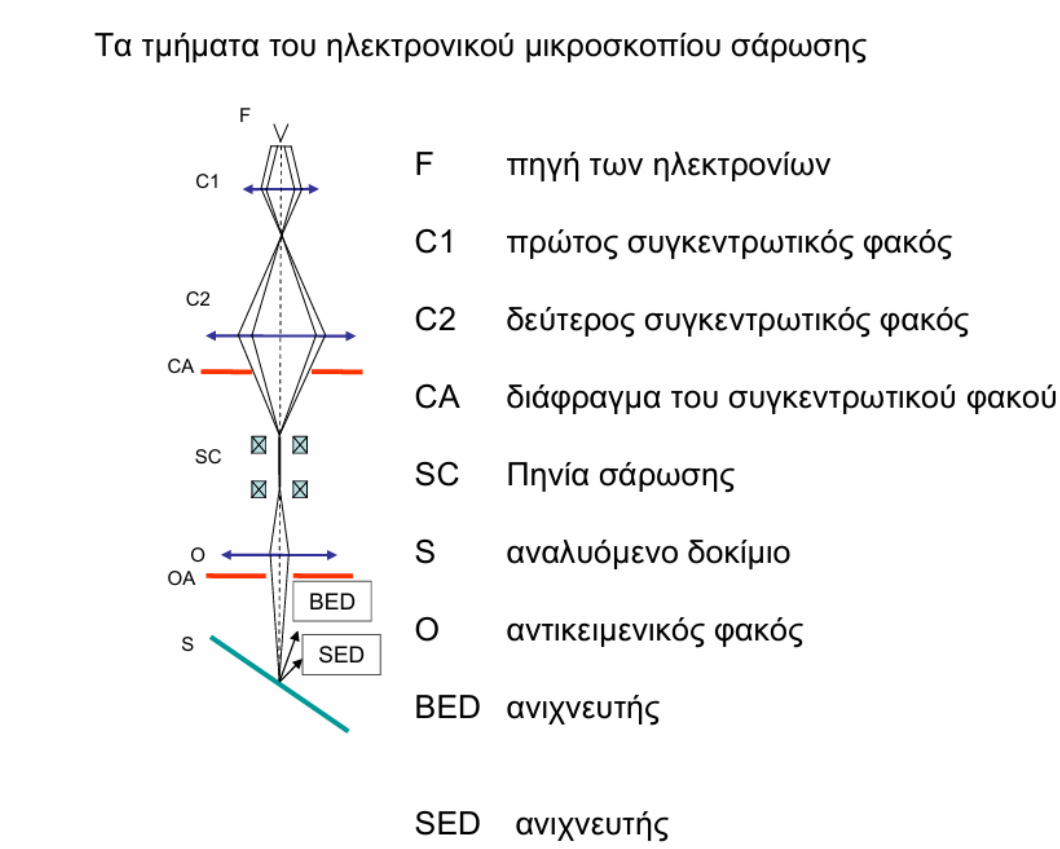
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης αποτελεί έναν από τους ισχυρότερους πυλώνες της σύγχρονης αναλυτικής χημείας και της επιστήμης των υλικών. Η αναγκαιότητα ανάπτυξης της συγκεκριμένης τεχνικής προέκυψε ιστορικά από τους εγγενείς φυσικούς περιορισμούς της παραδοσιακής οπτικής μικροσκοπίας. Σύμφωνα με το κριτήριο του Abbe, η διακριτική ικανότητα ενός οπτικού συστήματος περιορίζεται αυστηρά από το φαινόμενο της περίθλασης του φωτός. Η μέγιστη θεωρητική ανάλυση δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να υπερβεί το μισό του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Για το ορατό φως, το όριο αυτό μεταφράζεται πρακτικά σε περίπου 200 νανόμετρα. Η υπέρβαση αυτού του φραγμού κατέστη εφικτή μέσω της αξιοποίησης των κυματικών ιδιοτήτων των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με την αρχή του κυματοσωματιδιακού δυϊσμού και τη θεμελιώδη σχέση του de Broglie, το μήκος κύματος ενός κινούμενου ηλεκτρονίου είναι αντιστρόφως ανάλογο της ορμής του. Εφαρμόζοντας υψηλές τάσεις επιτάχυνσης, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων καθίσταται εξαιρετικά μικρό. Σε τυπικές συνθήκες λειτουργίας προσεγγίζει την κλίμακα των πικομέτρων. Αυτή η θεμελιώδης φυσική διαφορά επιτρέπει στα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης να επιτυγχάνουν διακριτική ικανότητα της τάξης του ενός νανομέτρου ή και μικρότερη.

Το υποσύστημα παραγωγής της πρωτογενούς ηλεκτρονικής δέσμης ονομάζεται πηγή ηλεκτρονίων. Η αρχιτεκτονική της διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική απόδοση της αναλυτικής διάταξης. Η παραδοσιακή και απλούστερη διάταξη βασίζεται στο φαινόμενο της θερμιονικής εκπομπής. Σε αυτή την περίπτωση, ένα νήμα βολφραμίου (W) ή ένας μονοκρύσταλλος εξαβοριούχου λανθανίου (LB_6) θερμαίνεται

μέσω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η παρεχόμενη θερμική ενέργεια επιτρέπει στα ηλεκτρόνια του υλικού να υπερβούν το χαρακτηριστικό έργο εξαγωγής και να διαφύγουν στο περιβάλλον κενό. Το εξαβοριούχο λανθάνιο πλεονεκτεί έναντι του βολφραμίου καθώς διαθέτει χαμηλότερο έργο εξαγωγής. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρέχοντας ταυτόχρονα υψηλότερη φωτεινότητα δέσμης. Ωστόσο, για απαιτητικές εφαρμογές αναλυτικής χημείας που επιβάλλουν μέγιστη ανάλυση, προτιμώνται καθολικά οι πηγές εκπομπής πεδίου (Field emission gun).

Τα συστήματα εκπομπής πεδίου αξιοποιούν μια εξαιρετικά αιχμηρή ακίδα μονοκρυστάλλου βολφραμίου. Η γεωμετρία της ακίδας παρουσιάζει ακτίνα καμπυλότητας μόλις λίγων νανομέτρων. Η εφαρμογή ενός ισχυρότατου ηλεκτρικού πεδίου στην άκρη της ακίδας προκαλεί τη δραστική παραμόρφωση και μείωση του ενεργειακού φράγματος του υλικού. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την εξαγωγή ηλεκτρονίων μέσω του κβαντομηχανικού φαινομένου της σήραγγας, χωρίς την ανάγκη θερμικής διέγερσης.

Μετά την αρχική παραγωγή τους, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο μέσω της εφαρμογής κατάλληλης διαφοράς δυναμικού. Το δυναμικό επιτάχυνσης ρυθμίζεται αυστηρά ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε δείγματος και τον σκοπό της ανάλυσης. Συνήθως κυμαίνεται στο εύρος από 0.1 έως 30 kV. Ακολούθως, η επιταχυνόμενη δέσμη εισέρχεται στην κύρια ηλεκτρονική στήλη. Η στήλη περιλαμβάνει ένα εξαιρετικά πολύπλοκο σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών. Σε πλήρη αντίθεση με τους οπτικούς γυάλινους φακούς, οι φακοί αυτοί αξιοποιούν ισχυρά μαγνητικά πεδία. Τα πεδία αυτά εκτρέπουν την πορεία των κινούμενων ηλεκτρονίων μέσω της άσκησης της δύναμης Lorentz. Το οπτικό σύστημα συγκροτείται κυρίως από τους συγκεντρωτικούς φακούς και τον αντικειμενικό φακό. Οι συγκεντρωτικοί φακοί ελέγχουν την τελική διάμετρο της διερχόμενης δέσμης. Ρυθμίζουν επίσης την ένταση του ηλεκτρονικού ρεύματος που τελικά προσεγγίζει το δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός αναλαμβάνει το κρισιμότερο έργο. Εστιάζει την τελική δέσμη σε μια απειροελάχιστης διαμέτρου κηλίδα πάνω στην επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού.



Εικόνα 2 Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης SEM [47]

Η διακριτική ικανότητα του συστήματος καθορίζεται από την τελική διάμετρο αυτής της εστιασμένης δέσμης επί του δείγματος. Η θεωρητική ελάχιστη διάμετρος δεν μπορεί να μηδενιστεί. Περιορίζεται θεμελιωδώς από τα οπτικά σφάλματα των ηλεκτρομαγνητικών φακών. Το σημαντικότερο εξ αυτών είναι το σφαιρικό σφάλμα. Οι μαγνητικοί φακοί ασκούν εκ κατασκευής ισχυρότερη μαγνητική δύναμη στα ηλεκτρόνια που διέρχονται μακριά από τον κεντρικό οπτικό άξονα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα περιφερειακά ηλεκτρόνια να εστιάζονται πιο κοντά στον φακό σε σχέση με τα αξονικά ηλεκτρόνια. Η ελάχιστη διάμετρος σύγχυσης λόγω της σφαιρικής εκτροπής περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση $d_s = ½ C_s * \alpha^3$. Στη σχέση αυτή, το C_s αποτελεί τον συντελεστή σφαιρικής εκτροπής του φακού και το α την ημιγωνία σύγκλισης της δέσμης.

Ο αστιγματισμός της δέσμης αποτελεί ένα ακόμη κρίσιμο πρόβλημα. Προκαλείται από μικροατέλειες στην κατεργασία του μαγνητικού υλικού των φακών ή από μικροσκοπικές ασυμμετρίες στο μαγνητικό πεδίο. Το σφάλμα αυτό αλλοιώνει το κυκλικό σχήμα της δέσμης μετατρέποντάς το σε ελλειπτικό. Διορθώνεται συστηματικά μέσω της χρήσης εξειδικευμένων ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που ονομάζονται στιγματιστές. Η καθοδήγηση της άριστα εστιασμένης δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος πραγματοποιείται από τα πηνία σάρωσης. Τα πηνία αυτά επιβάλλουν ταχεία μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία. Αναγκάζουν τη δέσμη να διαγράψει διαδοχικές, παράλληλες γραμμές πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί έναν πυκνό κάνναβο σάρωσης. Ο χρόνος παραμονής της δέσμης σε κάθε μεμονωμένο εικονοστοιχείο καθορίζει την αναλογία σήματος προς θόρυβο της τελικής εικόνας.

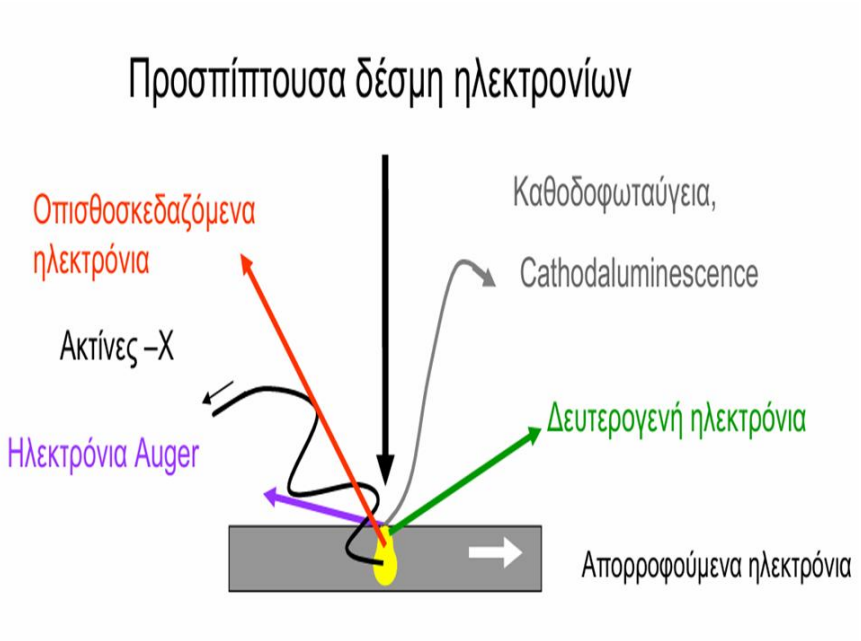
Η αδιάλειπτη λειτουργία ολόκληρης της οπτικής διάταξης προϋποθέτει την αυστηρή διατήρηση συνθηκών υψηλού κενού. Η παρουσία αερίων μορίων εντός της ηλεκτρονικής στήλης προκαλεί άμεσα τη σκέδαση των πρωτογενών ηλεκτρονίων. Η διατήρηση του κενού δεν συνιστά απλώς μια κατασκευαστική λεπτομέρεια, αλλά μια θεμελιώδη φυσική απαίτηση. Το κενό επιτυγχάνεται μέσω της συνδυασμένης δράσης μηχανικών αντλιών προκενού και αντλιών υψηλού κενού, όπως οι στροβιλομοριακές αντλίες.

Η βίαιη πρόσκρουση και εισχώρηση της εστιασμένης ηλεκτρονικής δέσμης στο υλικό του δείγματος οδηγεί στη δημιουργία του όγκου αλληλεπίδρασης. Εντός αυτού του τρισδιάστατου χώρου συντελείται σταδιακή απώλεια της κινητικής ενέργειας των πρωτογενών ηλεκτρονίων.

Εκεί δημιουργείται ένας εξαιρετικά εκτεταμένος όγκος αλληλεπίδρασης με χαρακτηριστικό σχήμα σταγόνας. Αντίθετα, σε δείγματα βαρέων μετάλλων, ο όγκος αλληλεπίδρασης συρρικνώνεται και περιορίζεται δραστικά κοντά στην επιφάνεια του υλικού. Ο ακριβής υπολογισμός των διαστάσεων αυτού του όγκου επιτυγχάνεται σύγχρονα μέσω πολύπλοκων υπολογιστικών προσομοιώσεων Monte Carlo. Οι προσομοιώσεις αυτές μοντελοποιούν στατιστικά τις χιλιάδες διαδοχικές ελαστικές σκεδάσεις Rutherford κάθε μεμονωμένου ηλεκτρονίου.

Εντός του όγκου αλληλεπίδρασης λαμβάνουν χώρα πολλαπλές ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις. Οι ανελαστικές κρούσεις μεταφέρουν σημαντικά ποσά ενέργειας στα άτομα του υλικού. Η διαδικασία αυτή προκαλεί τον ιονισμό τους και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή κινητική ενέργεια. Τυπικά η ενέργειά τους υπολείπεται των 50 ηλεκτρονιοβόλτ. Λόγω αυτής της σοβαρής ενεργειακής αδυναμίας, μόνο τα ηλεκτρόνια που παράγονται στα εξώτατα επιφανειακά στρώματα καταφέρνουν τελικά να διαφύγουν στο κενό. Το βάθος διαφυγής τους περιορίζεται σε λίγα μόλις νανόμετρα. Αυτό ακριβώς το χαρακτηριστικό καθιστά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τον ιδανικότερο φορέα πληροφοριών για την τοπογραφία και τη μορφολογία της επιφάνειας.

Η ανίχνευση αυτών των χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονίων απαιτεί εξαιρετικά ευαίσθητη οργανολογία. Ο κλασικός ανιχνευτής Everhart-Thornley λειτουργεί ως ένας υπερευαίσθητος σύνθετος ηλεκτροοπτικός μετατροπέας. Στο μπροστινό του τμήμα διαθέτει έναν μεταλλικό κλωβό Faraday. Ο κλωβός πολώνεται σκόπιμα με μια μικρή θετική τάση της τάξης των 300 βολτ. Το ασθενές αυτό ηλεκτρικό πεδίο αρκεί για να έλξει και να συλλέξει αποδοτικά τα βραδέα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μόλις τα ηλεκτρόνια εισέλθουν εντός του κλωβού, επιταχύνονται βίαια από ένα ισχυρότατο δυναμικό 10 χιλιάδων βολτ. Προσκρούουν με σφοδρότητα στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου σπινθηριστή. Η κρούση προκαλεί καθοδοφωταύγεια, παράγοντας φωτόνια. Τα φωτόνια οδηγούνται με απόλυτη εσωτερική ανάκλαση μέσω ενός ακρυλικού φωτοδηγού σε έναν σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή. Η φωτοκάθοδος μετατρέπει άμεσα τα οπτικά σήματα πίσω σε ηλεκτρόνια. Ακολουθεί ένας καταρράκτης διόδων που προσφέρει ραγδαία ενίσχυση του σήματος. Η ενίσχυση ξεπερνά τις έξι τάξεις μεγέθους εξασφαλίζοντας κορυφαίο λόγο σήματος προς θόρυβο.



Εικόνα 3 Σχεδιάγραμμα Αλληλεπίδρασης δέσμης ηλεκτρονίων με δείγμα [47]

Αντιδιαμετρικά με τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προκύπτουν αποκλειστικά από τις ελαστικές συγκρούσεις. Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια ανακλώνται από τους ισχυρούς ατομικούς πυρήνες του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά αναδύονται από σημαντικά μεγαλύτερα βάθη εντός του όγκου αλληλεπίδρασης. Διατηρούν μεγάλο ποσοστό της αρχικής κινητικής τους ενέργειας. Ο ρυθμός παραγωγής τους είναι αυστηρά και γραμμικά ανάλογος του μέσου ατομικού αριθμού του εκάστοτε στοιχείου. Η ανίχνευσή τους στηρίζεται σε διαφορετικές αρχές της φυσικής στερεάς κατάστασης. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές κατασκευάζονται από εξαιρετικής καθαρότητας ημιαγωγούς πυριτίου. Λειτουργούν ουσιαστικά ως μεγάλης επιφάνειας επαφές p-n. Όταν ένα οπισθοσκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας προσκρούσει στην επιφάνεια του ημιαγωγού, χάνει ακαριαία την ενέργειά του. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ένα τεράστιο πλήθος ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός τέτοιου ζεύγους στο κρυσταλλικό πυρίτιο είναι μόλις 3.6 ηλεκτρονιοβόλτ. Επομένως, ένα οπισθοσκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο των 20 χιλιάδων ηλεκτρονιοβόλτ παράγει χιλιάδες ελεύθερους φορείς φορτίου. Οι φορείς διαχωρίζονται τάχιστα από την εσωτερική τάση πόλωσης της επαφής p-n. Η κίνησή τους δημιουργεί ένα άμεσα μετρήσιμο ηλεκτρικό ρεύμα. Η ένταση αυτού του ρεύματος εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση της περιοχής σάρωσης. Αυτή η ιδιότητα προσφέρει εικόνες με εξαιρετική χημική αντίθεση,

καθιστώντας τον ανιχνευτή αναντικατάστατο εργαλείο στη μελέτη ετερογενών μιγμάτων.

Η φύση της τεχνικής επιβάλλει ιδιαίτερα αυστηρές απαιτήσεις κατά την προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων. Η ομαλή και απρόσκοπτη σάρωση με δέσμη ηλεκτρονίων προϋποθέτει πως τα υλικά διαθέτουν επαρκή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η απουσία της προκαλεί τη ραγδαία και ανεξέλεγκτη συσσώρευση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια. Το γνωστό φαινόμενο της επιφανειακής φόρτισης προκαλεί ανεπιθύμητες ηλεκτροστατικές εκτροπές της πρωτογενούς δέσμης. Οδηγεί επίσης σε ανώμαλη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων καταστρέφοντας πλήρως τη σαφήνεια της τελικής μικρογραφίας. Τα μονωτικά δείγματα, όπως τα οργανικά σωματίδια, απαιτούν στοχευμένη κατεργασία. Πριν την εισαγωγή τους στον θάλαμο, επικαλύπτονται υποχρεωτικά με ένα νανομετρικό στρώμα αγώγιμου υλικού. Η εναπόθεση πραγματοποιείται σε συσκευές επιμετάλλωσης υπό συνθήκες κενού. Το αργό ιονίζεται και βομβαρδίζει έναν στόχο χρυσού, πλατίνας ή άνθρακα. Τα άτομα του στόχου εκτινάσσονται και επικάθονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του δείγματος, διασφαλίζοντας την απαραίτητη ηλεκτρική αγωγιμότητα χωρίς να αλλοιώνουν την αρχική μορφολογία. [16] [17] [18]

<u>Για τα TWPs</u>

Η εφαρμογή της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης στη μελέτη των Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών παρουσιάζει ιδιαίτερες αναλυτικές προκλήσεις. Τα TWPs αποτελούνται κυρίως από ελαστομερή πολυμερή, αιθάλη και διάφορα ανόργανα πρόσθετα. Η πολυμερικής φύσης μήτρα τους τα καθιστά εγγενώς μη ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά. Η άμεση έκθεσή τους στην ηλεκτρονική δέσμη υψηλής ενέργειας προκαλεί άμεση συσσώρευση αρνητικού φορτίου. Το φαινόμενο της επιφανειακής φόρτισης αποτρέπει τη λήψη μικρογραφιών υψηλής ανάλυσης. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, απαιτείται η προσεκτική επιμετάλλωση των δειγμάτων. Συνήθως εφαρμόζεται λεπτή επικάλυψη με χρυσό ή λευκόχρυσο. Ωστόσο, στην περίπτωση που ακολουθεί στοιχειακή ανάλυση, η επιμετάλλωση με άνθρακα αποτελεί

τη βέλτιστη επιλογή. Ο άνθρακας αποτρέπει την επικάλυψη των φασματικών κορυφών που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα στο φάσμα των ακτίνων Χ. Εναλλακτικά, η χρήση μικροσκοπίων χαμηλού κενού επιτρέπει την εξέταση των σωματιδίων χωρίς απολύτως καμία προκατεργασία. Η μέθοδος αυτή διατηρεί ανέπαφη την πρωτογενή επιφανειακή χημεία τους.

Η αλληλεπίδραση της δέσμης με το ελαστομερές υλικό εγκυμονεί επιπλέον κινδύνους κατά τη σάρωση. Τα οργανικά πολυμερή είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στη θερμική καταπόνηση. Η μεταφορά ενέργειας από τα ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορεί να προκαλέσει τοπική τήξη. Ενδέχεται επίσης να προκαλέσει ρήξη των χημικών δεσμών και δομική παραμόρφωση της επιφάνειας του σωματιδίου. Επομένως, απαιτείται αυστηρή βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της συσκευής. Η τάση επιτάχυνσης πρέπει να διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, συνήθως μεταξύ 5 και 15 kV. Το ρεύμα της πρωτογενούς δέσμης ελαχιστοποιείται σκόπιμα για να αποφευχθεί η καταστροφή της δομής. Η εστίαση πρέπει να πραγματοποιείται ταχύτατα για να μειωθεί ο χρόνος παραμονής της δέσμης στο ίδιο σημείο. Υπό αυτές τις αυστηρά βελτιστοποιημένες συνθήκες, η τεχνική αποκαλύπτει τα μοναδικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των TWPs.

Τα σωματίδια αυτά ξεχωρίζουν πλήρως από τα τυπικά μικροπλαστικά και τη συμβατική σκόνη του περιβάλλοντος. Δεν παρουσιάζουν λείες επιφάνειες ούτε κανονικά, σφαιρικά σχήματα. Η διαδικασία της μηχανικής αποκοπής τους από το πέλμα τούς προσδίδει ιδιαίτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Συνήθως εμφανίζουν επίμηκες, κυλινδρικό σχήμα. Η μορφολογία τους θυμίζει έντονα πούρο (cigar-like morphology). Το σχήμα αυτό προκύπτει από τις ισχυρές δυνάμεις διάτμησης και κύλισης κατά την επαφή του ελαστικού με την άσφαλτο. Η επιφάνειά τους είναι εξαιρετικά τραχιά και εμφανώς πορώδης. Παρουσιάζει πλήθος μικρορωγμών και ανώμαλων προεξοχών. Αυτή η αυξημένη ειδική επιφάνεια είναι καθοριστική για την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Διευκολύνει την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων από το περιβάλλον.

Στα πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα, τα αμιγή TWPs απαντώνται εξαιρετικά σπάνια. Η υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά τη δημιουργία τους

προκαλεί την άμεση συσσωμάτωσή τους με υλικά του οδοστρώματος. Δημιουργούνται έτσι τα μικτά σωματίδια TRWPs. Η τεχνική SEM αποτελεί το ιδανικό εργαλείο για την ταυτοποίηση αυτής της ετερογενούς δομής. Τα ανόργανα ορυκτά θραύσματα εμφανίζονται εγκλωβισμένα ή μερικώς βυθισμένα στην ελαστομερή μήτρα. Σε αυτό το αναλυτικό στάδιο, η χρήση του ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) αποδεικνύεται απόλυτα κρίσιμη. Ο ανιχνευτής BSE προσφέρει ισχυρή αντίθεση υλικού με βάση τον μέσο ατομικό αριθμό. Η μήτρα του καουτσούκ αποτελείται κυρίως από ελαφρά στοιχεία όπως ο άνθρακας και το οξυγόνο. Κατά συνέπεια, αποδίδεται με πολύ σκούρες αποχρώσεις στη μικρογραφία. Αντίθετα, τα ανόργανα εγκλείσματα και τα ορυκτά του οδοστρώματος προκαλούν έντονη οπισθοσκέδαση. Απεικονίζονται με εντυπωσιακή φωτεινότητα. Αυτή η ξεκάθαρη διαφορά διευκολύνει τον άμεσο διαχωρισμό των φάσεων και την ακριβή εκτίμηση του βαθμού συσσωμάτωσης [20] [21].

Η μορφολογική ανάλυση καθίσταται ολοκληρωμένη μόνο όταν συμπληρώνεται από τη στοιχειακή χαρτογράφηση. Η σύζευξη της SEM με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDX) παρέχει την οριστική επιβεβαίωση της ταυτότητας των σωματιδίων. Τα ελαστικά περιέχουν συγκεκριμένα χημικά στοιχεία που λειτουργούν ως αναλυτικοί ιχνηθέτες. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ευρέως ως ενεργοποιητής της διαδικασίας του βουλκανισμού με τη μορφή οξειδίου του ψευδαργύρου. Το θείο συνιστά τον κύριο παράγοντα δημιουργίας των απαραίτητων διασταυρούμενων δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Παράλληλα, το πυρίτιο αποτελεί πλέον το βασικό ενισχυτικό πληρωτικό στα σύγχρονα «πράσινα» ελαστικά. Το σύστημα EDX καταγράφει την εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτινοβολία Χ από τις διαφορετικές μικροπεριοχές του εξεταζόμενου σωματιδίου. Δημιουργεί λεπτομερείς δισδιάστατους χάρτες κατανομής των στοιχείων. Η ταυτόχρονη συνύπαρξη ψευδαργύρου και θείου σε μια μήτρα εξαιρετικά πλούσια σε άνθρακα αποτελεί την ισχυρότερη αναλυτική απόδειξη. Η απόδειξη αυτή πιστοποιεί αδιαμφισβήτητα την προέλευση του σωματιδίου από τη φθορά ενός ελαστικού. Η επιπλέον ανίχνευση πυριτίου, αλουμινίου, ασβεστίου ή σιδήρου υποδεικνύει την ενσωμάτωση ορυκτών υλικών από το οδόστρωμα. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνει την τελική φύση του σωματιδίου ως TRWP και ολοκληρώνει τον αναλυτικό του χαρακτηρισμό.

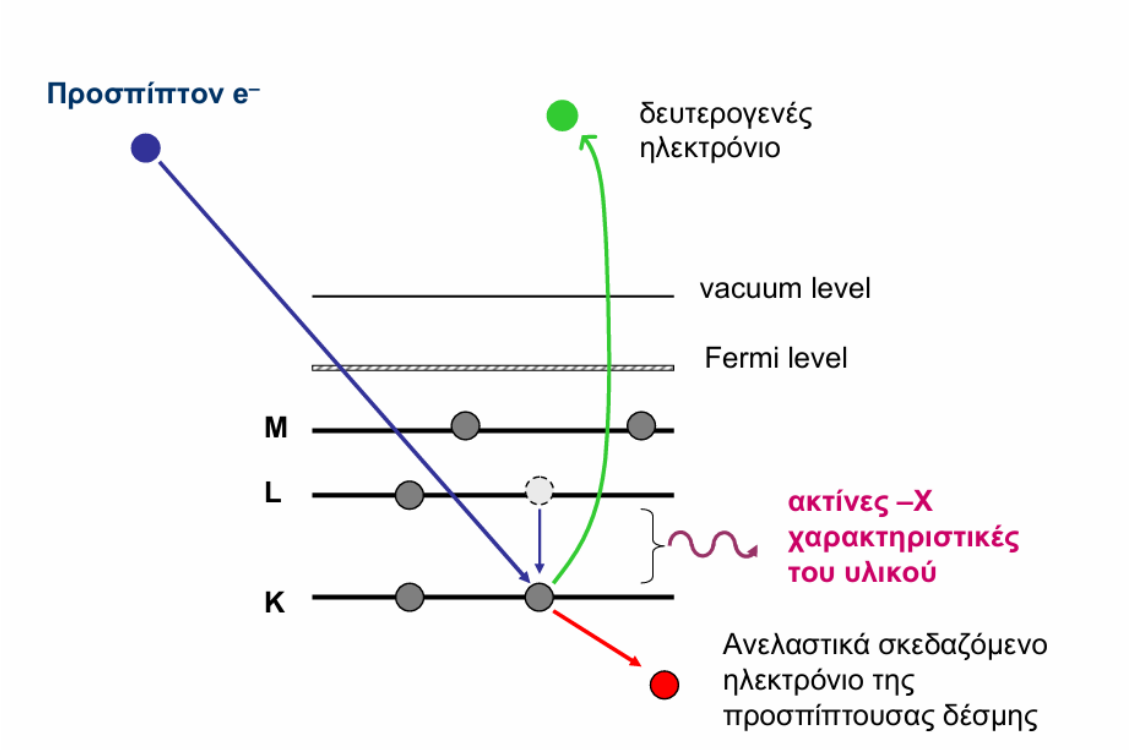
Α.5.3 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDS)

Γενικά

Η Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS) συνιστά μια θεμελιώδη μικροαναλυτική τεχνική προσδιορισμού της στοιχειακής σύστασης των υλικών. Η φυσική αρχή της μεθόδου εδράζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με τα άτομα του δείγματος. Τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια διαθέτουν επαρκή κινητική ενέργεια για να προκαλέσουν την εκδίωξη ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές, βαθύτερες ενεργειακές στιβάδες των ατόμων του υλικού. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μια ασταθή ηλεκτρονιακή κενή θέση. Το άτομο, στην προσπάθειά του να επανέλθει στη θεμελιώδη, σταθερή ενεργειακή του κατάσταση, αναπληρώνει την κενή θέση. Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική, υψηλότερης ενέργειας στιβάδα μεταπίπτει ακαριαία στην εσωτερική στιβάδα. Κατά τη μετάπτωση αυτή, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο στιβάδων απελευθερώνεται με τη μορφή ενός φωτονίου ακτινοβολίας Χ. Η ενέργεια αυτού του φωτονίου είναι αυστηρά κβαντισμένη. Συνδέεται άμεσα με τον ατομικό αριθμό του εκάστοτε χημικού στοιχείου μέσω της θεμελιώδους νομοτέλειας του Moseley. Η μαθηματική διατύπωση του νόμου περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E = K (Z - \sigma)^2$$

Στην εξίσωση αυτή, το Ε αντιπροσωπεύει την ενέργεια της εκπεμπόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Χ. Το Z εκφράζει τον ατομικό αριθμό του στοιχείου. Το σ είναι η σταθερά θωράκισης, η οποία εξαρτάται από τις συγκεκριμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Το Κ αποτελεί μια σταθερά αναλογίας που σχετίζεται με τη σταθερά του Rydberg. Η καταγραφή και η μέτρηση της ενέργειας αυτών των φωτονίων επιτρέπει την αδιαμφισβήτητη ταυτοποίηση των στοιχείων[26].



Εικόνα 4 Σχεδιάγραμμα δημιουργίας ακτίνων Χ αξιοποιήσιμων από EDS [47]

Ο ανιχνευτής EDS αναλαμβάνει αυτόν ακριβώς τον ρόλο. Ιστορικά, χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι πυριτίου εμπλουτισμένοι με λίθιο, γνωστοί ως Si(Li). Σήμερα, η τεχνολογία έχει μεταβεί καθολικά στους Ανιχνευτές Πυριτίου Μετατόπισης (Silicon Drift Detectors - SDD). Όταν ένα φωτόνιο ακτινοβολίας Χ προσκρούσει στον κρύσταλλο του ανιχνευτή, η ενέργειά του απορροφάται. Η απορρόφηση προκαλεί τη δημιουργία πολλαπλών ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός ζεύγους στο πυρίτιο είναι περίπου 3.8 eV. Επομένως, ένα φωτόνιο υψηλότερης ενέργειας θα παραγάγει αναλογικά περισσότερα ζεύγη. Τα παραγόμενα φορτία συλλέγονται από την εφαρμοζόμενη τάση πόλωσης δημιουργώντας έναν ηλεκτρικό παλμό. Το ύψος του παλμού είναι απολύτως ανάλογο της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου. Ένας πολυκαναλικός αναλυτής (MCA) ψηφιοποιεί, ταξινομεί τους παλμούς και παράγει το τελικό ενεργειακό φάσμα. Παράλληλα με τη

χαρακτηριστική ακτινοβολία, παράγεται και ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας υποβάθρου (Bremsstrahlung). Το υπόβαθρο αυτό προκύπτει από την επιβράδυνση των πρωτογενών ηλεκτρονίων μέσα στο ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο των ατομικών πυρήνων.

SEM - EDS

Η σύζευξη της τεχνικής EDS με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) δημιουργεί μια εξαιρετικά ισχυρή και ολοκληρωμένη αναλυτική πλατφόρμα. Το σύστημα SEM προσφέρει τη δυνατότητα απεικόνισης της μορφολογίας με ανάλυση κλίμακας νανομέτρων. Ταυτόχρονα, το ενσωματωμένο σύστημα EDS παρέχει τον άμεσο χημικό χαρακτηρισμό των απεικονιζόμενων δομών. Η συνέργεια αυτή επιτρέπει τον εντοπισμό και την ανάλυση συγκεκριμένων, απειροελάχιστων μικροπεριοχών. Ωστόσο, η διακριτική ικανότητα της στοιχειακής ανάλυσης δεν ταυτίζεται με τη χωρική ανάλυση της παραγόμενης μικρογραφίας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συνθέτουν την εικόνα υψηλής ανάλυσης, εκπέμπονται από τα επιφανειακά στρώματα του δείγματος. Αντίθετα, οι ακτίνες Χ διαθέτουν πολύ μεγαλύτερη διαπερατότητα. Αναδύονται από σημαντικά βαθύτερα στρώματα εντός του όγκου αλληλεπίδρασης. Ο όγκος παραγωγής της ακτινοβολίας Χ συχνά εκτείνεται σε βάθος και πλάτος αρκετών μικρομέτρων. Το ακριβές μέγεθος αυτού του όγκου εξαρτάται γραμμικά από την τάση επιτάχυνσης της δέσμης και αντιστρόφως ανάλογα από τη μέση πυκνότητα του δείγματος. Η ανάλυση μπορεί να διεξαχθεί ποικιλοτρόπως. Περιλαμβάνει την σημειακή ανάλυση (point analysis) για μέγιστη ευαισθησία. Περιλαμβάνει επίσης τη γραμμική σάρωση (line scan) για την ανάδειξη χημικών βαθμίδων. Επιπρόσθετα, προσφέρει τη δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping). Κατά τη χαρτογράφηση, το λογισμικό καταγράφει την ένταση ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε κάθε εικονοστοιχείο. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί έγχρωμους χάρτες κατανομής. Οι χάρτες αποκαλύπτουν οπτικά τη χωρική συγκέντρωση των στοιχείων επί της επιφάνειας. Για την εξαγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων, το σύστημα εφαρμόζει εξειδικευμένους αλγόριθμους διόρθωσης. Η πιο διαδεδομένη μαθηματική προσέγγιση είναι η διόρθωση ZAF. Η μέθοδος ZAF διορθώνει τις αποκλίσεις που προκύπτουν από

τις διαφορές στον ατομικό αριθμό (Z), την εσωτερική απορρόφηση των ακτίνων X από την ίδια τη μήτρα του δείγματος (A) και τη δευτερογενή φθορισμό (F).

EDS στα TWPs

Στο εξειδικευμένο πεδίο της μελέτης των Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών (TWPs), η χρήση του EDS είναι απολύτως κρίσιμη για την ταυτοποίησή τους. Τα σωματίδια αυτά εντοπίζονται σε εξαιρετικά ετερογενή περιβαλλοντικά δείγματα. Αναμιγνύονται με ποικίλα ορυκτά θραύσματα, συμβατικά μικροπλαστικά και οργανική ύλη. Η οπτική μικροσκοπία ή ακόμη και η μορφολογική ανάλυση μέσω SEM συχνά δεν επαρκούν για την ασφαλή αναγνώρισή τους. Η τεχνική EDS παρέχει το χημικό αποτύπωμα που λύνει την αναλυτική αβεβαιότητα. Το καουτσούκ των ελαστικών αποτελείται κυρίως από άνθρακα. Ο άνθρακας προέρχεται τόσο από τα ελαστομερή πολυμερή όσο και από την αιθάλη (carbon black) που προστίθεται ως ενισχυτικό υλικό. Ωστόσο, ο άνθρακας από μόνος του δεν συνιστά μοναδικό δείκτη. Η ταυτοποίηση βασίζεται στην ανίχνευση συγκεκριμένων ανόργανων προσθέτων. Το θείο (S) αποτελεί τον σημαντικότερο ιχνηθέτη. Προέρχεται άμεσα από τη διαδικασία του βουλκανισμού, όπου σχηματίζει διασταυρούμενους δεσμούς. Ο ψευδάργυρος (Zn) συνιστά τον δεύτερο θεμελιώδη δείκτη. Προστίθεται μαζικά στα ελαστικά με τη μορφή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO). Λειτουργεί ως απαραίτητος ενεργοποιητής του βουλκανισμού. Επιπλέον, στα σύγχρονα ελαστικά, το πυρίτιο (Si) ανιχνεύεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το διοξείδιο του πυριτίου (silica) αντικαθιστά σταδιακά την αιθάλη, μειώνοντας την αντίσταση κύλισης. Η ταυτόχρονη φασματική παρουσία C, Zn και S αποτελεί την ισχυρότερη επιβεβαίωση της ταυτότητας των TWPs [20] [33] .

Περαιτέρω, το EDS συμβάλλει καθοριστικά στον διαχωρισμό των αμιγών TWPs από τα σύνθετα TRWPs. Όταν το ελαστικό φθείρεται πάνω στην άσφαλτο, η παραγόμενη θερμότητα ενσωματώνει υλικά του οδοστρώματος στο πολυμερές. Τα TRWPs περιέχουν στοιχεία τυπικά του φλοιού της γης. Ο αναλυτής EDS καταγράφει

έντονες κορυφές αργιλίου (Al), μαγνησίου (Mg), ασβεστίου (Ca), σιδήρου (Fe) και καλίου (K). Η χωρική χαρτογράφηση αυτών των στοιχείων αποκαλύπτει τη δομή του συσσωματώματος. Τα ορυκτά στοιχεία εντοπίζονται στις εγκλωβισμένες προεξοχές, ενώ ο άνθρακας, ο ψευδάργυρος και το θείο κυριαρχούν στην ελαστική μήτρα. Παρά την ισχύ της, η ανάλυση των ελαστικών με EDS εγείρει αναλυτικές δυσκολίες. Τα ελαστομερή είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην ηλεκτρονιακή καταπόνηση. Η εφαρμογή υψηλής τάσης, απαραίτητης για τη διέγερση των K-σειρών του ψευδαργύρου (στα 8.64 keV), αυξάνει τον κίνδυνο θερμικής αποικοδόμησης του σωματιδίου. Παράλληλα, η υψηλή συγκέντρωση άνθρακα δημιουργεί μια μήτρα χαμηλής απορρόφησης. Αυτό προκαλεί αβεβαιότητα στην ποσοτικοποίηση των ελαφρών στοιχείων. Τέλος, απαιτείται προσοχή σε πιθανές φασματικές επικαλύψεις. Οι γραμμές ακτινοβολίας συγγενών στοιχείων μπορεί να συμπέσουν. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας, όπως ο χρόνος συλλογής και ο νεκρός χρόνος του ανιχνευτή, κρίνεται απολύτως επιβεβλημένη για την εξαγωγή αξιόπιστων επιστημονικών συμπερασμάτων.

Α.5.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Γενικά

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού αποτελεί μια αναλυτική τεχνική υψίστης ευαισθησίας, η οποία εντάσσεται στην ευρύτερη κατηγορία της οπτικής φωταύγειας. Η θεμελιώδης αρχή της στηρίζεται στην εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια ενός δείγματος, ύστερα από την προηγούμενη απορρόφηση φωτεινής ενέργειας. Η διαδικασία της φωταύγειας διακρίνεται σε επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με τη φύση της διεγερμένης κατάστασης. Ο φθορισμός συνιστά την εκπομπή ακτινοβολίας που προκύπτει από μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας spin. Συνήθως περιλαμβάνει τη μετάπτωση από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση απλής πολλαπλότητας στη θεμελιώδη κατάσταση. Η πλήρης κατανόηση αυτών των φωτοφυσικών διεργασιών περιγράφεται εποπτικά μέσω του

διαγράμματος Jablonski. Το διάγραμμα αυτό απεικονίζει τις ηλεκτρονιακές στάθμες και τα αντίστοιχα δονητικά τους επίπεδα [11] [25] .

Η αναλυτική πορεία ξεκινά με την απορρόφηση ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας από το υπό εξέταση μόριο (φθοροφόρο). Η απορρόφηση αυτή προκαλεί τη στιγμιαία διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση (S_0) σε μια ανώτερη διεγερμένη κατάσταση (S_1, S_2 κ.ο.κ.). Σύμφωνα με την αρχή των Franck-Condon, η ηλεκτρονιακή μετάπτωση πραγματοποιείται σε εξαιρετικά μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των 10^{-15} δευτερολέπτων. Ο χρόνος αυτός είναι απειροελάχιστος σε σχέση με τον χρόνο που απαιτείται για την πυρηνική μετατόπιση των ατόμων του μορίου. Κατά συνέπεια, το μόριο μεταβαίνει συνήθως σε μια ανώτερη δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, διατηρώντας αρχικά τη γεωμετρία της θεμελιώδους του κατάστασης. Αυτή η διεγερμένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από έντονη θερμοδυναμική αστάθεια. Το μόριο τείνει ακαριαία να αποβάλει την περίσσεια ενέργειας για να επανέλθει σε κατάσταση ισορροπίας.

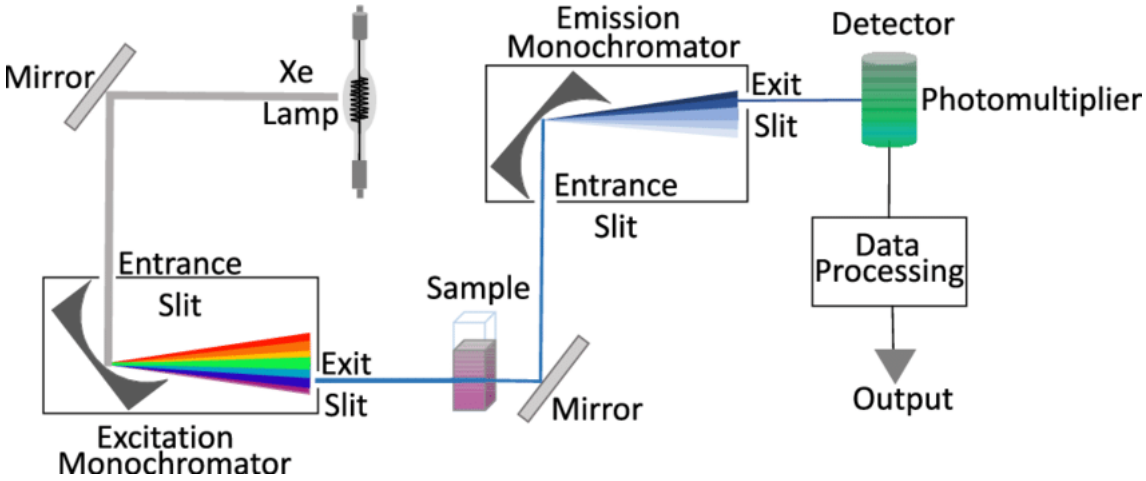
Η αποδιέγερση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ανταγωνιστικών, μη ακτινοβόλων και ακτινοβόλων μηχανισμών. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η δονητική χαλάρωση (vibrational relaxation). Το μόριο αποβάλλει γρήγορα ενέργεια στο περιβάλλον του με τη μορφή θερμότητας μέσω συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη. Καταλήγει έτσι στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της εκάστοτε διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Εάν η διέγερση είχε πραγματοποιηθεί σε στάθμη ανώτερη της S_1, ακολουθεί η διαδικασία της εσωτερικής μετατροπής (internal conversion). Πρόκειται για μια ισοενεργειακή, μη ακτινοβόλο μετάπτωση μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας, για παράδειγμα από την S_2 στην S_1. Λόγω αυτών των ταχύτατων μη ακτινοβόλων διεργασιών, η τελική εκπομπή φθορισμού προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης S_1. Η παρατήρηση αυτή είναι ευρέως γνωστή στην κβαντική χημεία ως κανόνας του Kasha.

Η επιστροφή του ηλεκτρονίου από τη στάθμη S_1 στη θεμελιώδη στάθμη S_0 συνοδεύεται από την εκπομπή ενός φωτονίου φθορισμού. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται συνήθως σε χρονικό διάστημα από 10^{-9} έως 10^{-7} δευτερόλεπτα.

Εξαιτίας της ενεργειακής απώλειας που προηγήθηκε κατά τη δονητική χαλάρωση και την εσωτερική μετατροπή, το εκπεμπόμενο φωτόνιο φέρει πάντοτε μικρότερη ενέργεια σε σχέση με το φωτόνιο διέγερσης. Ως άμεσο αποτέλεσμα, το φάσμα εκπομπής εμφανίζεται μετατοπισμένο προς μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με το φάσμα απορρόφησης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται μετατόπιση Stokes. Αποτελεί το σημαντικότερο πλεονέκτημα της τεχνικής, καθώς επιτρέπει τον πλήρη και αποτελεσματικό οπτικό διαχωρισμό του σχετικά ασθενούς σήματος εκπομπής από την εξαιρετικά ισχυρή ακτινοβολία της πηγής διέγερσης.

Επιπρόσθετα, η κβαντική απόδοση επηρεάζεται άμεσα από φαινόμενα απόσβεσης (quenching). Η απόσβεση προκαλείται από την αλληλεπίδραση του διεγερμένου φθοροφόρου με άλλα μόρια στο διάλυμα, τα οποία διευκολύνουν τη μη ακτινοβόλο αποδιέγερση. Η εξάρτηση αυτή από το χημικό περιβάλλον καθιστά τον φθορισμό εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη μοριακών αλληλεπιδράσεων και της μικροπολικότητας των διαλυτών.

Η οργανολογία που υποστηρίζει τη φασματοσκοπία φθορισμού είναι ιδιαίτερα απαιτητική. Ένα τυπικό φασματοφθορισιόμετρο αποτελείται από μια πηγή φωτός υψηλής έντασης, συνήθως έναν λαμπτήρα τόξου ξένου, ο οποίος εκπέμπει συνεχές φάσμα από την υπεριώδη έως την υπέρυθρη περιοχή. Η ακτινοβολία διέρχεται από τον μονοχρωμάτορα διέγερσης, ο οποίος απομονώνει ένα στενό εύρος μηκών κύματος για τη στοχευμένη διέγερση του δείγματος. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικές κυψελίδες από χαλαζία, ο οποίος δεν απορροφά ούτε φθορίζει στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. Η πλέον κρίσιμη σχεδιαστική παράμετρος αφορά τη διάταξη ανίχνευσης. Η συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πραγματοποιείται παραδοσιακά υπό γωνία 90 μοιρών σε σχέση με τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτή η ορθογώνια γεωμετρία είναι επιβεβλημένη για την ελαχιστοποίηση του ποσοστού της διεγείρουσας ακτινοβολίας που μεταδίδεται ή σκεδάζεται προς τον ανιχνευτή. Το σήμα φθορισμού διέρχεται εν συνεχεία από τον μονοχρωμάτορα εκπομπής και προσπίπτει σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) για την τελική μετατροπή του σε καταγράψιμο ηλεκτρικό σήμα, εξασφαλίζοντας μέγιστη αναλυτική ευαισθησία.



Εικόνα 5 Οργανολογία Φθορισιομέτρου [47]

Χρήση Χρωστικής Nile Red

Η φθορισμομετρία αποτελεί μια εξαιρετικά ευαίσθητη και ευρέως διαδεδομένη αναλυτική τεχνική. Στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης του φωτός που εκπέμπεται από τα μόρια ενός δείγματος. Η εκπομπή αυτή συμβαίνει σε συγκεκριμένα μήκη κύματος μετά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το δείγμα. Η βασική διάταξη ενός φθορισιομέτρου περιλαμβάνει μια ισχυρή πηγή διέγερσης, όπως είναι οι λαμπτήρες επιμήκους τόξου xenon ή τα συστήματα λέιζερ. Ένας μονοχρωμάτορας διέγερσης χρησιμοποιείται για την επιλογή του ακριβούς μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ένας δεύτερος μονοχρωμάτορας καταγράφει την ακτινοβολία φθορισμού. Η καταγραφή γίνεται συνήθως σε γωνία ενενήντα μοιρών ως προς την πηγή διέγερσης. Η συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη είναι καθοριστική καθώς ελαχιστοποιεί τις παρεμβολές από το σκεδαζόμενο φως του υποβάθρου.

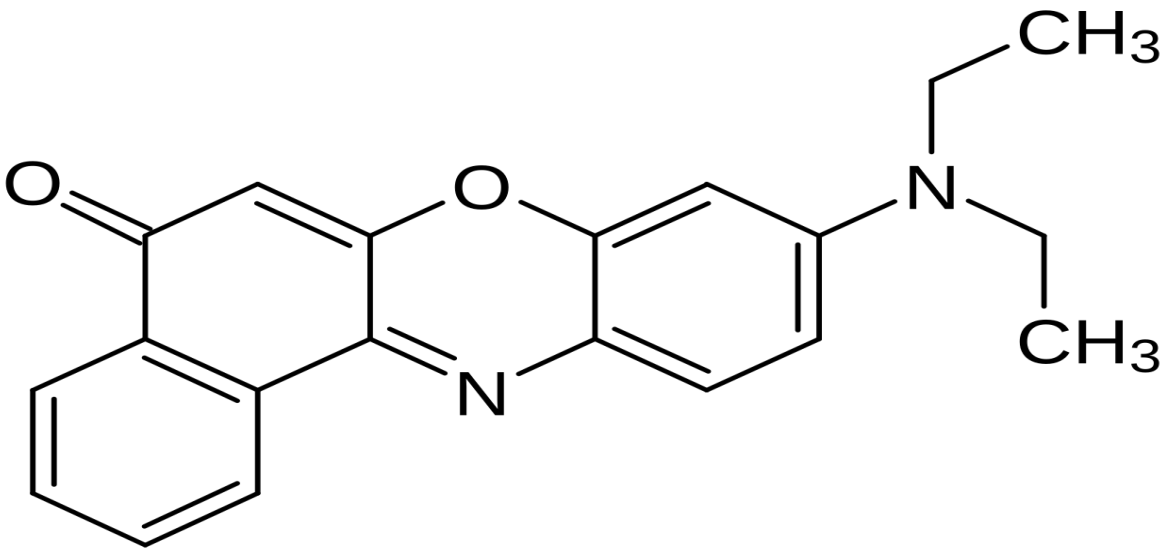
Η ικανότητα ανίχνευσης μικροσωματιδίων συνθετικών πολυμερών ενισχύεται θεαματικά με τη χρήση της χρωστικής Ερυθρού του Νείλου (Nile Red). Πρόκειται για μια φωτοσταθερή λιπόφιλη ένωση με εξαιρετικά έντονες σολβατοχρωμικές ιδιότητες. Σε υδατικά ή γενικότερα σε έντονα πολικά περιβάλλοντα, ο φθορισμός της συγκεκριμένης χρωστικής αποσβένεται σχεδόν πλήρως. Αντίθετα, η άμεση επαφή της με υδρόφοβες επιφάνειες προκαλεί ισχυρότατη εκπομπή φθορισμού. Το φαινόμενο

αυτό καθιστά τη χρωστική ιδανική για τον εντοπισμό οργανικών πολυμερών μέσα σε σύνθετες περιβαλλοντικές μήτρες.

Τα μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής της χρωστικής εξαρτώνται άμεσα από τη διηλεκτρική σταθερά και την πολικότητα του υποστρώματος. Για τη διέγερση των βαμμένων δειγμάτων επιλέγονται συνήθως μήκη κύματος στο φάσμα του ορατού φωτός, κυμαινόμενα μεταξύ 470 και 550 νανομέτρων. Η αντίστοιχη παραγόμενη εκπομπή καταγράφεται στην περιοχή των 590 έως 660 νανομέτρων. Σε περιβάλλοντα χαμηλής πολικότητας το φάσμα εκπομπής μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος. Σε πιο πολικά περιβάλλοντα η εκπομπή μετατοπίζεται προς το ερυθρό άκρο του φάσματος. Η ευελιξία αυτή προσφέρει τη δυνατότητα διαχωρισμού διαφορετικών τύπων πολυμερών με βάση τη φασματική τους υπογραφή.

Η εργαστηριακή διαδικασία της χρώσης απαιτεί αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες για την παραγωγή επαναλήψιμων αποτελεσμάτων. Σε πρώτο στάδιο, η στερεή χρωστική διαλύεται σε ένα κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Οι συνηθέστερες επιλογές για τον σκοπό αυτό αποτελούν η ακετόνη, το χλωροφόρμιο ή το n-εξάνιο. Η επιλογή του διαλύτη παίζει σπουδαίο ρόλο για να μην προκληθεί επιφανειακή αλλοίωση ή διάλυση των υπό εξέταση σωματιδίων. Ακολουθεί η προσθήκη του παρασκευασμένου διαλύματος στο στερεό ή υγρό δείγμα. Το μείγμα επωάζεται στη συνέχεια σε απόλυτα σκοτεινό περιβάλλον για την αποφυγή φωτοαποικοδόμησης. Ο απαιτούμενος χρόνος επώασης κυμαίνεται ανάλογα με τη φύση του δείγματος, από μερικά λεπτά έως και αρκετές ώρες. Η θερμοκρασία του χώρου διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Μετά το πέρας του χρόνου επώασης, το δείγμα υποβάλλεται σε προσεκτική έκπλυση. Η απομάκρυνση της περίσσειας της χρωστικής, η οποία δεν έχει προσδεθεί σε υδρόφοβες θέσεις, είναι κρίσιμης σημασίας. Η ατελής έκπλυση οδηγεί σε αυξημένο θόρυβο υποβάθρου κατά τη μετέπειτα φθορισμομετρική μέτρηση. Το προετοιμασμένο δείγμα τοποθετείται στη συνέχεια στο φθορισιόμετρο. Εκεί καταγράφεται το πλήρες φάσμα εκπομπής του δείγματος. Τα δεδομένα που προκύπτουν αναλύονται μέσω ειδικού λογισμικού για τον προσδιορισμό της έντασης του σήματος και τον διαχωρισμό των πολυμερικών υλικών από τα ανόργανα συστατικά.



Εικόνα 6 Η χρωστική Nile Red

Για τα TWPs

Η εφαρμογή της προαναφερθείσας αναλυτικής τεχνικής για την ανίχνευση των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) παρουσιάζει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον αλλά και σημαντικές μεθοδολογικές προκλήσεις. Το πέλμα των ελαστικών των οχημάτων αποτελείται από ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μείγμα συνθετικών και φυσικών καουτσούκ. Πέραν των ελαστομερών ενώσεων, περιέχει τεράστιες ποσότητες αιθάλης, ορυκτών πληρωτικών και ποικίλων πρόσθετων χημικών ενώσεων. Η κεντρική πολυμερική μήτρα του ελαστομερούς διαθέτει έντονα υδρόφοβο χαρακτήρα. Ο χαρακτήρας αυτός ευνοεί θεωρητικά την εξαιρετικά ισχυρή προσρόφηση των λιπόφιλων μορίων του Ερυθρού του Νείλου στην επιφάνεια του σωματιδίου.

Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα των ελαστικών σε αιθάλη (carbon black) περιπλέκει δραματικά την αναλυτική διαδικασία. Η αιθάλη απορροφά εξαιρετικά έντονα την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ευρύ φάσμα. Λειτουργεί πρακτικά ως ένας πολύ ισχυρός φυσικός αποσβεστήρας του φθορισμού. Το φαινόμενο της απόσβεσης μειώνει ραγδαία την τελική ένταση του σήματος που καταγράφει ο ανιχνευτής του φθορισιομέτρου. Πολλά σωματίδια TWPs εμφανίζονται εντελώς σκοτεινά ή εκπέμπουν εξαιρετικά ασθενές σήμα σε σύγκριση με τα διάφανα μικροπλαστικά. Για τον λόγο αυτό, τα τυπικά πρωτόκολλα της τεχνικής αδυνατούν να εντοπίσουν αποτελεσματικά τα σωματίδια των ελαστικών χωρίς τις απαραίτητες μεθοδολογικές τροποποιήσεις.

Για την επιτυχή υπέρβαση αυτού του σημαντικού αναλυτικού εμποδίου απαιτείται ο αυστηρός επαναπροσδιορισμός της παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος. Οι ερευνητές οφείλουν να εστιάσουν στη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης της χρωστικής ουσίας κατά την επώαση. Ο πρωταρχικός στόχος είναι ο απόλυτος κορεσμός όλων των διαθέσιμων υδρόφοβων θέσεων στην επιφάνεια των ελαστομερών σωματιδίων. Με την εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής προσρόφησης του Ερυθρού του Νείλου, το παραγόμενο σήμα ενισχύεται ώστε να υπερβεί το κατώφλι απόσβεσης της αιθάλης.

Παράλληλα, τα επιλεγμένα μήκη κύματος του εξοπλισμού ρυθμίζονται με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τη γενική ανάλυση μικροπλαστικών. Για την ανίχνευση των σωματιδίων TWPs, η βέλτιστη ακτινοβολία διέγερσης εντοπίζεται εστιασμένα κοντά στα 530 νανόμετρα. Η αντίστοιχη εκπομπή παρακολουθείται αυστηρά σε υψηλότερα μήκη κύματος, συνήθως σε τιμές άνω των 600 νανομέτρων. Η χρήση εξειδικευμένων οπτικών φίλτρων αποκοπής θεωρείται επιβεβλημένη. Τα φίλτρα αυτά εμποδίζουν τις παρεμβολές και επιτρέπουν τον σαφή διαχωρισμό του αυθεντικού σήματος των ελαστικών από τον τυχόν αυτοφθορισμό φυσικής οργανικής ύλης που συνυπάρχει στο δείγμα.

Η φθορισμομετρική ανάλυση των σωματιδίων φθοράς ελαστικών παρέχει πληθώρα κρίσιμων ποσοτικών και ποιοτικών δεδομένων. Η συνολική ένταση του σήματος του φθορισμού μπορεί υπό κατάλληλες συνθήκες βαθμονόμησης να συσχετιστεί με τη συνολική συγκέντρωση των ελαστομερών στο εξεταζόμενο δείγμα. Ακόμη πιο ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της περιβαλλοντικής έκθεσης και γήρανσης των TWPs, η επιφάνειά τους υφίσταται φωτοχημική οξείδωση. Η διαδικασία της οξείδωσης εισάγει σταδιακά πολικές οξυγονούχες ομάδες στη δομή της πολυμερικής αλυσίδας. Η χημική αυτή μεταβολή μειώνει ελαφρώς την τοπική υδροφοβικότητα του σωματιδίου.

Συνεπώς, η φυσικοχημική αλληλεπίδραση της επιφάνειας με τη λιπόφιλη χρωστική μεταβάλλεται ανάλογα με τον χρόνο παραμονής του σωματιδίου στο περιβάλλον. Η προσεκτική καταγραφή και ανάλυση των μικρών μετατοπίσεων στο φάσμα εκπομπής μπορεί να αποκαλύψει έμμεσα τον βαθμό αποικοδόμησης των σωματιδίων. Η φθορισμομετρία με Nile Red προσφέρει με αυτόν τον τρόπο ένα εξαιρετικά ισχυρό εργαλείο προσυμπτωματικού ελέγχου (screening). Το στάδιο αυτό λειτουργεί απόλυτα προπαρασκευαστικά, εντοπίζοντας τις περιοχές υψηλού ενδιαφέροντος πριν ακολουθήσει η περαιτέρω δομική επιβεβαίωση με τις τεχνικές της Φασματοσκοπίας Raman και της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης.

Α.5.5 Φασματοσκοπία Raman

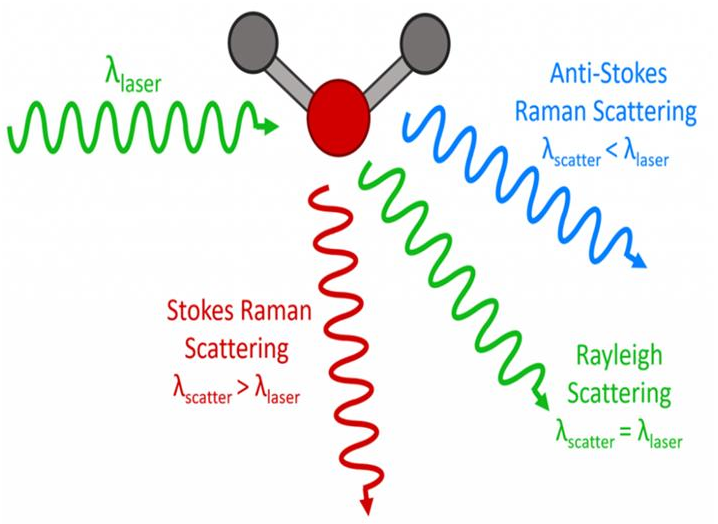
Γενικά

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της φασματοσκοπίας Raman. Το φαινόμενο της σκέδασης του φωτός περιγράφεται εναλλακτικά μέσω της κλασικής ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας και μέσω της κβαντομηχανικής. Στην κλασική προσέγγιση, το μόριο προσεγγίζεται ως ένα ηλεκτρονιακό νέφος που περιβάλλει τους θετικούς πυρήνες. Όταν το μόριο εκτίθεται στο ταλαντευόμενο ηλεκτρικό πεδίο Ε ενός προσπίπτοντος φωτεινού κύματος, το νέφος υφίσταται στιγμιαία παραμόρφωση. Η παραμόρφωση του νέφους επάγει μια ηλεκτρική διπολική ροπή mu στο μόριο. Η επαγόμενη ροπή είναι ευθέως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου. Καθώς το μόριο εκτελεί φυσικές δονήσεις, η διατομική του απόσταση μεταβάλλεται συνεχώς. Η γεωμετρική αυτή μεταβολή προκαλεί μια αντίστοιχη περιοδική διακύμανση της πολωσιμότητας. Η μαθηματική ανάλυση της πολωσιμότητας μέσω αναπτύγματος σειράς Taylor ως προς τη δονητική συντεταγμένη αποκαλύπτει τη δημιουργία τριών διακριτών συχνοτήτων σκέδασης. Η κυρίαρχη συνιστώσα διατηρεί τη συχνότητα και συνιστά την ελαστική σκέδαση Rayleigh. Οι άλλες δύο συνιστώσες αφορούν την ανελαστική σκέδαση Raman.

Η κβαντομηχανική θεωρία παρέχει μια ακριβέστερη περιγραφή των ενεργειακών μεταβάσεων. Η ακτινοβολία του λέιζερ θεωρείται ως ρεύμα φωτονίων με καθορισμένη ενέργεια ίση με $h\nu_0$. Κατά την αλληλεπίδραση του φωτονίου με το μόριο, το σύστημα διεγείρεται ακαριαία σε μια εικονική ενεργειακή κατάσταση. Οι εικονικές αυτές καταστάσεις δεν αποτελούν ιδιοκαταστάσεις της εξίσωσης Schrödinger και χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά βραχύ χρόνο ζωής. Η άμεση και αναπόφευκτη αποδιέγερση συνοδεύεται από την εκπομπή ενός νέου φωτονίου. Εάν το μόριο επιστρέψει ακριβώς στην αρχική του δονητική στάθμη, το εκπεμπόμενο φωτόνιο διατηρεί απαράλλαχτη την ενέργειά του. Το γεγονός αυτό περιγράφει τη σκέδαση Rayleigh, η οποία αφορά τη συντριπτική πλειονότητα των συμβάντων. Εάν το μόριο καταλήξει σε μια υψηλότερη δονητική στάθμη, το εκπεμπόμενο φωτόνιο χάνει ενέργεια. Το φαινόμενο παράγει τη σκέδαση Stokes. Στην αντίστροφη περίπτωση, ένα ήδη θερμικά διεγερμένο μόριο αλληλεπιδρά με το φωτόνιο και αποδιεγείρεται σε χαμηλότερη στάθμη. Το φωτόνιο απορροφά την περίσσεια ενέργειας, δημιουργώντας

τη σκέδαση anti-Stokes. Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας, η θεμελιώδης δονητική κατάσταση είναι απείρως πιο πολυπληθής. Ως εκ τούτου, η ένταση των γραμμών Stokes στο παραγόμενο φάσμα είναι πάντοτε δραματικά μεγαλύτερη.

Ο εντοπισμός των ενεργών δονήσεων προϋποθέτει την ανάλυση των κανόνων επιλογής και της μοριακής συμμετρίας. Κάθε μη γραμμικό μόριο που αποτελείται από Ν άτομα διαθέτει ακριβώς 3N-6 κανονικούς τρόπους δόνησης. Ο αυστηρός κανόνας επιλογής της φασματοσκοπίας Raman απαιτεί η δόνηση να επιφέρει μεταβολή στον τανυστή της πολωσιμότητας. Η συνθήκη αυτή διαφέρει θεμελιωδώς από τη φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR), όπου απαιτείται μεταβολή της μόνιμης διπολικής ροπής. Σε μόρια με κέντρο αναστροφής ισχύει η αυστηρή αρχή της αμοιβαίας αποκλειστικότητας. Οι πλήρως συμμετρικές δονήσεις τάσης προκαλούν τις μεγαλύτερες μεταβολές στον όγκο του ηλεκτρονικού νέφους. Οι δονήσεις αυτές παράγουν συνεπώς εξαιρετικά έντονα σήματα Raman. Η ιδιότητα αυτή καθιστά τη μέθοδο ασυναγώνιστη στην ανάλυση μη πολικών δεσμών. Ομοιοπολικοί δεσμοί όπως ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα σε αλειφατικές ή αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν ισχυρότατο φασματικό αποτύπωμα. Το χαρακτηριστικό αυτό αποτελεί το μείζον πλεονέκτημα της τεχνικής για τη δομική ταυτοποίηση συνθετικών πολυμερών και ελαστομερών αλυσίδων.



Εικόνα 7 Σχεδιάγραμμα ειδών σκεδαζόμενης ακτινοβολίας [47]

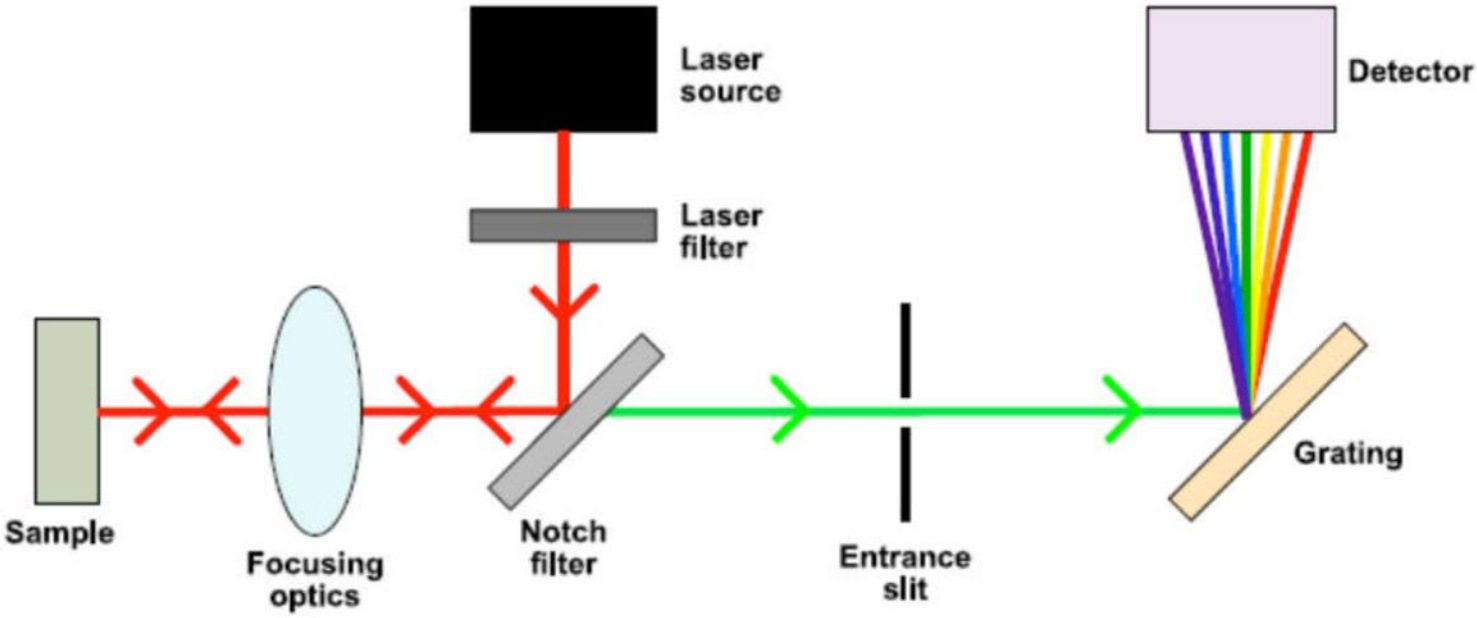
Προηγμένη Οργανολογία και Συστήματα Διέγερσης

Η σύγχρονη ενόργανη ανάλυση Raman βασίζεται σε φασματόμετρα υψίστης οπτικής ακρίβειας. Το πλέον κρίσιμο υποσύστημα είναι η πηγή διέγερσης. Σήμερα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά λέιζερ στερεάς κατάστασης ή ενισχυμένα λέιζερ διόδου. Εκπέμπουν ακτινοβολία συνεχούς κύματος με εξαιρετικά στενό φασματικό εύρος. Η ένταση του σήματος σκέδασης Raman είναι εγγενώς ασθενής. Σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την τέταρτη δύναμη του μήκους κύματος διέγερσης (λ^{-4}). Η εξάρτηση αυτή υποδεικνύει θεωρητικά τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης. Παρόλα αυτά, η επιλογή του τελικού μήκους κύματος αποτελεί έναν κρίσιμο πειραματικό συμβιβασμό. Η χρήση μικρών μηκών κύματος διεγείρει παράλληλα έντονες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις. Το γεγονός αυτό προκαλεί την εκπομπή έντονου φθορισμού από τα οργανικά μόρια. Το σήμα του φθορισμού είναι τάξεις μεγέθους ισχυρότερο και λειτουργεί ως ανυπέρβλητος θόρυβος υποβάθρου. Επικαλύπτει πλήρως τις ασθενείς δονητικές κορυφές του φάσματος Raman. Για την ανάλυση σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων, επιλέγονται συστηματικά πηγές λέιζερ στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Εφαρμόζονται μήκη κύματος στα 785 nm ή στα 1064 nm. Η επιλογή αυτή εξαλείφει σχεδόν ολοκληρωτικά τη διέγερση του φθορισμού. Η αναπόφευκτη μείωση της έντασης της σκέδασης αντισταθμίζεται τεχνικά μέσω της αύξησης του χρόνου καταγραφής.

Η οπτική οδήγηση της ακτινοβολίας και η συλλογή του σήματος πραγματοποιούνται μέσω ενός συζευγμένου μικροσκοπίου. Η διάταξη αυτή ονομάζεται μικρο-φασματοσκοπία Raman. Η δέσμη του λέιζερ κατευθύνεται μέσω διχρωικών κατόπτρων σε έναν αντικειμενικό φακό με υψηλό αριθμητικό άνοιγμα (NA). Ο φακός εστιάζει την ακτινοβολία στο δείγμα προσεγγίζοντας το θεωρητικό όριο περίθλασης του Abbe. Η διάμετρος της εστιακής κηλίδας περιορίζεται σε διαστάσεις κοντά στο ένα μικρόμετρο. Τα σύγχρονα όργανα ενσωματώνουν ομοεστιακή διάταξη (confocal microscopy). Στη διάταξη αυτή, ένα ρυθμιζόμενο διάφραγμα με μικρή οπή (pinhole) παρεμβάλλεται στην οπτική πορεία συλλογής. Τοποθετείται στο ακριβές συζευγμένο εστιακό επίπεδο του συστήματος. Η οπή λειτουργεί ως ένας αυστηρός χωρικός διηθητής. Αποκόπτει ολοκληρωτικά το σκεδαζόμενο φως που προέρχεται

από εξωεστιακά επίπεδα του δείγματος. Η εφαρμογή της ομοεστιακής τεχνικής εξασφαλίζει εξαιρετική χωρική διακριτική ικανότητα στον κάθετο άξονα βάθους. Παρέχει την ικανότητα απόκτησης οπτικών τομών και τρισδιάστατης φασματικής χαρτογράφησης χωρίς την ανάγκη μηχανικής κοπής του δείγματος.

Το συλλεγόμενο φως της οπισθοσκέδασης συνιστά ένα μείγμα κυρίαρχης ακτινοβολίας Rayleigh και ιχνοποσοτήτων ακτινοβολίας Raman. Η πλήρης αποκοπή της ελαστικής σκέδασης είναι επιτακτική πριν την είσοδο του φωτός στον αναλυτή. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση προηγμένων ολογραφικών φίλτρων. Εφαρμόζονται ευρέως φίλτρα ακμής (edge filters) ή φίλτρα εγκοπής (notch filters). Διαθέτουν οπτική πυκνότητα που συχνά υπερβαίνει την τιμή 6. Αυτό μεταφράζεται σε εξασθένηση της προσπίπτουσας συχνότητας του λέιζερ κατά ένα εκατομμύριο φορές. Το απομονωμένο σήμα Raman οδηγείται στη συνέχεια εντός του φασματόμετρου. Ο σχεδιασμός βασίζεται συνήθως στην αστιγματική διάταξη Czerny-Turner. Η διασπορά του πολυχρωματικού φωτός εκτελείται από ένα οπτικό φράγμα περίθλασης. Το φράγμα αποτελείται από χιλιάδες μικροσκοπικές παράλληλες χαραγές ανά χιλιοστό. Η πυκνότητα των χαραγών καθορίζει τη φασματική διακριτική ικανότητα του συστήματος. Η τελική καταγραφή του διαχωρισμένου φωτός πραγματοποιείται από διάταξη ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (CCD). Οι σύγχρονοι αισθητήρες CCD βασίζονται σε τεχνολογία οπισθοφωτισμού εξασφαλίζοντας μέγιστη κβαντική απόδοση. Για τη δραστική μείωση του ρεύματος σκότους και του θερμικού θορύβου των ημιαγωγών, ο ανιχνευτής υποβάλλεται σε συνεχή ψύξη. Εφαρμόζονται θερμοηλεκτρικές βαθμίδες Peltier οι οποίες διατηρούν τον αισθητήρα σε σταθερές θερμοκρασίες κάτω των -60 βαθμών Κελσίου καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής καταγραφής [13] [34] [36] .



Εικόνα 7. Οργανολογία Raman [47]

Για τα TWPs

Η επιλογή της φασματοσκοπίας Raman για τη μελέτη των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) εδράζεται σε θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών. Η τεχνική προσφέρει μοναδικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων συμβατικών μεθόδων ταυτοποίησης πολυμερών. Η ανάλυση των ελαστικών παρουσιάζει εγγενείς δυσκολίες λόγω της εξαιρετικά σύνθετης σύστασής τους. Η μήτρα του ελαστικού αποτελείται από ένα βουλκανισμένο δίκτυο διαφόρων ελαστομερών. Στο δίκτυο αυτό ενσωματώνονται τεράστιες ποσότητες ενισχυτικών πληρωτικών υλικών. Η αιθάλη (carbon black) αποτελεί το κυριότερο και πλέον άφθονο ενισχυτικό πρόσθετο στα ελαστικά των οχημάτων. Η παρουσία της αιθάλης σε ποσοστά που συχνά υπερβαίνουν το τριάντα τοις εκατό της συνολικής μάζας καθιστά τα σωματίδια πρακτικά αδιαφανή. Το γεγονός αυτό ακυρώνει την αποτελεσματικότητα της κλασικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR) λόγω της ολικής απορρόφησης της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Αντιθέτως, η φασματοσκοπία

Raman είναι κατεξοχήν ευαίσθητη στις δονήσεις ομοιοπολικών δεσμών με υψηλή συμμετρία. Η ιδιότητα αυτή την καθιστά το απόλυτο θεωρητικό εργαλείο για την ανάλυση ανθρακούχων δικτύων.

Η ανίχνευση της αιθάλης μέσω της σκέδασης Raman παρέχει το πλέον αξιόπιστο βιοδείκτη για την αναγνώριση των TWPs στο περιβάλλον. Θεωρητικά, ο στοιχειώδης άνθρακας της αιθάλης οργανώνεται σε μικροκρυσταλλικές δομές. Οι δομές αυτές προσομοιάζουν στο πλέγμα του γραφίτη αλλά φέρουν εκτεταμένες ατέλειες. Η αλληλεπίδραση του φωτός με αυτά τα συστήματα sp2 υβριδισμένου άνθρακα παράγει ένα εξαιρετικά ισχυρό και χαρακτηριστικό φασματικό αποτύπωμα. Το αποτύπωμα αυτό κυριαρχείται από δύο θεμελιώδεις δονητικές καταστάσεις. Η πρώτη αφορά τη ζώνη G (Graphitic) η οποία προκύπτει από τις ενδοεπιπεδικές δονήσεις τάσης των γειτονικών ατόμων άνθρακα. Η δεύτερη αφορά τη ζώνη D (Defect) η οποία σχετίζεται άμεσα με τη διαταραχή της συμμετρίας του πλέγματος. Η θεωρητική ανάλυση του λόγου των εντάσεων αυτών των δύο ζωνών (I_D/I_G) αποκαλύπτει κρίσιμες πληροφορίες για την εσωτερική οργάνωση του σωματιδίου. Το συγκεκριμένο φασματικό δίδυμο απουσιάζει παντελώς από τα συνήθη περιβαλλοντικά μικροπλαστικά. Η απουσία αυτή επιτρέπει τον αδιαμφισβήτητο διαχωρισμό των TWPs από θραύσματα πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου ή άλλων θερμοπλαστικών υλικών [33] [37] [38] .

Πέραν της αιθάλης, η τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα θεωρητικής ταυτοποίησης της ίδιας της ελαστομερούς μήτρας. Οι αλυσίδες των πολυμερών του ελαστικού αποτελούνται από πολύπλοκους υδρογονάνθρακες. Τα βασικά συστατικά περιλαμβάνουν το φυσικό καουτσούκ (πολυισοπρένιο) και το συνθετικό καουτσούκ (στυρενίου-βουταδιενίου). Τα μακρομόρια αυτά διαθέτουν πληθώρα διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα κατά μήκος της κύριας αλυσίδας τους. Οι ομοιοπολικοί αυτοί δεσμοί παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή πολωσιμότητα. Κατά συνέπεια, εμφανίζουν ισχυρότατη ενεργότητα κατά τη σκέδαση Raman. Η καταγραφή των δονήσεων αυτών των δεσμών παράγει δευτερεύουσες αλλά απολύτως διακριτές κορυφές στο φάσμα. Η θεωρητική ερμηνεία αυτών των κορυφών προσφέρει την πλήρη μοριακή υπογραφή του αρχικού ελαστικού. Η ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης τόσο του ανόργανου

ενισχυτή (αιθάλη) όσο και του οργανικού πολυμερούς συνιστά το μέγιστο θεωρητικό πλεονέκτημα της μεθόδου.

Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση της τεχνικής σε συστήματα οπτικής μικροσκοπίας επιλύει το πρόβλημα της χωρικής ανάλυσης. Τα παραγόμενα σωματίδια φθοράς εμφανίζουν τεράστια ποικιλομορφία διαστάσεων. Ένα μεγάλο ποσοστό αυτών ανήκει στην κλίμακα των λίγων μικρομέτρων. Η θεωρητική διακριτική ικανότητα της μικρο-φασματοσκοπίας Raman περιορίζεται αποκλειστικά από το κριτήριο περίθλασης του Rayleigh. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την εστίαση της δέσμης σε επιφάνειες με διάμετρο μικρότερη του ενός μικρομέτρου. Παρέχεται έτσι η δυνατότητα μεμονωμένης ανάλυσης εξαιρετικά μικρών σωματιδίων που διεσπάρησαν στην ατμόσφαιρα ή στα ύδατα. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται θεωρητικά ως μη καταστρεπτική. Δεν απαιτεί πολύπλοκες διαδικασίες χημικής εκχύλισης ή διαλυτοποίησης του δείγματος. Το δείγμα παραμένει ακέραιο μετά την ανάλυση, επιτρέποντας την περαιτέρω εξέτασή του με συμπληρωματικές τεχνικές όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Η συνδυαστική αυτή προσέγγιση καθιστά τη φασματοσκοπία Raman τον κεντρικό πυλώνα στη σύγχρονη ερευνητική μεθοδολογία των TWPs.

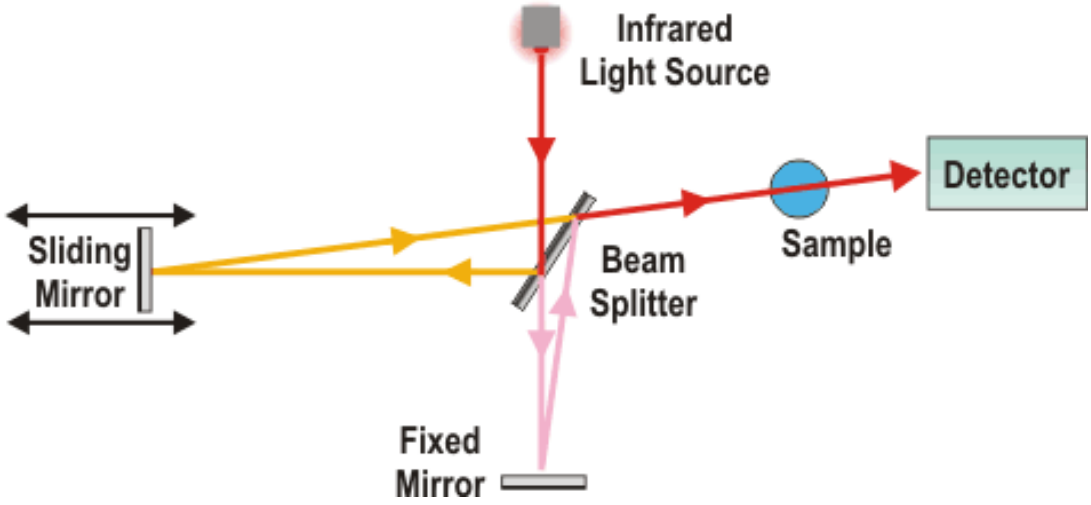
Α.5.6 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)

Γενικά

Η Φασματοσκοπία Υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη αναλυτική μέθοδο μελέτης της δομής της ύλης. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τους μοριακούς δεσμούς. Η τεχνική αξιοποιεί την περιοχή του μέσου υπέρυθρου, η οποία εκτείνεται κυρίως από τους 4000 έως τους 400 cm^{-1}. Η διέλευση της ακτινοβολίας μέσα από ένα δείγμα προκαλεί την απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων. Οι συχνότητες αυτές αντιστοιχούν ακριβώς στις ενεργειακές μεταπτώσεις των δονητικών καταστάσεων των μορίων. Βασική προϋπόθεση για την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι η ταυτόχρονη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης. Η συχνότητα δόνησης ενός χημικού δεσμού προσεγγίζεται ικανοποιητικά μέσω του κλασικού μηχανικού μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή. Τα σύγχρονα όργανα αξιοποιούν τον Μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Η αρχιτεκτονική τους βασίζεται στο συμβαλόμετρο Michelson. Η διάταξη αυτή εξαλείφει την ανάγκη οπτικής διασποράς μέσω πρίσματος ή φράγματος. Η ακτινοβολία διαχωρίζεται σε δύο δέσμες, οι οποίες ανακλώνται σε έναν σταθερό και έναν κινούμενο καθρέπτη [39] [40] .

Η επανασύνδεσή τους δημιουργεί ένα μοτίβο συμβολής, γνωστό ως συμβολόγραμμα. Το συμβολόγραμμα περιέχει ταυτόχρονα όλες τις φασματικές πληροφορίες. Ένας μαθηματικός αλγόριθμος μετατρέπει το σήμα αυτό στο τελικό φάσμα απορρόφησης. Η διαδικασία αυτή προσφέρει εξαιρετική ταχύτητα λήψης, υψηλή διακριτική ικανότητα και βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο. Μια σημαντική εξέλιξη της τεχνικής συνιστά η Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση (ATR). Η μέθοδος ATR-FTIR επιτρέπει την επιφανειακή ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων. Το δείγμα τοποθετείται σε άμεση επαφή με έναν κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης. Η υπέρυθρη δέσμη προσπίπτει στον κρύσταλλο υπό γωνία μεγαλύτερη της κρίσιμης γωνίας. Αποτέλεσμα είναι η ολική εσωτερική ανάκλαση της ακτινοβολίας. Στο σημείο επαφής δημιουργείται ένα φθίνον κύμα (evanescent wave). Το κύμα αυτό διεισδύει στο δείγμα σε βάθος λίγων μικρομέτρων. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από το μήκος

κύματος της ακτινοβολίας, τη γωνία πρόσπτωσης και τον λόγο των δεικτών διάθλασης κρυστάλλου και δείγματος.



Εικόνα 8 Οργανολογία φασματόμετρου IR [47]

Για TWPs

Η ανάλυση των TWPs προϋποθέτει την ακριβή ταυτοποίηση της πολυμερικής τους σύστασης. Η φασματοσκοπία FTIR αποτελεί πρωτεύον εργαλείο για τον σκοπό αυτό. Τα σύγχρονα ελαστικά κατασκευάζονται από εξαιρετικά πολύπλοκα μείγματα ελαστομερών. Τα κυρίαρχα πολυμερή περιλαμβάνουν το φυσικό καουτσούκ (NR), το συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) και το πολυβουταδιένιο (BR). Η φασματοσκοπία υπερύθρου επιτρέπει την αναγνώριση αυτών των μακρομορίων μέσω των χαρακτηριστικών δονήσεων τάσης και κάμψης των δεσμών C-H και C=C. Για τη μελέτη των TWPs χρησιμοποιείται συχνά η Μικρο-φασματοσκοπία Υπερύθρου. Το σύστημα αυτό συνδυάζει το φασματόμετρο υπερύθρου με ένα οπτικό μικροσκόπιο. Η διάταξη επιτρέπει την οπτική στόχευση μεμονωμένων μικροσωματιδίων επί των φίλτρων δειγματοληψίας. Η λήψη φασμάτων από περιοχές διαστάσεων λίγων μικρομέτρων καθιστά δυνατή τη χημική χαρτογράφηση ολόκληρων περιβαλλοντικών δειγμάτων. Τα σωματίδια των ελαστικών διακρίνονται έτσι από άλλα περιβαλλοντικά μικροπλαστικά.

Ωστόσο, η υπέρυθρη ανάλυση των TWPs έρχεται αντιμέτωπη με έναν σοβαρό αναλυτικό περιορισμό. Τα ελαστικά περιέχουν αιθάλη (carbon black) σε εξαιρετικά υψηλό ποσοστό. Η αιθάλη απορροφά καθολικά και έντονα την υπέρυθρη ακτινοβολία σε όλο το φασματικό εύρος του μέσου υπερύθρου. Η παρουσία της προκαλεί δραματική μείωση της έντασης του σήματος των πολυμερών. Παράλληλα, οδηγεί σε έντονη παραμόρφωση και ανύψωση της γραμμής βάσης. Αυτό το φαινόμενο καθιστά τα συμβατικά φάσματα μετάδοσης ή ανάκλασης πρακτικά μη ερμηνεύσιμα. Η υπέρβαση αυτού του προβλήματος επιτυγχάνεται μέσω της προσεκτικής επιλογής παραμέτρων στην τεχνική ATR. Η χρήση κρυστάλλων γερμανίου (Ge) αποτελεί την πλέον ενδεδειγμένη επιλογή [12] [41] . Το γερμάνιο διαθέτει εξαιρετικά υψηλό δείκτη διάθλασης (περίπου 4.0). Ο υψηλός αυτός δείκτης μειώνει αισθητά το βάθος διείσδυσης του φθίνοντος κύματος στο εσωτερικό του σκοτεινού σωματιδίου. Έτσι, ελαχιστοποιείται η απορρόφηση υποβάθρου από την αιθάλη. Οι ασθενείς ταινίες απορρόφησης του ελαστομερούς σκελετού καθίστανται διακριτές, επιτρέποντας την επιτυχή μοριακή ταυτοποίηση της πολυμερικής μήτρας.

Η ακριβής και ολοκληρωμένη ταυτοποίηση των TWPs απαιτεί την αξιοποίηση πολλαπλών και αλληλοσυμπληρούμενων αναλυτικών τεχνικών. Η FTIR παρέχει τη θεμελιώδη πληροφορία για τη φύση του πολυμερούς. Ωστόσο, αδυνατεί να προσφέρει δεδομένα για τη μορφολογία του σωματιδίου ή τα ανόργανα συστατικά του. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) αναλαμβάνει τη μορφολογική απεικόνιση του σωματιδίου σε νανομετρική κλίμακα. Αποκαλύπτει την τραχύτητα, την επιφανειακή δομή και το σχήμα του TWP, στοιχεία που συχνά υποδεικνύουν τον μηχανισμό φθοράς. Ταυτόχρονα, η σύζευξη του SEM με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDX) συμπληρώνει τη χημική ανάλυση. Το EDX εντοπίζει τα ανόργανα στοιχεία που ενσωματώνονται στο σωματίδιο από το οδόστρωμα ή τα φρένα, όπως το πυρίτιο, το ασβέστιο και ο ψευδάργυρος. Διαχωρίζει έτσι τα αμιγή TWPs από τα TRWPs (Tire and Road Wear Particles). Η Φασματοσκοπία Raman αποτελεί τον ιδανικό συμπληρωματικό εταίρο της FTIR. Οι δύο τεχνικές διέπονται από διαφορετικούς κβαντικούς κανόνες επιλογής. Η FTIR είναι ευαίσθητη στις αλλαγές της διπολικής ροπής, ενώ η Raman στην αλλαγή της πολωσιμότητας των δεσμών. Αυτή η αρχή του αμοιβαίου αποκλεισμού σημαίνει ότι δεσμοί ανενεργοί στο

υπέρυθρο είναι συχνά εξαιρετικά ενεργοί στο Raman. Ενώ η FTIR "τυφλώνεται" από την αιθάλη, η τεχνική Raman διαπρέπει στην ανίχνευσή της. Η αιθάλη παράγει ισχυρότατα και χαρακτηριστικά σήματα Raman, με κυρίαρχες τις ταινίες D και G. Συνεπώς, η FTIR πιστοποιεί το ελαστομερές και η Raman επιβεβαιώνει αδιαμφισβήτητα το ανθρακούχο ενισχυτικό μέσο. Τέλος τα δομικά δεδομένα των FTIR και Raman και SEM- EDS, δημιουργούν ένα αδιαπέραστο και πλήρες αναλυτικό προφίλ των σωματιδίων φθοράς.

Α.5.7 Ανθρακοπετρογραφική Μικροσκοπία

Γενικά

Η ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία, ευρύτερα γνωστή στον τομέα των γεωεπιστημών ως οργανική πετρολογία, συνιστά μια εξειδικευμένη και εξόχως ποσοτική οπτική μέθοδο. Ιστορικά αναπτύχθηκε για τον χαρακτηρισμό, τη βαθμονόμηση και την ταξινόμηση των ορυκτών ανθράκων. Εστιάζει στη μικροσκοπική μελέτη των «μασεραλίων» (macerals), τα οποία αποτελούν τα στοιχειώδη οργανικά δομικά συστατικά του άνθρακα, κατ' αντιστοιχία με τα ορυκτά των ανόργανων πετρωμάτων. Η τεχνική βασίζεται στη χρήση μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός (reflected light microscopy). Προαπαιτούμενο βήμα είναι η εμβάπτιση του στερεού δείγματος σε ειδική εποξική ρητίνη, η στερεοποίησή του και η επακόλουθη αυστηρή λείανση και στίλβωση της επιφάνειάς του ώστε να καταστεί απολύτως επίπεδη (polished blocks) [42] [43] [44] . Η παρατήρηση πραγματοποιείται κατά κανόνα με τη χρήση αντικειμενικών φακών ελαίου (oil immersion). Το έλαιο διαθέτει υψηλό δείκτη διάθλασης (συνήθως 1.518), γεγονός που ελαχιστοποιεί τη σκέδαση, αυξάνει τη διακριτική ικανότητα και βελτιώνει ραγδαία την οπτική αντίθεση των σκοτεινών συστατικών. Η θεμελιώδης μετρούμενη παράμετρος είναι η ανακλαστικότητα (Ro). Η Ro εκφράζει το ποσοστό του κάθετα προσπίπτοντος φωτός που ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος και προσδιορίζεται μέσω φωτοπολλαπλασιαστή ή ψηφιακών συστημάτων ανάλυσης εικόνας υψηλής ανάλυσης. Επιπροσθέτως, η ανακλαστική μικροσκοπία συζευγνύεται δομικά με τη μικροσκοπία φθορισμού (fluorescence microscopy). Υπό την επίδραση υπεριώδους (UV) ή κυανού φωτός διέγερσης, συγκεκριμένα οργανικά μακρομόρια εκπέμπουν δευτερογενή ακτινοβολία. Ο συνδυασμός της ανακλαστικότητας, της μορφολογίας και του φθορισμού δημιουργεί ένα απολύτως μοναδικό οπτικό αποτύπωμα για κάθε οργανικό σωματίδιο.

Για τα TWPs

Στη σύγχρονη περιβαλλοντική έρευνα, η οργανική πετρολογία έχει προσαρμοστεί και εργαλειοποιηθεί για την ταυτοποίηση ανθρακούχων ρύπων και μικροπλαστικών. Η ανίχνευση των TWPs σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως τα εδάφη και τα οδικά ιζήματα, αποτελεί μια οξεία αναλυτική πρόκληση. Τα δείγματα αυτά βρίθουν από οπτικά παρόμοια σκουρόχρωμα σωματίδια, όπως αιθάλη εξάτμισης, βιοεξανθράκωμα (char), άσφαλτο και οπτάνθρακα. Η ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία επιτρέπει τον διαχωρισμό τους αξιοποιώντας τις λεπτές διαφορές στα οπτικά τους χαρακτηριστικά. Τα TWPs εμφανίζουν μια εξαιρετικά χαρακτηριστική, ετερογενή δομή κάτω από το ανακλώμενο φως. Η αμιγής ελαστομερής μήτρα παρουσιάζει εξαιρετικά χαμηλή ανακλαστικότητα. Εντούτοις, η μαζική παρουσία της αιθάλης (carbon black) ως ενισχυτικού μέσου στο εσωτερικό του ελαστικού δημιουργεί διακριτές, υψηλά ανακλαστικές μικροπεριοχές. Η τρισδιάστατη κατανομή της αιθάλης εντός της πολυμερικής μήτρας καθίσταται ορατή στη στιλβωμένη δισδιάστατη διατομή του σωματιδίου. Μορφολογικά, τα TWPs διακρίνονται από τα ακανόνιστα σχήματά τους, την παρουσία πορώδους και τα εμφανή ίχνη μηχανικής τριβής (γραμμώσεις). Η μικροσκοπία φθορισμού προσφέρει ένα επιπλέον, ισχυρό κριτήριο ταυτοποίησης. Η εποξική ρητίνη εγκλεισμού δρα συχνά ως ήπιος χημικός διαλύτης. Προκαλεί τη μερική έκπλυση (bleaching) ορισμένων οργανικών προσθέτων, πλαστικοποιητών και ελαίων διεργασίας (extender oils) από το σωματίδιο του ελαστικού προς τη ρητίνη. Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί μια εξαιρετικά χαρακτηριστική κιτρινωπή ή πορτοκαλί "άλω" φθορισμού περιμετρικά του TWP. Τέλος, η εφαρμογή της μεθόδου στατιστικής καταγραφής σημείων (point-counting method) στην επιφάνεια του δείγματος επιτρέπει την ακριβή ογκομετρική ποσοτικοποίηση των TWPs, προσφέροντας δεδομένα χωρικής κατανομής που άλλες μέθοδοι αδυνατούν να παράσχουν [45] [46] .

Παρότι η ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία κυριαρχεί στην οπτική διαφοροποίηση των πολλαπλών τύπων ανθρακούχων σωματιδίων, υστερεί στην παροχή αυστηρής χημικής πληροφορίας για τα πολυμερή ή τα ανόργανα συστατικά. Για τον λόγο αυτό, εντάσσεται ως κομβικό στάδιο σε ένα ευρύτερο πρωτόκολλο

συνδυαστικής ανάλυσης. Η στιλβωμένη επιφάνεια των δειγμάτων (polished block) που κατασκευάζεται για την πετρογραφία συνιστά ταυτόχρονα το ιδανικό υπόστρωμα για στοχευμένη φασματοσκοπική ανάλυση. Το σύστημα SEM-EDX μπορεί να εφαρμόζεται απευθείας στο ίδιο ακριβώς παρασκεύασμα. Σαρώνει τα συγκεκριμένα σωματίδια που ταυτοποιήθηκαν οπτικά και αναλύει τη στοιχειακή σύσταση των ανόργανων εγκλεισμάτων τους. Η επιβεβαίωση της παρουσίας ψευδαργύρου (Zn) ή θείου (S) μέσω EDX, επικυρώνει οριστικά την οπτική αναγνώριση του σωματιδίου ως υπολείμματος ελαστικού. Αντιστοίχως, οι τεχνικές FTIR και Raman εκμεταλλεύονται την εξαιρετική επιπεδότητα του παρασκευάσματος, η οποία ελαχιστοποιεί τη σκέδαση του προσπίπτοντος λέιζερ ή της υπέρυθρης δέσμης. Η Raman στοχεύει στις περιοχές υψηλής ανακλαστικότητας για την επιβεβαίωση της δομής του άνθρακα (κορυφές D και G της αιθάλης). Η FTIR εστιάζει στις ζώνες χαμηλής ανακλαστικότητας, ταυτοποιώντας τους δεσμούς του ελαστομερούς (NR, SBR).

Α.6 Περιβαλλοντική Πορεία, Επιπτώσεις και Γήρανση των Σωματιδίων Φθοράς Ελαστικών (TWPs)

Α.6.1 Μηχανισμοί Διασποράς και Τελική Κατάληξη

Η απελευθέρωση των TWPs συντελείται αρχικά στο οδόστρωμα. Τα σωματίδια με μεγάλη αεροδυναμική διάμετρο υφίστανται άμεση βαρυτική καθίζηση. Εναποτίθενται στα κράσπεδα και τις παρυφές των δρόμων. Αντιθέτως, τα λεπτόκοκκα και υπερλεπτόκοκκα κλάσματα αιωρούνται. Παρασύρονται από τα αέρια ρεύματα που δημιουργούν τα διερχόμενα οχήματα. Εισέρχονται στην κατώτερη ατμόσφαιρα και μπορούν να ταξιδέψουν τεράστιες αποστάσεις μέσω των ατμοσφαιρικών ρευμάτων.

Ο κύριος κινητήριος μηχανισμός μεταφοράς, ωστόσο, είναι τα μετεωρολογικά φαινόμενα. Η βροχόπτωση ξεπλένει την οδική σκόνη. Η επιφανειακή απορροή παρασύρει εκατομμύρια μικροσωματίδια στα δίκτυα συλλογής όμβριων υδάτων. Σε περιοχές με διαχωρισμένα δίκτυα, τα TWPs εκβάλλουν απευθείας σε ρέματα και παράκτιες ζώνες. Σε αστικά κέντρα με παντορροϊκά δίκτυα, οδηγούνται στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Εκεί, ένα μεγάλο ποσοστό παγιδεύεται στην ιλύ λόγω της υψηλής τους πυκνότητας. Κατά τη διάρκεια έντονων καταιγίδων, όμως, τα συστήματα αυτά υπερχειλίζουν. Ανεπεξέργαστα λύματα απορρίπτονται βίαια στους φυσικούς αποδέκτες. Επιπροσθέτως, η ιλύς των ΕΕΛ συχνά επαναχρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό. Με αυτόν τον τρόπο, εγκλωβισμένα σωματίδια επιστρέφουν στο χερσαίο οικοσύστημα και ρυπαίνουν καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα σωματίδια σταδιακά βυθίζονται και ενσωματώνονται στα βενθικά ιζήματα.

Α.6.2 Ροφητική Ικανότητα και Μεταφορά Τοξικών Ρύπων (PAHs)

Τα TWPs δεν δρουν απλώς ως αδρανή ~~φυσικά~~ εμπόδια. Λειτουργούν ως μικροσκοπικά «σφουγγάρια» στο περιβάλλον. Η επιφάνειά τους είναι αρχικά υδρόφοβη και παρουσιάζει υψηλό πορώδες. Κατά την επαφή τους με το οδόστρωμα ή τους υδάτινους αποδέκτες, προσροφούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η εξαιρετικά υψηλή συγγένειά τους με τους Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (PAHs). Οι ενώσεις αυτές προκύπτουν από την ατελή καύση των ορυκτών καυσίμων. Στο οδικό περιβάλλον, οι PAHs βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία λόγω των καυσαερίων των οχημάτων. Τα ελαστομερή σωματίδια λειτουργούν ως ιδανικοί φορείς για αυτά τα έντονα λιπόφιλα μόρια. Οι PAHs επικολλούνται ισχυρά στην πολυμερική μήτρα του σωματιδίου. Όταν τα TWPs καταποθούν από υδρόβιους ή χερσαίους οργανισμούς, λειτουργούν ουσιαστικά ως «Δούρειος Ίππος». Οι προσροφημένοι υδρογονάνθρακες αποδεσμεύονται στο γαστρεντερικό σύστημα του οργανισμού. Η διαδικασία αυτή εισάγει στο εσωτερικό των κυττάρων ένα βαρύ τοξικό, μεταλλαξιογόνο και δυνητικά καρκινογόνο φορτίο, το οποίο ακολούθως βιομεγεθύνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Α.6.3 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Η συνεχιζόμενη διασπορά αποτελεί άμεση απειλή για τη δημόσια υγεία. Η κύρια οδός έκθεσης είναι η αναπνευστική. Η έμφαση δίνεται στα αιωρούμενα κλάσματα μεγέθους PM10 και PM2.5. Το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα δεν επαρκεί για το φιλτράρισμα αυτών των διαστάσεων. Τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια εισχωρούν βαθιά στον πνευμονικό ιστό και φτάνουν στις κυψελίδες.

Εκεί, ο ανθρώπινος οργανισμός αδυνατεί να διασπάσει τις συνθετικές αλυσίδες των ελαστομερών. Τα αλβεολικά μακροφάγα κύτταρα επιχειρούν ανεπιτυχώς να τα φαγοκυτταρώσουν. Αυτή η συνεχής αποτυχία αποδόμησης πυροδοτεί μια χρόνια φλεγμονώδη αντίδραση. Υπερπαράγονται Ελεύθερες Ρίζες Οξυγόνου (ROS). Το επακόλουθο οξειδωτικό στρες καταστρέφει τις κυτταρικές μεμβράνες. Η μακροχρόνια εισπνοή σχετίζεται άμεσα με αναπνευστικές ανεπάρκειες και χρόνια νοσήματα, ενώ η κατάποση μέσω επιμολυσμένων τροφίμων διευρύνει τις οδούς έκθεσης.

Α.6.4 Μηχανισμοί και Επιδράσεις της Περιβαλλοντικής Γήρανσης

Η παραμονή των σωματιδίων στο περιβάλλον συνοδεύεται από μια συνεχή διαδικασία φυσικοχημικής αλλοίωσης. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως περιβαλλοντική γήρανση (weathering). Πυροδοτείται από τη συνεργιστική δράση αβιοτικών παραγόντων. Η ηλιακή ακτινοβολία (κυρίως η υπεριώδης - UV), το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το όζον και οι έντονες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας δρουν αδιάκοπα πάνω στο πολυμερικό υλικό.

Χημικά, η γήρανση μεταβάλλει ριζικά τη σύσταση του σωματιδίου. Η ενέργεια της UV ακτινοβολίας, παρουσία οξυγόνου, προκαλεί οξειδωτική αποικοδόμηση. Η αντίδραση αυτή επιτίθεται στον σκελετό του άνθρακα και διασπά τους διπλούς δεσμούς (C=C) του ελαστομερούς δικτύου. Στις θέσεις της διάσπασης ενσωματώνονται άτομα οξυγόνου. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός νέων, πολικών λειτουργικών ομάδων, όπως καρβονυλικές και υδροξυλικές ομάδες. Μέσω αυτού του χημικού

μετασχηματισμού, η επιφάνεια του σωματιδίου μετατρέπεται σταδιακά από έντονα υδρόφοβη σε υδρόφιλη. Αυτή η αυξημένη συγγένεια με το νερό επιταχύνει κατακόρυφα τον ρυθμό έκπλυσης (leaching) των ενδογενών τοξικών προσθέτων, όπως ο ψευδάργυρος και τα αντιοξειδωτικά, προς το υδάτινο περιβάλλον.

Μορφολογικά, η χημική διάρρηξη καταστρέφει τη δομική ακεραιότητα του σωματιδίου. Η εξωτερική επιφάνεια χάνει την ελαστικότητά της. Γίνεται ξηρή, σκληρή και εξαιρετικά εύθρυπτη. Εμφανίζεται ένα εκτεταμένο δίκτυο μικρορωγμών. Υπό την επίδραση των μηχανικών τάσεων του περιβάλλοντος (π.χ. τριβή με κόκκους άμμου, υδάτινα ρεύματα), η εύθρυπτη επιφάνεια υποχωρεί και το σωματίδιο θρυμματίζεται. Ο συνεχής αυτός κατακερματισμός οδηγεί στη δημιουργία όλο και μικρότερων θραυσμάτων. Μέσω αυτού του μηχανισμού, τα μικροπλαστικά της φθοράς μετατρέπονται προοδευτικά σε νανοπλαστικά. Η διαδικασία αυτή αυξάνει δραματικά την εκτεθειμένη ειδική επιφάνειά τους και πολλαπλασιάζει την ικανότητα διείσδυσής τους σε βιολογικές μεμβράνες.

Α.7 Ανακύκλωση και Αξιοποίηση Ελαστικών Τέλους Κύκλου Ζωής (ELTs)

Η μελέτη των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs) καθιστά επιτακτική την ενδελεχή αναφορά στη διαχείριση του μητρικού τους υλικού. Όταν τα ελαστικά απωλέσουν τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά, χαρακτηρίζονται ως Ελαστικά Τέλους Κύκλου Ζωής (End-of-Life Tires - ELTs). Η υγειονομική ταφή τους απαγορεύεται πλέον αυστηρά στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες. Η απαγόρευση αυτή, σε συνδυασμό με την εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα του βουλκανισμένου καουτσούκ, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη βιομηχανικών μεθόδων ανακύκλωσης. Ο στόχος είναι η μετάβαση στην κυκλική οικονομία και η ανάκτηση πολύτιμων πρώτων υλών από αυτό το σύνθετο απόβλητο.

Α.7.1 Βιομηχανική Διαδικασία Μηχανικής Ανακύκλωσης

Η πλέον καθιερωμένη μέθοδος αξιοποίησης είναι η μηχανική ανακύκλωση. Αυτή η φυσική διαδικασία δεν αλλοιώνει τη μοριακή δομή του ελαστομερούς. Περιλαμβάνει μια σειρά από διαδοχικά και αυστηρά ελεγχόμενα στάδια για την παραγωγή καθαρού τρίμματος καουτσούκ (crumb rubber).

- **Αρχικός Τεμαχισμός (Shredding):** Τα ολόκληρα ελαστικά τροφοδοτούνται σε βαρέως τύπου περιστροφικούς τεμαχιστές (shear shredders). Οι λεπίδες κόβουν το ελαστικό σε ακανόνιστα τεμάχια (shreds) μεγέθους 50 έως 150 mm.
- **Διαχωρισμός Μετάλλων:** Τα χονδρικά αυτά τεμάχια περνούν μέσω μαγνητικών ταινιών. Ισχυροί ηλεκτρομαγνήτες έλκουν και αφαιρούν το χαλύβδινο σύρμα που αποτελεί τον σκελετό του ελαστικού. Ο ανακτημένος χάλυβας προωθείται σε χαλυβουργεία προς χώνευση.
- **Δευτερογενής Κοκκοποίηση (Granulation):** Το απαλλαγμένο από μέταλλα υλικό εισάγεται σε κοκκοποιητές. Εκεί, το μέγεθος μειώνεται περαιτέρω σε κόκκους διαμέτρου 10 έως 20 mm. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου,

απελευθερώνονται οι συνθετικές υφαντικές ίνες (κυρίως πολυεστέρας και νάιλον).

- **Απομάκρυνση Υφάσματος:** Ένα σύστημα πνευματικής αναρρόφησης (air aspiration) διαχωρίζει τις ελαφριές υφαντικές ίνες από τους βαρύτερους κόκκους καουτσούκ.
- **Τελική Λειοτρίβηση (Milling):** Στο τελικό στάδιο, το καθαρό καουτσούκ αλέθεται στην επιθυμητή κοκκομετρία. Η άλεση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (ambient grinding) μέσω μηχανικών μύλων. Εναλλακτικά, εφαρμόζεται κρυογονική άλεση (cryogenic grinding). Στην κρυογονική μέθοδο, το ελαστικό ψύχεται με υγρό άζωτο κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (-80°C). Το υλικό γίνεται εξαιρετικά ψαθυρό. Θρυμματίζεται εύκολα, παράγοντας μικροσωματίδια με πολύ ομαλές και καθαρές επιφάνειες. Το τελικό προϊόν κοσκινίζεται και ταξινομείται βάσει μεγέθους.

Α.7.2 Τεχνολογία Ελαστικοποιημένης Ασφάλτου (Rubberized Asphalt)

Το παραγόμενο τρίμμα καουτσούκ βρίσκει εκτεταμένη εφαρμογή στην οδοποιία. Η ενσωμάτωσή του στα ασφαλτικά μείγματα βελτιώνει θεαματικά τις μηχανικές ιδιότητες των οδοστρωμάτων. Η προσθήκη πραγματοποιείται κυρίως μέσω δύο βιομηχανικών μεθόδων.

Στην **υγρή μέθοδο (wet process)**, το λεπτόκοκκο τρίμμα αναμειγνύεται απευθείας με την υγρή άσφαλτο (bitumen) σε υψηλές θερμοκρασίες (190-220°C). Το καουτσούκ απορροφά τα ελαφρά αρωματικά κλάσματα της ασφάλτου. Αυτή η απορρόφηση προκαλεί τη διόγκωση των σωματιδίων και αυξάνει το ιξώδες του συνδετικού υλικού. Το προκύπτον τροποποιημένο ασφαλτικό μείγμα είναι εξαιρετικά ελαστικό.

Στην **ξηρή μέθοδο (dry process)**, το τρίμμα χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο ενός μέρους των φυσικών αδρανών υλικών (χαλίκι, άμμος). Αναμειγνύεται πρώτα με τα αδρανή και στη συνέχεια προστίθεται η συμβατική άσφαλτος.

Τα πλεονεκτήματα του ελαστικοποιημένου οδοστρώματος είναι πολλαπλά. Παρουσιάζει αυξημένη αντοχή στη δημιουργία ρωγμών κατά τους χειμερινούς μήνες. Αποτρέπει τις μόνιμες παραμορφώσεις και τις αυλακώσεις (rutting) σε υψηλές θερμοκρασίες. Το πορώδες της δομής του προσφέρει εξαιρετική ηχοαπορρόφηση, μειώνοντας δραστικά τον θόρυβο κύλισης. Επιπλέον, προσφέρει καλύτερη πρόσφυση στα ελαστικά των οχημάτων, βελτιώνοντας την οδική ασφάλεια.

Α.7.3 Κατασκευή Προϊόντων Πολιτικής Μηχανικής και Αθλητικών Εγκαταστάσεων

Η βιομηχανία δομικών υλικών απορροφά σημαντικές ποσότητες ανακυκλωμένου καουτσούκ. Η παραγωγή ελαστικών πλακιδίων ασφαλείας αποτελεί κλασικό παράδειγμα κυκλικής αξιοποίησης. Η διαδικασία παραγωγής τους είναι εξόχως τυποποιημένη. Το καθαρό τρίμμα καουτσούκ (συνήθως διαμέτρου 1-4 mm) αναμειγνύεται σε ειδικούς αναμικτήρες με υγρή ρητίνη πολυουρεθάνης, η οποία λειτουργεί ως συνδετικό μέσο. Ενίοτε προστίθενται και χρωστικές ουσίες (π.χ. οξείδια του σιδήρου). Το υγρό μείγμα εγχέεται σε μεταλλικά καλούπια. Ακολουθεί διαδικασία θερμικής συμπίεσης. Υπό υψηλή πίεση και ελεγχόμενη θερμοκρασία, η πολυουρεθάνη πολυμερίζεται και εγκλωβίζει μόνιμα τους κόκκους του ελαστικού. Τα πλακίδια αυτά τοποθετούνται υποχρεωτικά σε παιδικές χαρές, απορροφώντας την ενέργεια κρούσης κατά τις πτώσεις.

Στον αθλητικό τομέα, το τρίμμα χρησιμοποιείται ευρέως στους συνθετικούς χλοοτάπητες ποδοσφαίρου. Λειτουργεί ως ελεύθερο υλικό πλήρωσης (infill material) ανάμεσα στις συνθετικές ίνες. Παρέχει στο έδαφος την απαραίτητη ελαστικότητα και προστατεύει τους αθλητές από κακώσεις των αρθρώσεων. Επίσης, αναμειγνύεται με πολυουρεθάνη για τη χυτή κατασκευή ελαστικών ταπητών (ταρτάν) σε στάδια στίβου.

Α.7.4 Θερμοχημική Αποδόμηση μέσω Πυρόλυσης

Στις περιπτώσεις όπου το υλικό δεν μπορεί να ανακυκλωθεί μηχανικά, εφαρμόζεται η πυρόλυση. Η μέθοδος αυτή ανήκει στις τεχνολογίες θερμοχημικής μετατροπής. Τα ελαστικά τεμαχίζονται και εισάγονται σε κλειστούς αντιδραστήρες. Θερμαίνονται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 450°C έως 700°C. Το κρίσιμο στοιχείο είναι η πλήρης απουσία οξυγόνου, η οποία αποτρέπει την καύση. Η θερμική ενέργεια διασπά τους ισχυρούς δεσμούς των πολυμερικών μακρομορίων. Η διαδικασία αποδίδει τρία διακριτά κλάσματα προϊόντων.

Το πτητικό κλάσμα αποτελείται από ένα αέριο μείγμα (syngas). Το αέριο αυτό είναι πλούσιο σε μεθάνιο, αιθάνιο και υδρογόνο. Έχει υψηλή θερμαντική αξία και ανακυκλώνεται άμεσα για την ενεργειακή αυτονομία του ίδιου του αντιδραστήρα πυρόλυσης. Το υγρό κλάσμα (pyrolysis oil ή TDO) προκύπτει από τη συμπύκνωση των βαρύτερων αερίων. Το έλαιο αυτό, μετά από διαδικασίες αποθείωσης και κλασματικής απόσταξης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε ναυτιλιακούς κινητήρες ή ως πρώτη ύλη σε διυλιστήρια.

Το στερεό υπόλειμμα είναι η ανακτηθείσα αιθάλη (recovered Carbon Black - rCB). Η ανάκτησή της είναι ύψιστης σημασίας. Υφίσταται περαιτέρω εξευγενισμό και άλεση. Στη συνέχεια, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία ελαστικών ως μερικό υποκατάστατο της πρωτογενούς αιθάλης (η οποία παράγεται από την καύση πετρελαίου). Αυτή η πρακτική μειώνει δραστικά το αποτύπωμα άνθρακα της βιομηχανίας.

Α.7.5 Οικολογικοί Προβληματισμοί των Προϊόντων Ανακύκλωσης

Η μετατροπή των ELTs σε νέα προϊόντα μειώνει τον όγκο των αποβλήτων. Ωστόσο, η ευρεία χρήση τους σε υπαίθριους χώρους εγείρει σοβαρά ερωτήματα που σχετίζονται άμεσα με τη δημιουργία δευτερογενών TWPs. Τα ελαστικά πλακίδια και το τρίμμα των αθλητικών εγκαταστάσεων παραμένουν εκτεθειμένα στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Υπόκεινται στους ίδιους ακριβώς μηχανισμούς γήρανσης με τα ελαστικά των αυτοκινήτων.

Η ηλιακή ακτινοβολία (UV), οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και η φυσική φθορά από τη χρήση υποβαθμίζουν τα πολυμερικά δίκτυα. Τα πλακίδια και οι συνθετικοί χλοοτάπητες καθίστανται σταδιακά εύθρυπτα. Η επιφάνειά τους θρυμματίζεται, απελευθερώνοντας νέα μικροπλαστικά και νανοπλαστικά στο περιβάλλον. Παράλληλα, το βρόχινο νερό διέρχεται μέσα από το πορώδες αυτών των υλικών. Η έκπλυση (leaching) αυτή μεταφέρει βαρέα μέταλλα (όπως ψευδάργυρο) και τοξικές οργανικές ενώσεις απευθείας στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων (όπως η SEM, η TGA και η Raman) για την ταυτοποίηση αυτών των σωματιδίων, δεν αφορά μόνο τη ρύπανση από την οδική κυκλοφορία, αλλά εκτείνεται και στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής ασφάλειας των ίδιων των προϊόντων ανακύκλωσης.

Β. Πειραματικό Μέρος

Β.1. Απομόνωση με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

1. Ποτήρι ζέσεως 1000 mL
2. Σπάτουλα
3. Ογκομετρικός κύλινδρος 1000 mL
4. NaCl (στερεά μορφή)
5. $ZnCl_2$ (στερεά μορφή)
6. NaI_2 (στερεά μορφή)
7. Φαρμακευτικός ζυγός

Πειραματική πορεία:

Διάλυμα άλατος NaCl

Σε φαρμακευτικό ζυγό ζυγίστηκαν 180 g στερεού NaCl τα οποία προστέθηκαν σε 1.000 mL απιονισμένου νερού 1D μετρημένου σε ογκομετρικό κύλινδρο.

Διάλυμα άλατος $ZnCl_2$

Σε φαρμακευτικό ζυγό ζυγίστηκαν 700 g στερεού $ZnCl_2$ τα οποία προστέθηκαν σε 1.000 mL απιονισμένου νερού 1D μετρημένου σε ογκομετρικό κύλινδρο.

Διάλυμα άλατος NaI_2

Σε μαγειρικό ζυγό ζυγίστηκαν 700 g στερεού NaI_2 τα οποία προστέθηκαν σε 1.000 m Lαπιονισμένου νερού 1D μετρημένου σε ογκομετρικό κύλινδρο.

Β.2 Δείγματα παραλίας

Β.2.1 Δειγματοληψία

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

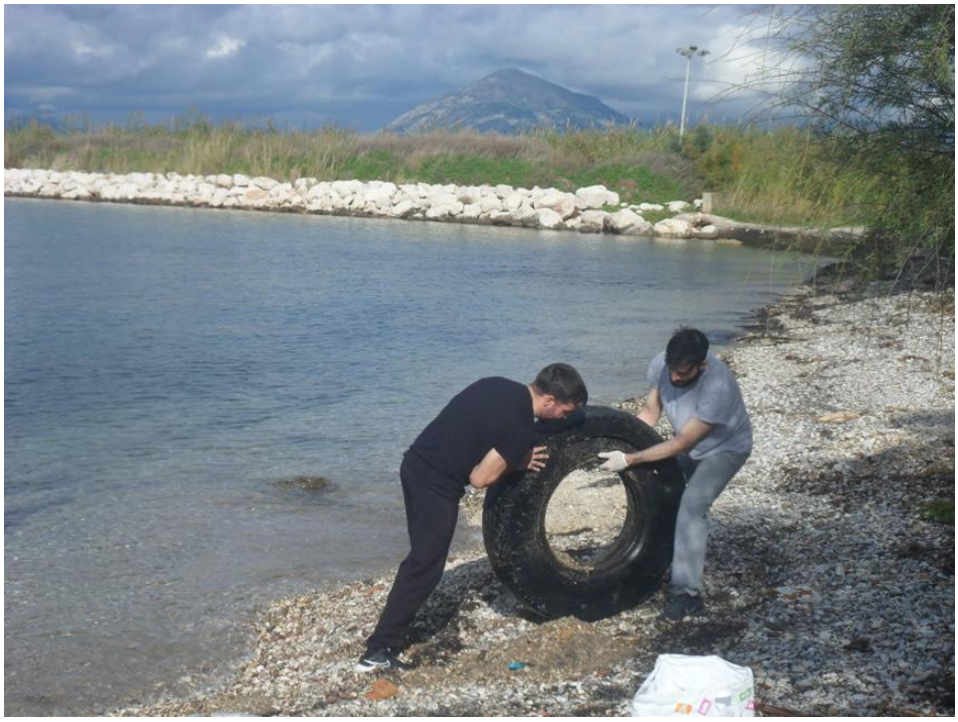
1. Σπάτουλα
2. Γάντια μιας χρήσης (latex)
3. Σακούλες τροφίμων (Με κλείσιμο zip)

Πειραματική πορεία:

Σε δράση καθαρισμού παραλίας που έλαβε χώρα τον 11/2025 και από αυτοψία που είχε προηγηθεί από μέλος του εργαστηρίου, εντοπίστηκαν ελαστικά. Τα ελαστικά βρίσκονταν στην ακτογραμμή στην είσοδο της παραλίας. Βρέχονταν αλλά ήταν και θαμμένα στην άμμο χωρίς να μετακινούνται. Έτσι κατά την δράση καθαρισμού συνελέχθησαν δείγματα άμμου πλησίον του ελαστικού. Η δειγματοληψία αφορούσε άμμο γύρω κάτω και μέσα από το ελαστικό με τη χρήση σπάτουλας κηπουρικής. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε σακούλες τροφίμων αεροστεγώς. Τέλος πάρθηκε και δείγμα από το ίδιο το ελαστικό για ταυτοποίηση των σωματιδίων αλλά και σύγκριση με τα ανακυκλωμένα δείγματα αναφοράς.



Εικόνα 9 Περιοχή συλλογής παράκτιων δειγμάτων



Εικόνα 10 Συλλογή δειγμάτων από ακτή

Β.2.2 Απομόνωση δείγματος με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

1. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
2. Φαρμακευτικός ζυγός
3. Ποτήρια ζέσεως 500 mL
4. Κόσκινο 25 μm
5. Τρυβλία pietri
6. Σπάτουλα
7. Εργαστηριακός φούρνος

Πειραματική πορεία:

Τα δείγματα ζυγίστηκαν σε ζυγό και χωρίστηκαν σε 3 ίσα, περίπου, μέρη. Τα 3 μέρη μοιράστηκαν στα 3 ποτήρια ζέσεως των 500 mL και μετά προστέθηκε το διάλυμα άλατος. Το 1 L διαλύματος μοιράστηκε ισόποσα, περίπου 300mLσε κάθε ποτήρι ζέσεως. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν χειροκίνητα με το εργαστηριακό κουτάλι και αφέθηκαν 10’ ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός. Εν συνεχεία το υπερκείμενο τμήμα του διαλύματος διηθείτε με εργαστηριακό κόσκινο 25μm. Το διάλυμα άλατος επιστρέφει στο ποτήρι ζέσεως οπού αναδεύεται ξανά με την διαδικασία να επαναλαμβάνεται 2 ακόμη φορές. Το διήθημα μεταφέρεται με τη χρήση απιονισμένου νερού σε τρυβλίο pietri. Το διάλυμα άλατος φυλάσσεται σε δοχείο για επόμενη χρήση ενώ το δείγμα ξηραίνεται για να συνεχίσει η επεξεργασία του με οξειδώσεις. Για τον διαχωρισμό δοκιμάστηκαν διαλύματα NaCl, NaI και $ZnCl_2$ τα όποια παρασκευάστηκαν με την προαναφερθείσα διαδικασία. Τα τρυβλία pietri επωάζονται σε φούρνο (στους 40˚C) έως την ξήρανση τους, (συνήθως 2 ημέρες) και έπειτα οξειδώνονται με τη διαδικασία που θα αναλυθεί παρακάτω προς χώνευση της οργανικής ύλης.

Β.2.3 Οξείδωση δείγματος

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

1. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
2. Ποτήρι ζέσεως 250ml
3. H_2O_2 30% wt
4. Εργαστηριακός φούρνος

Πειραματική πορεία:

Στα τρυβλία μετά την απομάκρυνση της υγρασίας έχει παραμείνει το δείγμα μαζί με οργανικά κατάλοιπα (άμμο, σκόνη, χώμα) ανάλογα με την φύση του δείγματος. Έτσι το δείγμα οξειδώνεται για απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Στα δείγματα ακτής χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικός παράγοντας H_2O_2 30% wt. Τα στεγνά τρυβλία αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία ζυγίζονται για τον προσδιορισμό μάζας δείγματος με οργανική ύλη. Έπειτα τοποθετείτε το διάλυμα υπεροξειδίου έως την πλήρη κάλυψη του δείγματος. Τα τρυβλία τοποθετούνται εκ νέου στον εργαστηριακό φούρνο (στους 40˚C) έως την ξήρανση τους, (συνήθως 2 ημέρες).

Β.3 Δείγματα δρόμου

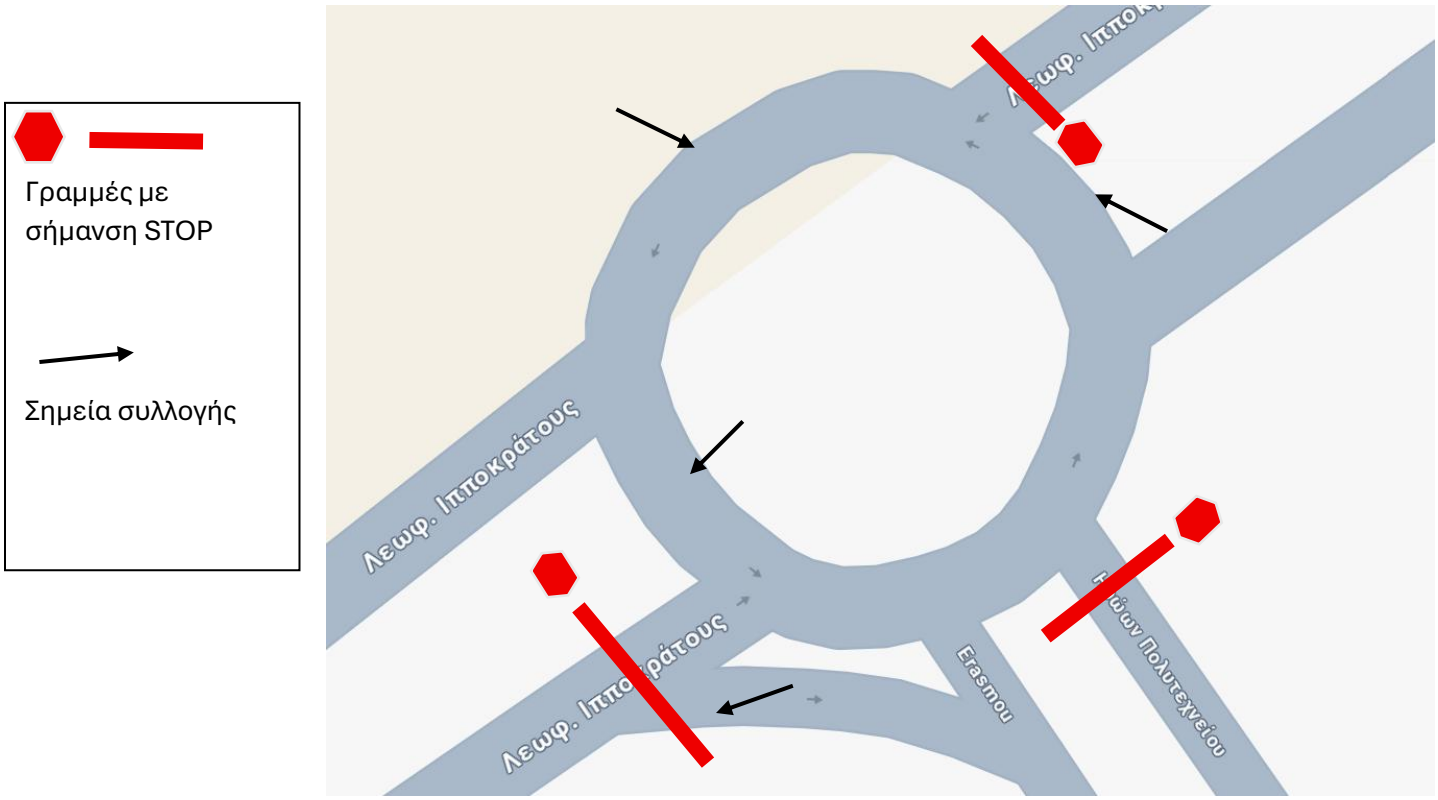
Β.3.1 Δειγματοληψία

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

1. Ηλεκτρική σκούπα χειρός
2. Γάντια μιας χρήσης (latex)
3. Αλουμινόχαρτο

Πειραματική πορεία:

Η δειγματοληψία αφορούσαι σκόνη παραπλεύρως οδοστρώματος. Για την σωστή συλλογή είχε προηγηθεί 1 εβδομάδα χωρίς καθόλου βροχόπτωση. Η περιοχή συλλογής αφορούσε στον κεντρικό κόμβο του Πανεπιστημίου Πατρών στην Πανεπιστημιούπολη στο Ρίο Αχαΐας. Με χρήση ηλεκτρικής σκούπας χειρός συλλέχθηκε σκόνη παραπλεύρως του δρόμου αλλά και στο κέντρο του. Τα ακριβή σημεία που επιλέχθηκαν αφορούσαν γραμμές STOP και σημεία κλειστής στροφής επι του κόμβου. Η επιλογή δεν ήταν τυχαία. Τα σημεία αυτά αποτελούν σημεία έντονης τριβής του ελαστικού με τον δρόμο. Είναι σημεία επιβράδυνσης και στροφών οπού η καταπόνηση των ελαστικών είναι μεγαλύτερη από απλή πορεία σε ευθεία.



Β.3.2 Απομόνωση δείγματος με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

8. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
9. Φαρμακευτικός ζυγός
10. Ποτήρια ζέσεως 500 mL
11. Κόσκινο 25 μm
12. Τρυβλία pietri
13. Σπάτουλα
14. Εργαστηριακός φούρνος

Πειραματική πορεία:

Τα δείγματα ζυγίστηκαν σε μαγειρικό ζυγό και χωρίστηκαν σε 3 ίσα, περίπου, μέρη. Τα 3 μέρη μοιράστηκαν στα 3 ποτήρια ζέσεως των 500 mL και μετά προστέθηκε το διάλυμα άλατος. Το 1L διαλύματος μοιράστηκε ισόποσα, περίπου 300mL σε κάθε ποτήρι ζέσεως. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν χειροκίνητα με το εργαστηριακό κουτάλι και αφέθηκαν 10’ ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός. Εν συνεχεία το υπερκείμενο τμήμα του διαλύματος διηθείτε με εργαστηριακό κόσκινο 25 μm. Το διάλυμα άλατος επιστρέφει στο ποτήρι ζέσεως οπού αναδεύεται ξανά με την διαδικασία να επαναλαμβάνεται 2 ακόμη φορές. Το διήθημα μεταφέρεται με τη χρήση απιονισμένου νερού σε τρυβλίο pietri. Το διάλυμα άλατος φυλάσσεται σε δοχείο για επόμενη χρήση ενώ το δείγμα ξηραίνεται για να ακολουθήσει η διαδικασία των οξειδώσεων. Για τον διαχωρισμό δοκιμάστηκαν διαλύματα NaCl, NaI και $ZnCl_2$ τα όποια παρασκευάστηκαν με την προαναφερθείσα διαδικασία. Τα τρυβλία pietri επωάζονται σε φούρνο (στους 40˚C) έως την ξήρανση τους, (συνήθως 2 ημέρες) και έπειτα οξειδώνονται με τη διαδικασία που θα αναλυθεί παρακάτω προς χώνευση της οργανικής ύλης.

B.3.3 Οξείδωση δείγματος

Α) Με χρήση H_2O_2 30%wt

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

1. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
2. Ποτήρι ζέσεως 250 mL
3. H_2O_2 30% wt
4. Εργαστηριακός φούρνος

Πειραματική πορεία με χρήση H_2O_2 :

Στα τρυβλία μετά την απομάκρυνση της υγρασίας έχει παραμείνει το δείγμα μαζί με οργανικά κατάλοιπα ανάλογα με την φύση του δείγματος. Έτσι το δείγμα οξειδώνεται για απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Στα δείγματα ακτής

χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικός παράγοντας H_2O_2 30% wt. Τα στεγνά τρυβλία αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία ζυγίζονται για τον προσδιορισμό μάζας δείγματος με οργανική ύλη. Έπειτα τοποθετείτε το διάλυμα υπεροξειδίου έως την πλήρη κάλυψη του δείγματος. Τα τρυβλία τοποθετούνται εκ νέου στον εργαστηριακό φούρνο (στους 40˚C) έως την ξήρανση τους, (συνήθως 2 ημέρες). Τέλος η διαδικασία επαναλήφθηκε όσες φορές κρίθηκε απαραίτητο για πλήρη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ή για την διευκόλυνση της επιλογής των υποψήφιων σωματιδίων για εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών.

Β) Με χρήση π. HNO_3

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια

5. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
6. Ποτήρι ζέσεως 250 mL
7. Πυκνό HNO_3
8. Εργαστηριακός φούρνος

Πειραματική πορεία με χρήση π. HNO3:

Στα τρυβλία μετά την απομάκρυνση της υγρασίας έχει παραμείνει το δείγμα μαζί με οργανικά κατάλοιπα ανάλογα με την φύση του δείγματος. Πολλές φορές η οξείσωση με χρήση υπεροξειδίου του Υδρογόνου δεν είναι αρκετή. Ιδιαίτερα σε οργανικά κατάλοιπα (π.χ Κλαδιά, φύλλα κλπ). Έτσι το δείγμα υπόκειται σε κάποιους κύκλους οξείδωσης με χρήση πυκνού νιτρικού οξέως για απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Στα δείγματα ακτής χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικός παράγοντας H_2O_2 30% wt και HNO_3. Τα στεγνά τρυβλία αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία ζυγίζονται για τον προσδιορισμό μάζας δείγματος με οργανική ύλη. Έπειτα

τοποθετείτε το διάλυμα υπεροξειδίου έως την πλήρη κάλυψη του δείγματος. Τα τρυβλία παραμένουν στον απαγωγό έως την ξήρανση τους, (συνήθως 3 ημέρες). Τέλος η διαδικασία επαναλήφθηκε όσες φορές κρίθηκε απαραίτητο για πλήρη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ή για την διευκόλυνση της επιλογής των υποψήφιων σωματιδίων για εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών.

Β.4 Απομόνωση Σωματιδίων προς διερεύνηση

Τα τρυβλία μετά τις οξειδώσεις παρατηρούνται στο στερεοσκόπιο για παρατήρηση των σωματιδίων. Τα ύποπτα σωματίδια ταυτοποιούνται οπτικά και παρατηρείτε το μέγεθος και η μορφολογία τους σε αντιπαραβολή με γνωστά δείγματα ελαστικών. Τα σωματίδια που θεωρούνται πιθανά για προέλευση από φθορά ελαστικών αλλά και τα αμφίβολα απομονώνονται. Τοποθετούνται σε ξεχωριστό τρυβλίο pietri και προετοιμάζονται για τις αναλυτικές τεχνικές που θα επιβεβαιώσουν αρχικά τη φύση τους και θα δώσουν περαιτέρω πληροφορίες.

Β.4 Φθορισμός μετά από χρώση με NR

Σωματίδια ανακυκλωμένου ελαστικού χρησιμοποιήθηκαν για δοκιμή φθορισμού. Σκοπός ήταν το στήσιμο μεθόδου για την οπτική παρατήρηση TWPs μετά από χρώση με χρωστική NR αλλά και μία απόπειρα κατασκευής πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης της απορρόφησης ως προς την συγκέντρωση.

Στην απόπειρα φθορισμού τα σωματίδια εμφάνισαν δυο βασικά προβλήματα. Η δημιουργία ομοιογενούς αιωρήματος αποδείχτηκε πρόκληση. Τα σωματίδια λόγω πυκνότητας και μεγέθους επέπλεαν σε σκέτος νερό και ξέβαφαν σε οργανικούς διαλύτες. Έτσι χρειάστηκε ο συνδυασμός διαλυτών σε διάφορες αναλογίες για επιτυχή κατανομή του αιωρήματος. Δεύτερων η φύση των σωματιδίων απορροφούσε την ακτινοβολία σχεδόν στο σύνολο της με αποτέλεσμα ο φθορισμός να είναι αδύνατος.

Επομένως δοκιμάστηκαν εναλλακτικές προσεγγίσεις για τον φθορισμό και την κατασκευή καμπύλης. Δημιουργήθηκαν διαλύματα χρωστικής NR 100μg/ml με διάφορες συγκεντρώσεις TWPs. Τα σωματίδια επωάστηκαν και μετά αποχρωματίστηκαν σε διαλύματα ίδιου όγκου ακετόνης με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για την χρώση τους. Έπειτα μετρήθηκε ο φθορισμός των διαλυμάτων επωασμού της χρωστικής αλλά και τα εκροφούμενα της ακετόνης. Έτσι επιτεύχθηκε η διττή μελέτη με απουσία των σωματιδίων που αποτελούσαν και το κύριο εμπόδιο. Δύο πρότυπες καμπύλες κατασκευάστηκαν μια για το διάλυμα αιωρήματος και μία για το διάλυμα εκρόφησης με συγκεντρώσεις από 0,001 g/L εως και 2 g/L TWPs.

Β.4.1 Παρασκευή διαλύματος NR

Συγκέντρωση 100 μg/mL

Όργανα - Σκεύη - Αντιδραστήρια:

1. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220

2. Ογκομετρικές φιάλες των 250 mL

3. Ογκομετρικός κύλινδρος των 100 mL

4. Σπάτουλα

5. Σκόνη Nile Red (Glentham GT2331)

6. Ακετόνη (Fischer Scientific ≥ 99,8%)

Πειραματική πορεία:

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκε 0,250 g σκόνη Nile Red, η οποία προστέθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL που περιείχε 250 mL ακετόνη, και το διάλυμα αναδεύτηκε.

Β.4.2 Δημιουργία διαλυμάτων αιωρήματος ελαστικού

Όργανα - Σκεύη - Αντιδραστήρια:

1. Αναλυτικός ζυγός Shimadzu AUX220
2. Ογκομετρικές φιάλες των 250 mL
3. Ογκομετρικός κύλινδρος των 100 mL
4. Σπάτουλα
5. Σκόνη TWPs
6. Ακετόνη (Fischer Scientific ≥ 99,8%)

Πειραματική πορεία:

Τα διαλύματα κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα. Επωάστηκαν για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα από διήθηση αποχρωματίστηκαν σε ίδιο όγκο ακετόνης.

Πίνακας 1 Παρασκευή διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις TWPs

Μάζα TWPs (g)	NR (mL)	Τελική Συγκέντρωση (g/L)
0,0020	200	0,0100
0,0020	100	0,0500
0,0020	20	0,1000
0,0100	20	0,5000
0,0200	20	1,0000
0,0400	20	2,0000

Γ. Αποτελέσματα

Γ.1 Δείγματα από ανακυκλωμένα ελαστικά

Τα σωματίδια ανακυκλωμένου ελαστικού χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα για όλες τις τεχνικές καθώς ήταν καθαρής σύστασης σωματίδια και σταθερού όγκου. Με αυτά έγινε η δοκιμή του διαχωρισμού πυκνότητας καθώς και η ανάπτυξη της μεθόδου φθορισμού. Το μέγεθος των σωματιδίων αφορούσε θραύσματα τύπου σκόνης και λεπτούς κόκκους 3-5 mm Τα σωματίδια παραχωρήθηκαν από μονάδα επεξεργασίας και ανακύκλωσης ελαστικών της ΒΙΠΕ Πατρών.

Γ.1.1 Επεξεργασία δειγμάτων με την μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας.

Α) Θραύσματα 3-5 mm

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε άμμο που είχε καθαριστεί και ξηρανθεί και στην συνέχεια προσθέσαμε γνωστή ποσότητα θραυσμάτων ώστε να ελεγχθεί αν με την χρήση διαλύματος χλωριούχου νατρίου θα είχαμε πλήρης ανάκτηση του δείγματος. Η ανάκτηση ήταν 100% . Τα σωματίδια παρατηρούνταν οπτικά στο δείγμα και η απομόνωση τους δεν χρειάστηκε καν κόσκινο καθώς ήταν δυνατή απ' την επιφάνεια του υγρού με χρήση τσιμπίδας.

Β) Θραύσματα Τύπου Σκόνης

Στα συγκεκριμένα δείγματα η απομόνωση αποδείχτηκε πιο απαιτητική καθώς η υδρόφοβη φύση των σωματιδίων και το μικρό τους μέγεθος δημιούργησαν προβλήματα (προσκόλληση σε εργαστηριακά σκεύη κλπ). Ωστόσο η ανάκτηση ήταν πάλι ικανοποιητική με όλα τα διαλύματα NaCl, NaI και $ZnCl_2$. Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. Ανάκτηση TWPs σε πρότυπα δείγματα άμμου

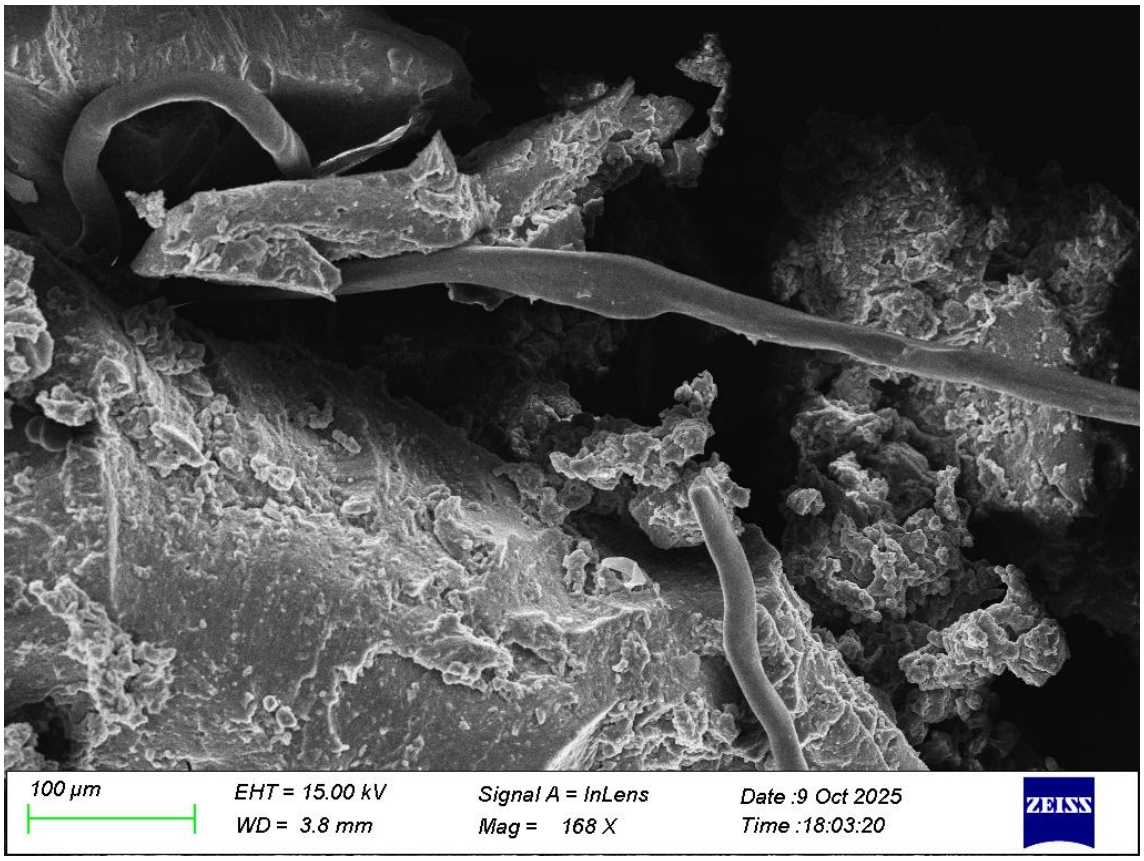
	NaCl 180 g/L			**NaI 180 g/L**			**$ZnCl_2$ 180 g/L**		
Μάζα άμμου (g)	215	220	198	214	226	205	198	207	212
Όγκος δ/τος άλατος (mL)	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Μάζα TWPs (g)	1	10	25	1	10	25	1	10	25
Μάζα ανάκτησης (g)	0.63	8,2	21,3	0,75	8,3	21	0,72	8,5	20,5
Ποσοστό ανάκτησης %	63	82	85	75	83	84	72	85	82

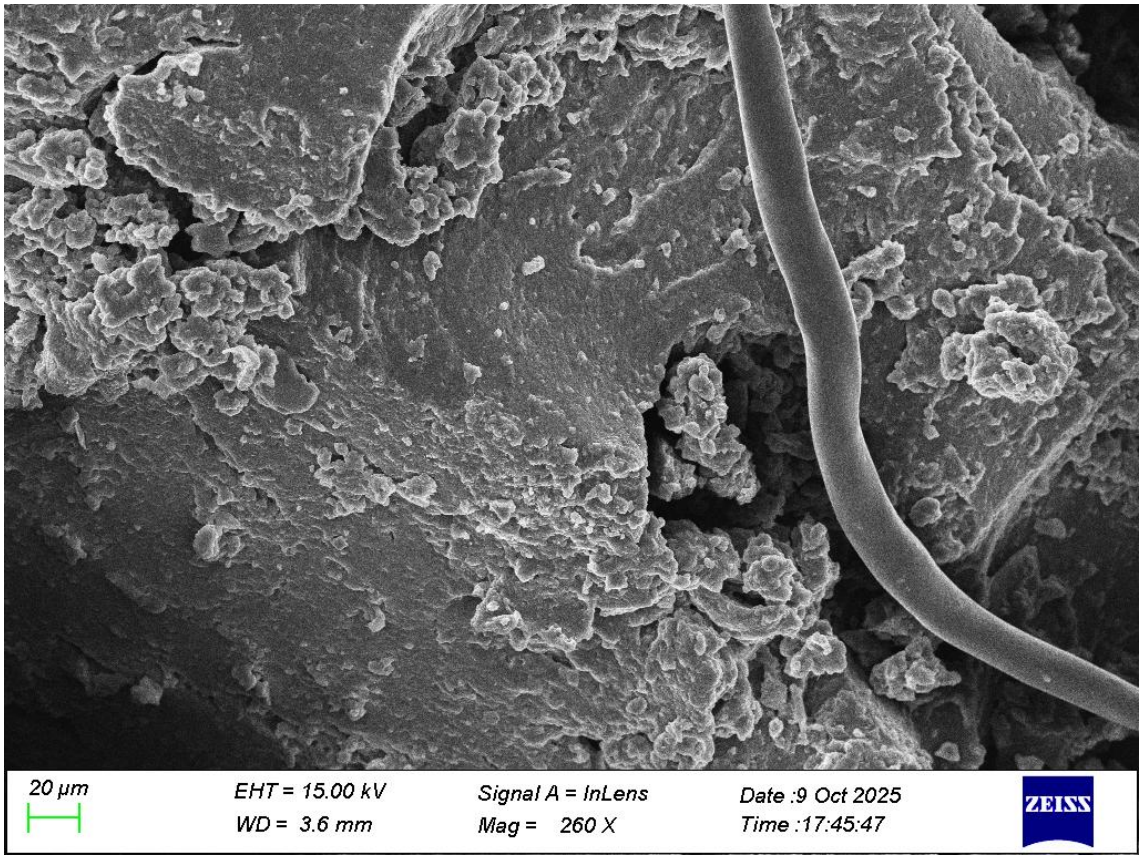
Φαίνεται πως η επιλογή άλατος παίζει ρόλο αλλά οι διαφορές είναι μικρές. Ο κύριος λόγος σφάλματος είναι οι απώλειες στον εξοπλισμό λόγο της φύσης των σωματιδίων. Χρησιμοποιήθηκε κόσκινο 25 μm.

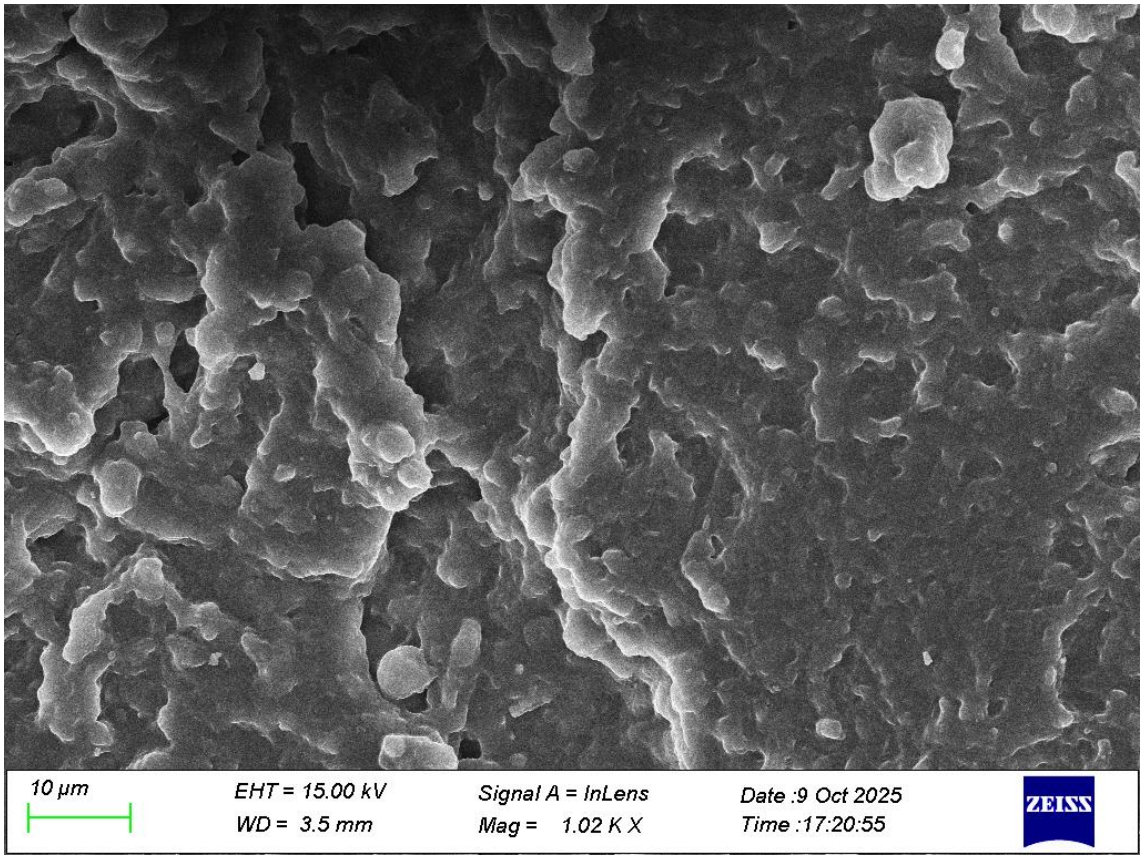
Γ.1.2 SEM – EDS

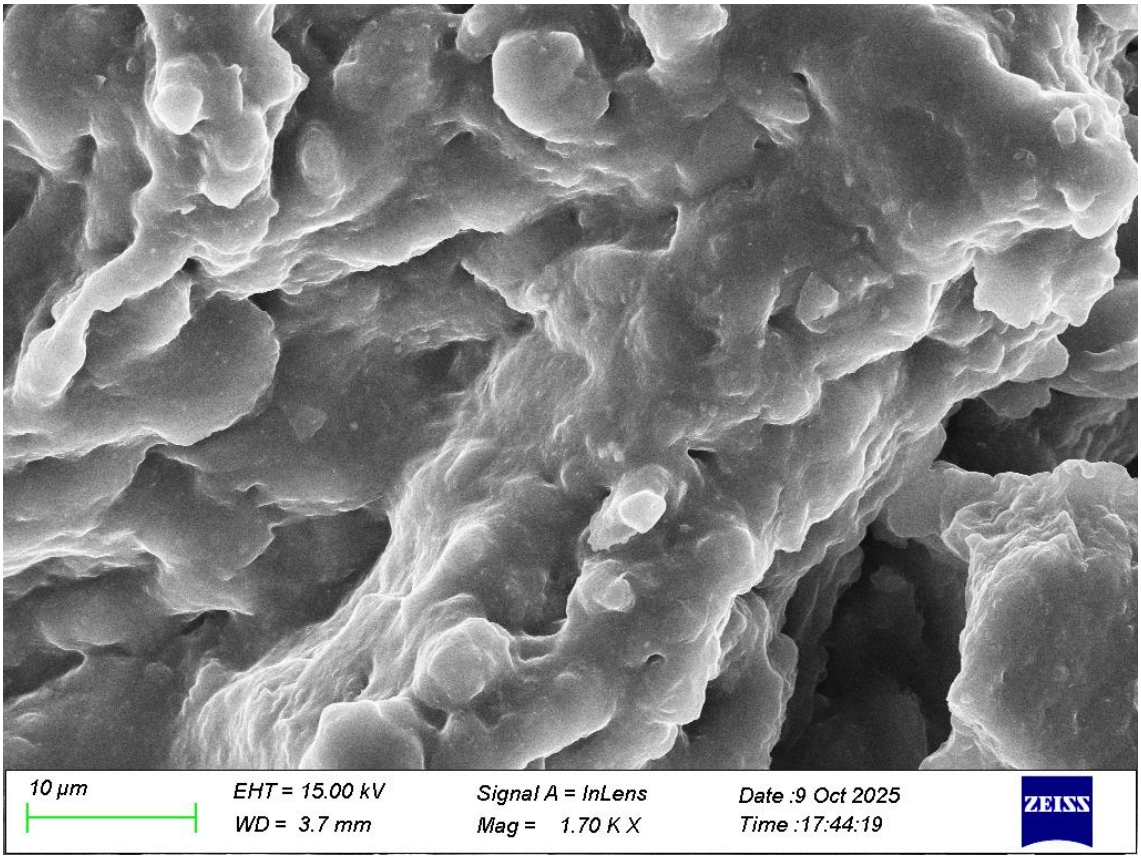
A) SEM

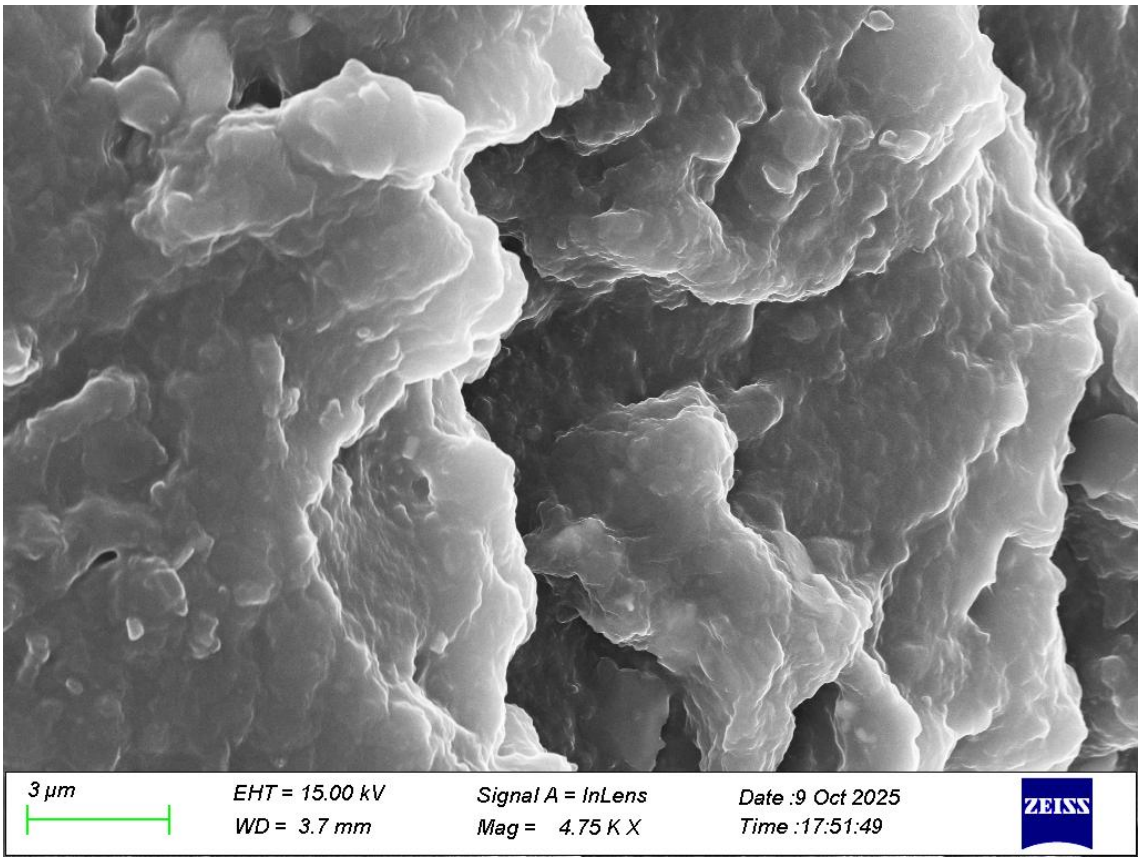
Η τεχνική εφαρμόστηκε και στα 2 είδη σωματιδίων. Η τεχνική αξιολογήθηκε ως ικανοποιητική καθώς η στοιχειακή ανάλυση του EDS είναι πολύ κοντά στις αναλύσεις του εργαστηρίου της εταιρίας ανακύκλωσης. Επίσης η απεικόνιση αποκάλυψε χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή το μέγεθος και την μορφολογία των σωματιδίων. Δείχνοντας πως η τεχνική παρέχει πληροφορίες με μεγάλη ακρίβεια για πλήθος παραγόντων ενδιαφέροντος.

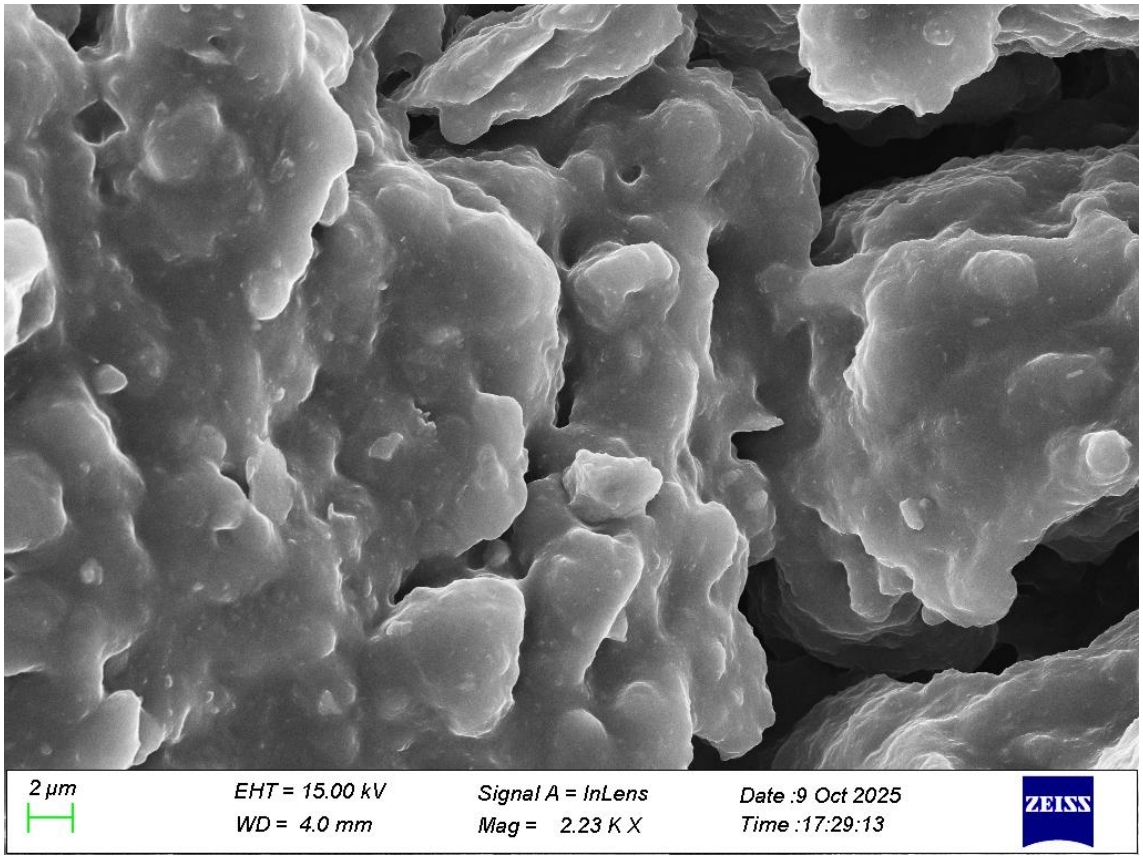


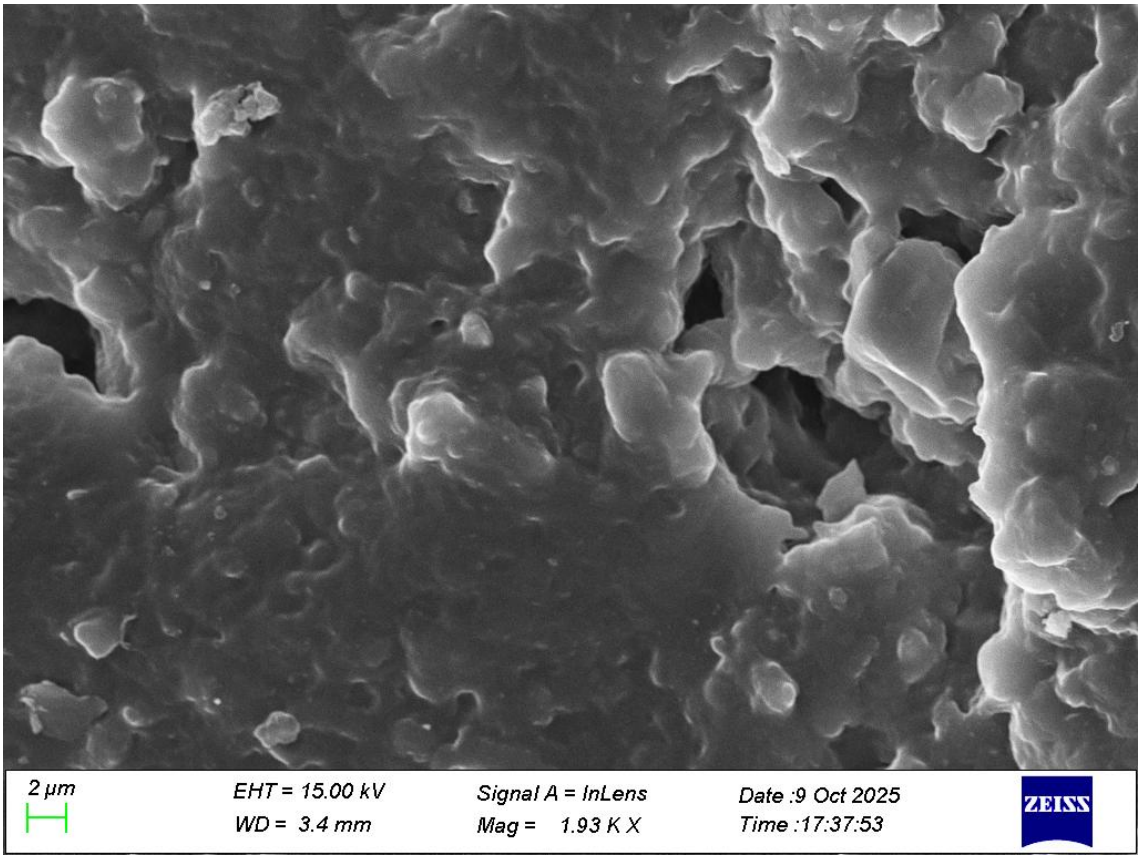

20 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 3.6 mm
Signal A = InLens
Mag = 260 X
Date :9 Oct 2025
Time :17:45:47
ZEISS

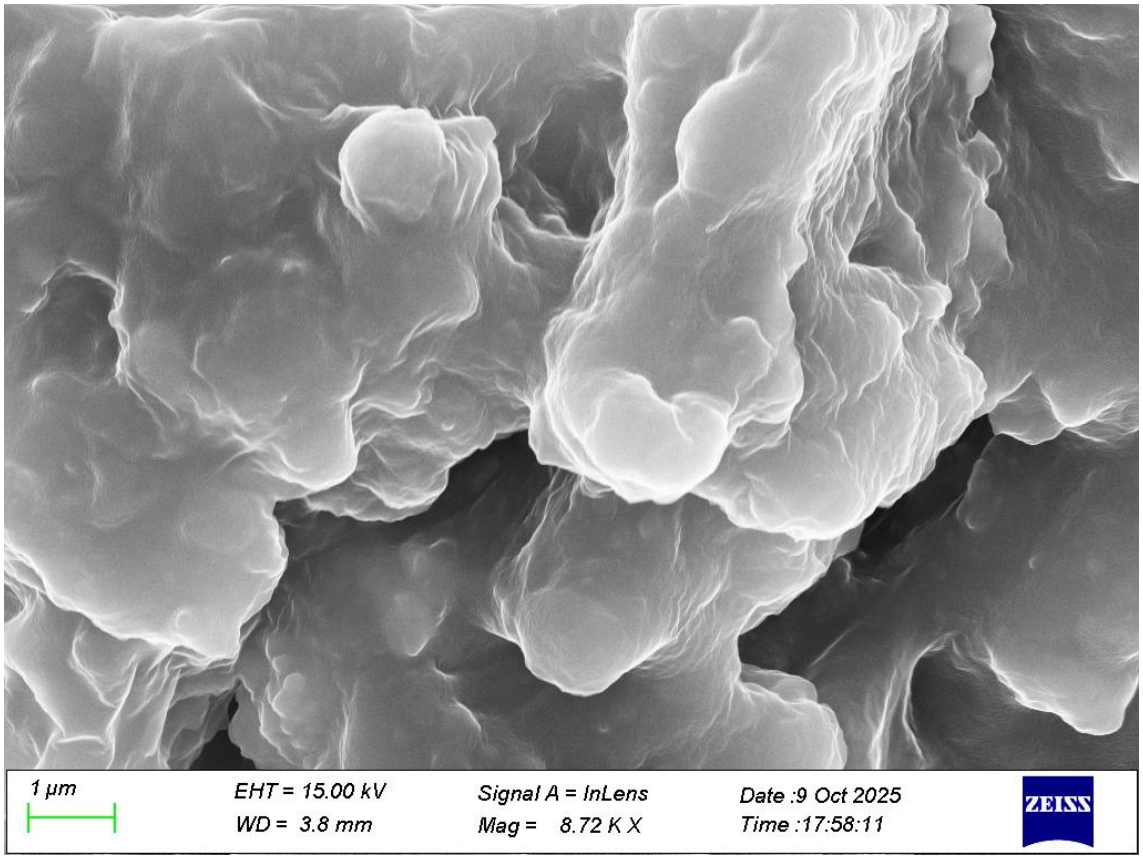

10 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 3.5 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.02 K X
Date :9 Oct 2025
Time :17:20:55
ZEISS


10 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 3.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.70 K X
Date :9 Oct 2025
Time :17:44:19
ZEISS


3 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 3.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 4.75 K X
Date :9 Oct 2025
Time :17:51:49
ZEISS


2 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 4.0 mm
Signal A = InLens
Mag = 2.23 K X
Date :9 Oct 2025
Time :17:29:13
ZEISS


2 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 3.4 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.93 K X
Date :9 Oct 2025
Time :17:37:53
ZEISS

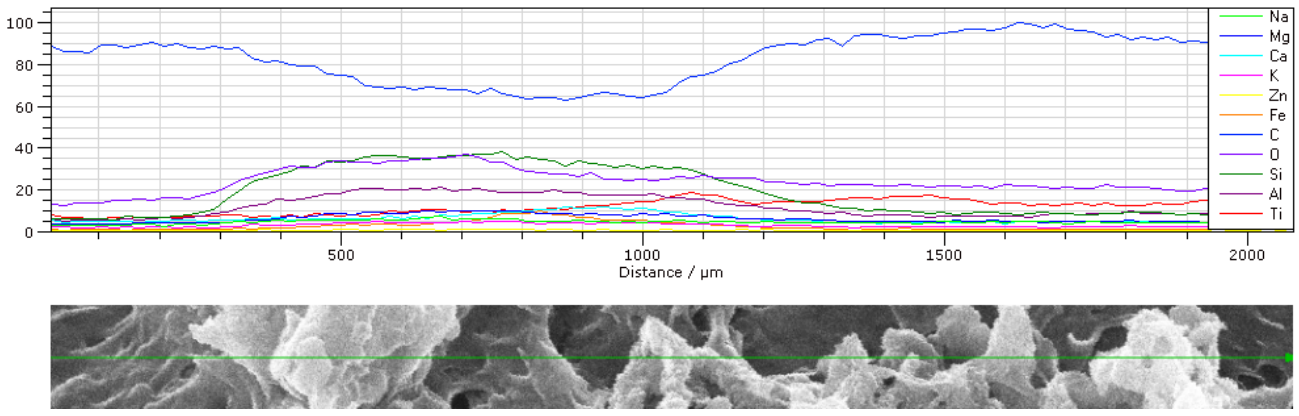


Εικόνα 11: Φωτογραφίες SEM ελαστικών σε μορφή σκόνης και θραυσμάτων.

B) EDS

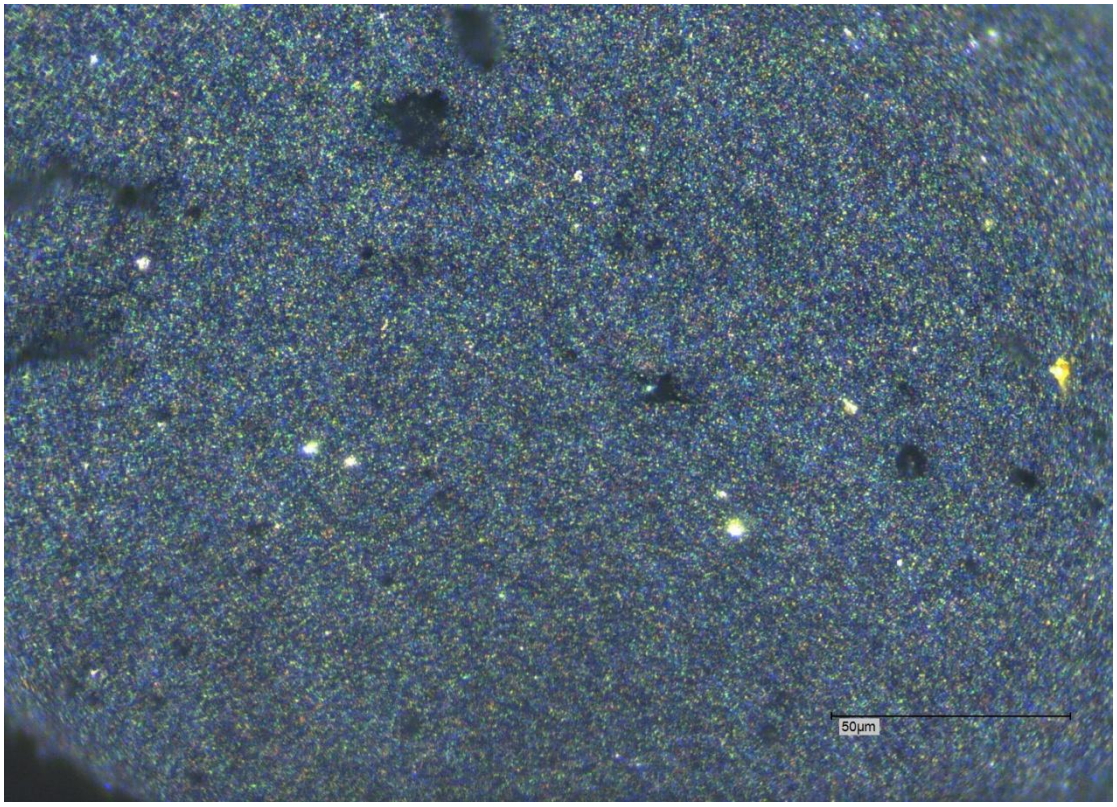
Πίνακας 3 Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων ελαστικών (σκόνη και θραύσματα).

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
C	6	K-series	71.73	71.73	82.06	23.4
Na	11	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Mg	12	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Al	13	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Si	14	K-series	1.87	1.87	0.91	0.1
S	16	K-series	1.18	1.18	0.51	0.1
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.0
Ca	20	K-series	0.20	0.20	0.07	0.0
Fe	26	K-series	0.51	0.51	0.13	0.0
Zn	30	K-series	7.27	7.27	1.53	0.3
O	8	K-series	17.23	17.23	14.80	6.0
		Total:	100.00	100.00	100.00	

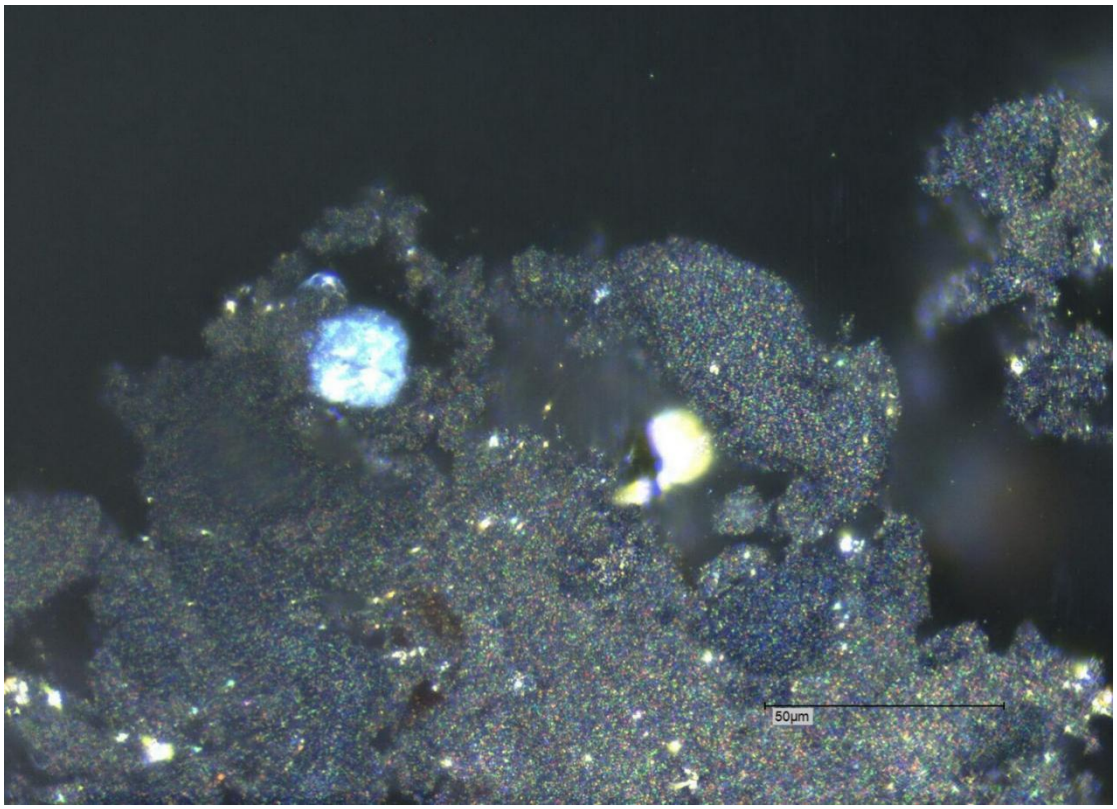


Γ.1.3 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο

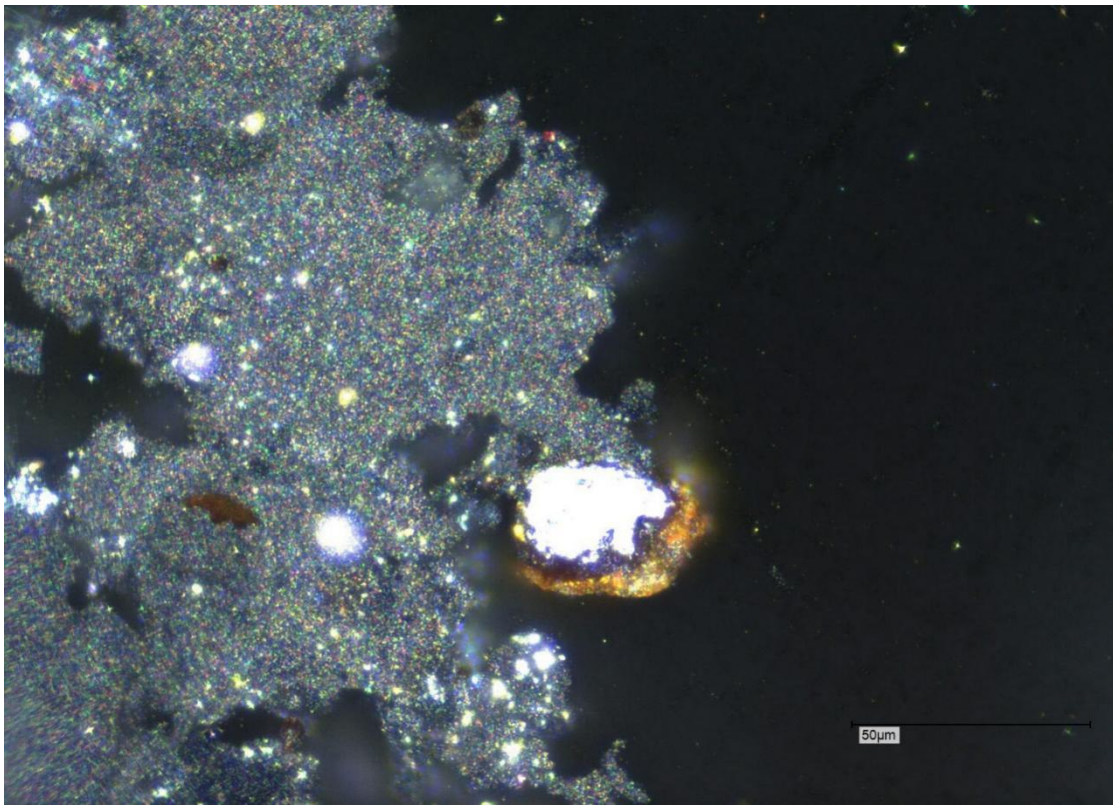
Το ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για την δυνατότητα ανίχνευσης των ελαστικών σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες. Για την παρατήρηση των λεπτών σωματιδίων τύπου σκόνης. Η μέθοδος έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι παρακάτω φωτογραφίες αφορούν σκέτα τμήματα ελαστικού στα δείγματα παραλίας που θα δούμε παρακάτω έγινε επιμόλυνση και δοκιμή εκ νέου για την παρατήρηση τους. Τα έντονα γυαλιστερά σημεία είναι θραύσματα διαμαντιού από την διαδικασία εποξείδοσης του δείγματος ενώ τα τμήματα με μικρές πολύχρωμες φωτεινές εστίες τύπου γαλαξίας είναι τα ελαστικά όπως παρατηρούνται στο συγκεκριμένο μικροσκόπιο.



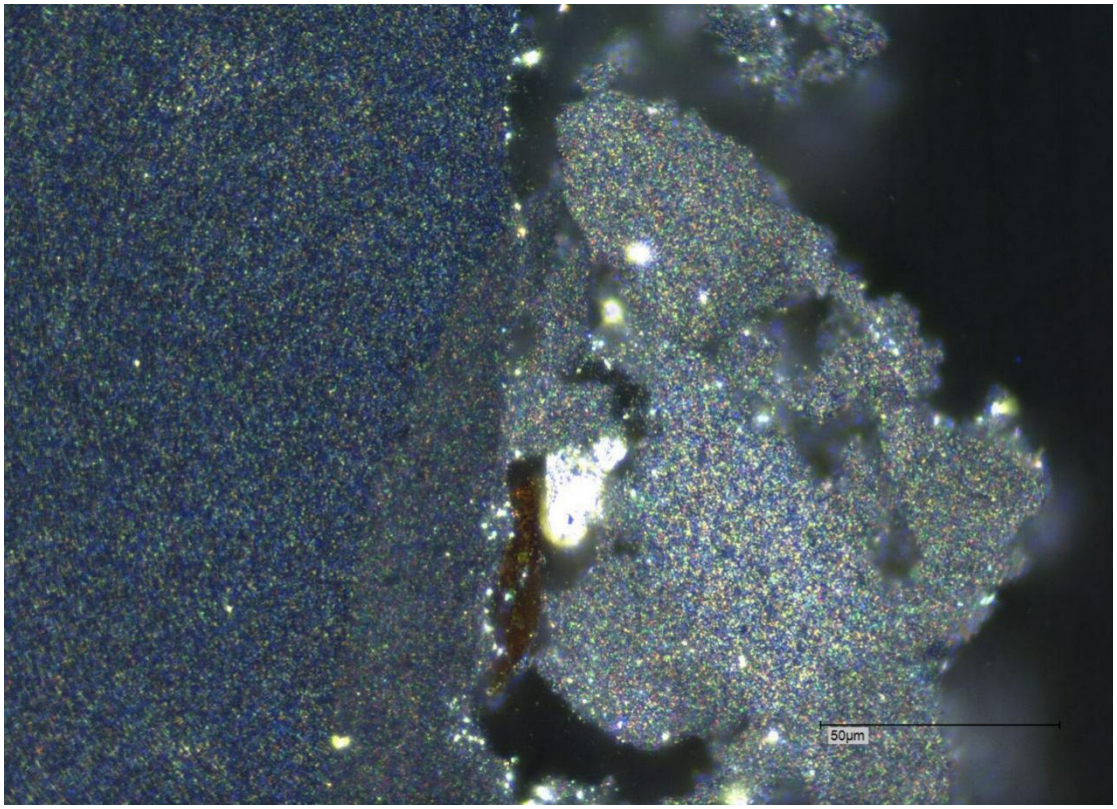
Εικόνα 12 Εικόνα ελαστικού σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο



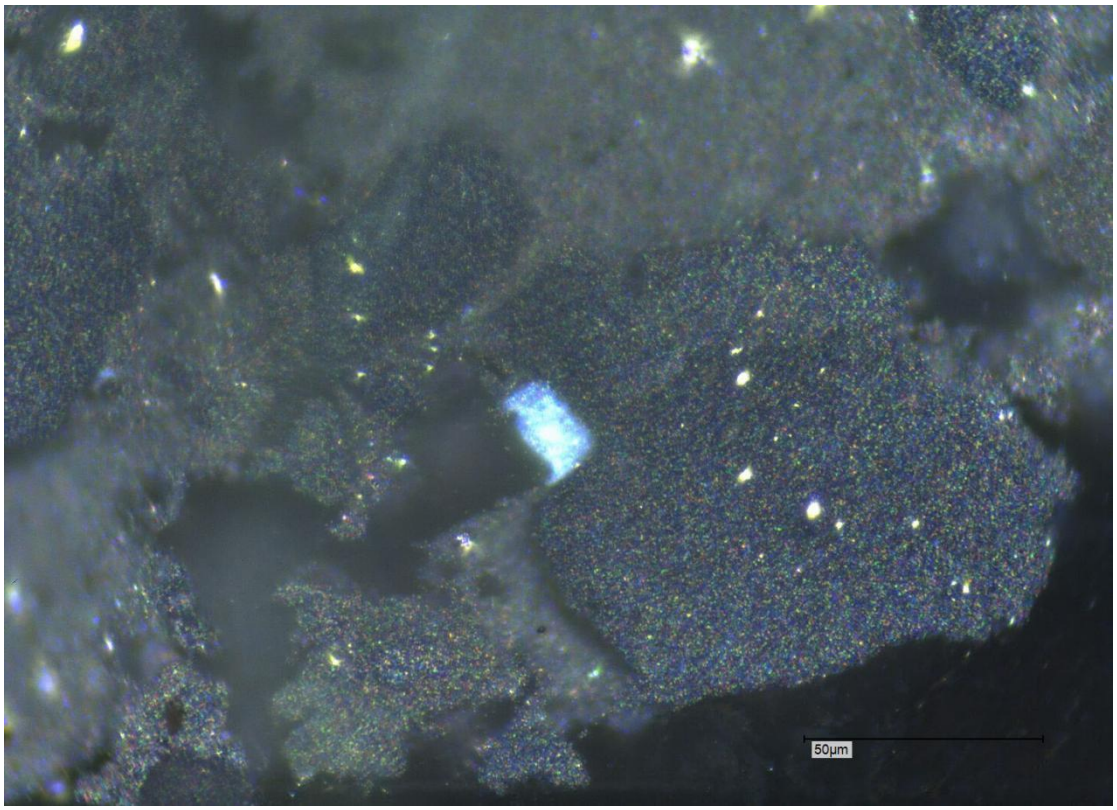
Εικόνα 13 Εικόνα ελαστικού σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο



Εικόνα 14 Εικόνα ελαστικού σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο



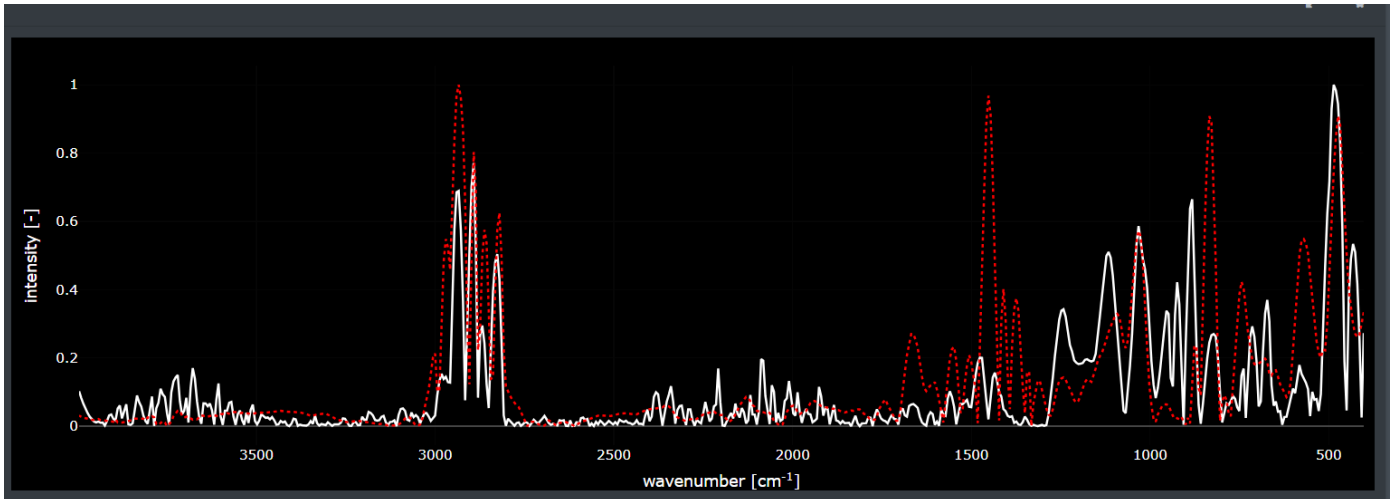
Εικόνα 15 Εικόνα ελαστικού σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο



Εικόνα 16 Εικόνα ελαστικού σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο

Γ.1.4 Φασματοσκοπία IR

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιήθηκε σαν μια τεχνική που παρέχει άμεση και ορθή ταυτοποίηση στα μικροπλαστικά. Ωστόσο στα σωματίδια φθοράς ελαστικού δεν παρείχε αποτελέσματα. Το φάσμα για το ανακυκλωμένο ελαστικό ήταν ορθό με άμεση ταυτοποίηση. Ωστόσο στα περιβαλλοντικά δείγματα η τεχνική αποδείχτηκε μη αξιοποιήσιμη λόγω φάσματος χωρίς κορυφές.



file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	session_id
TYRE_PIECE_DN_BIG.CSV	V2	other plastic	crumb rubber from used tires	0.63	9.133804691529466	1	1	CC BY-NC	c5b1541f73f6e90c7758f2f0513cc9fa/t

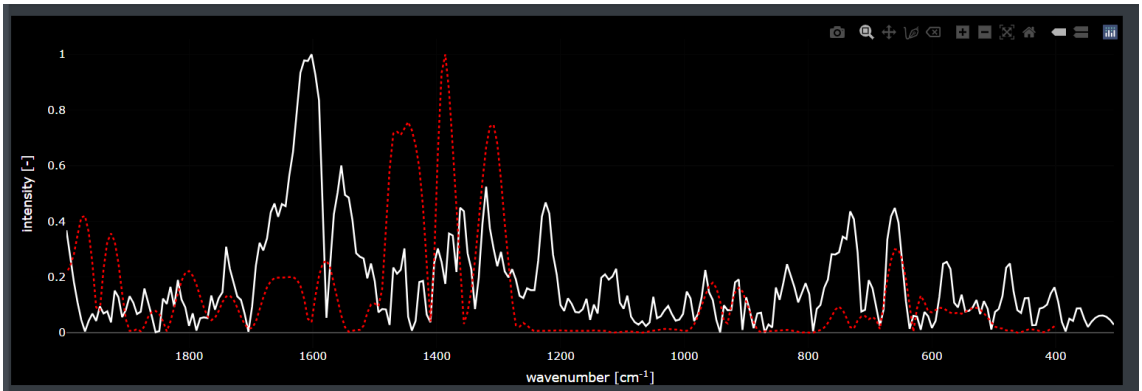
Φάσμα 1: Φάσματα IR δειγμάτων ανακυκλωμένου ελαστικού με ταυτοποίηση

Γ.1.5 Φασματοσκοπία Raman

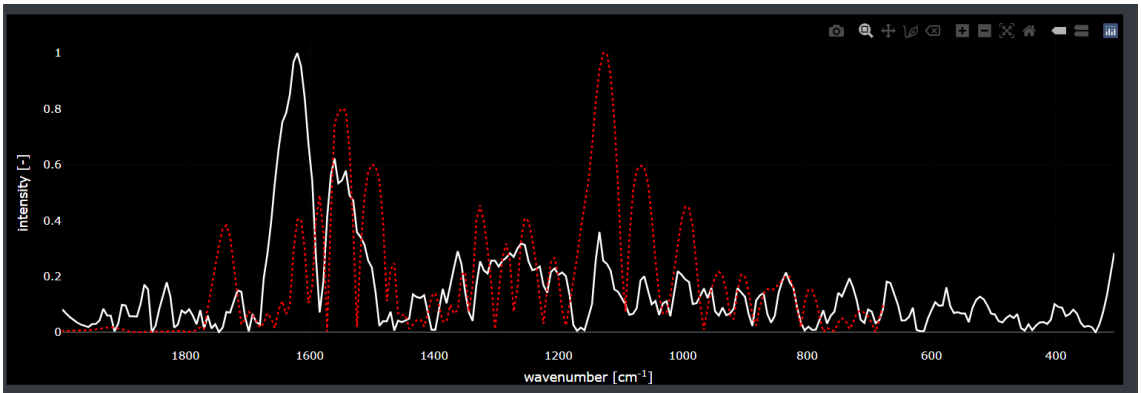
Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική ταυτοποίησης των σωματιδίων, καθώς σε συνδυασμό με το SEM – EDS θα είμαστε σε θέση να έχουμε επιβεβαιωμένα αποτελέσματα. Επιπλέον οι δείκτες φθοράς – γήρανσης που μας παρείχαν οι λόγοι των κορυφών G & D band αποτέλεσαν μια τεκμηριωμένη σύγκριση του χρόνου έκθεσης των σωματιδίων στο περιβάλλον.

Γ.1.5.α Ταυτοποίηση μέσω φασματοσκοπίας Raman

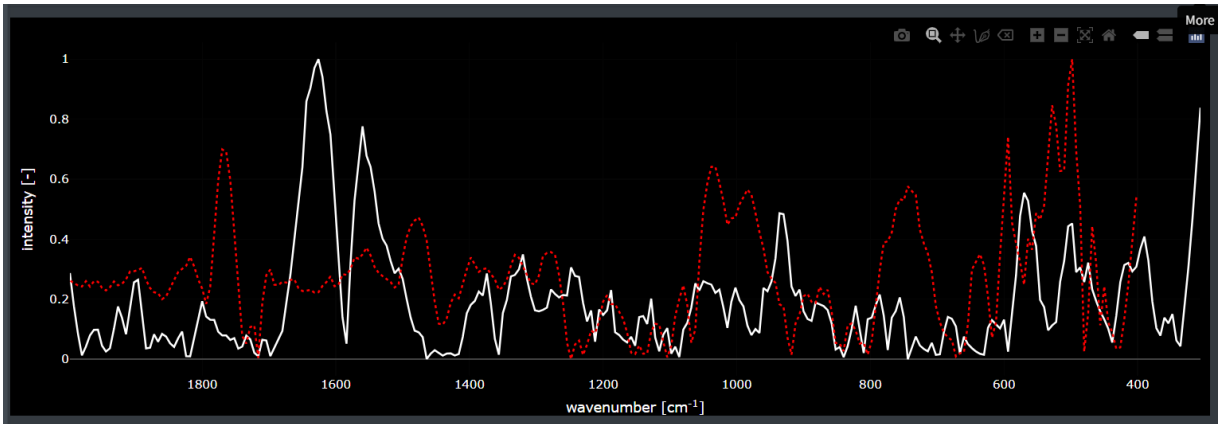
Η ταυτοποίηση σε αυτή την τεχνική ήταν ορθή και αξιόπιστη. Η βιβλιοθήκη ταυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκε open specy παρείχε ταυτοποίηση και οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για την γήρανση ήταν ευδιάκριτες στα περισσότερα φάσματα. Ωστόσο και εδώ η αιθάλη δημιούργησε προβλήματα σε κάποια φάσματα.



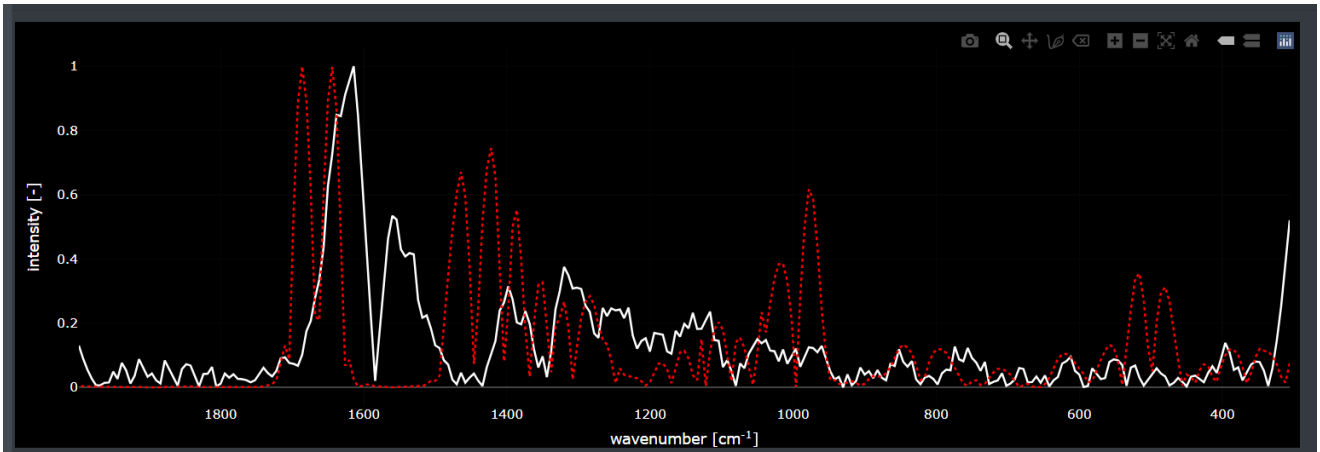
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	session_id
1_514nm_20x_10 x2 _100%_1_OpenSpecy.csv	intensity	polysiloxanes	silicone_rubber	0.15	3.932089893045172	1	1	CC BY-NC	c5b1541f73f6e90c7758f2f0513cc9f



file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	session_id
1_514nm_20x_20 x2 _100%_2_OpenSpecy.csv	intensity	polyurethanes (isocyanates)	pu 21. red rubber paving	0.3	5.226744809705547	1	1	CC BY-NC	c5b1541f73f6e90c7758f2f0513cc9f



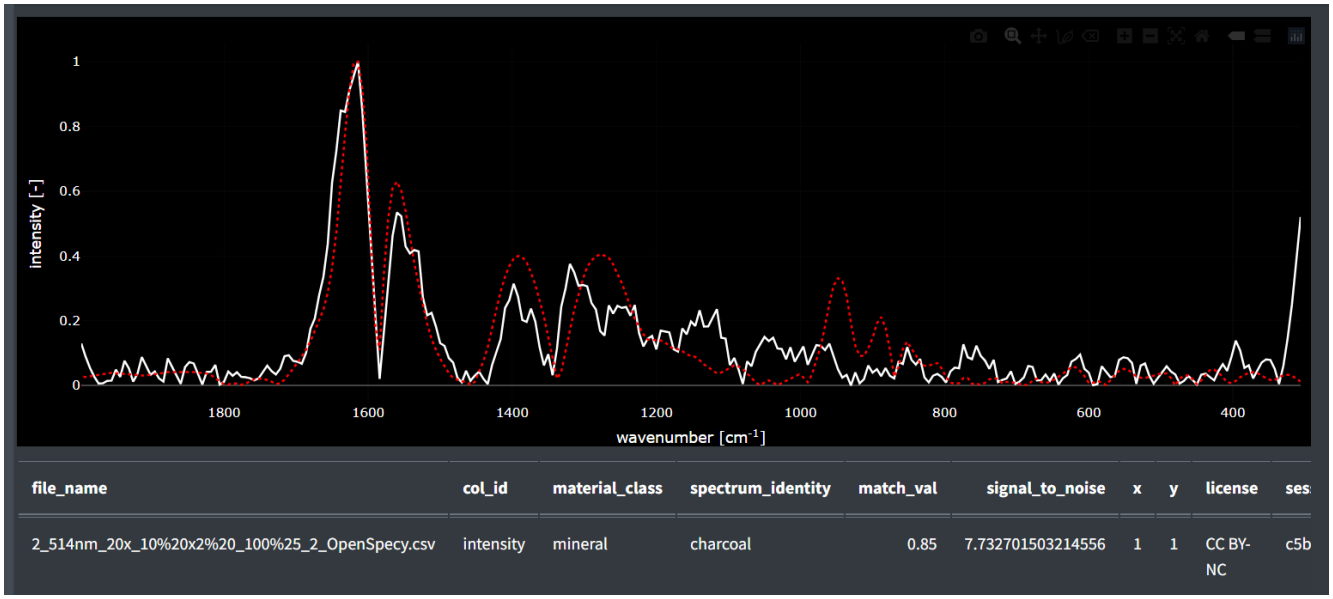
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	session_id
2_514nm_20x_10 x2 _100%_1_OpenSpecy.csv	intensity	poly(acrylamide/amid)s	crumb rubber from used tires	0.1	3.782329698164716	1	1	CC BY-NC	c5b1541f73f6e90c7758f2f



file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	ses
2_514nm_20x_10%20x2%20_100%25_2_OpenSpecy.csv	intensity	polydienes (butadienes, isoprenes)	natural rubber	0.2	7.732701503214556	1	1	CC BY-NC	c5b

Φάσμα 2: Φάσματα Raman ανακυκλωμένου ελαστικού με επιτυχή ταυτοποίηση

Η ταυτοποίηση ήταν ικανοποιητική παρουσιάζοντας αποτελέσματα σχετικά με ελαστικά. Το κύριο συστατικό που τακτοποιούταν είναι η γόμα καθώς εμπεριέχεται και στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Σε υψηλούς συντελεστές ταύτισης επίσης εμφανίζονταν ορυκτά άνθρακα πχ charcoal πράγμα αναμενόμενο λόγω του έντονου μαύρου χρωματισμού.



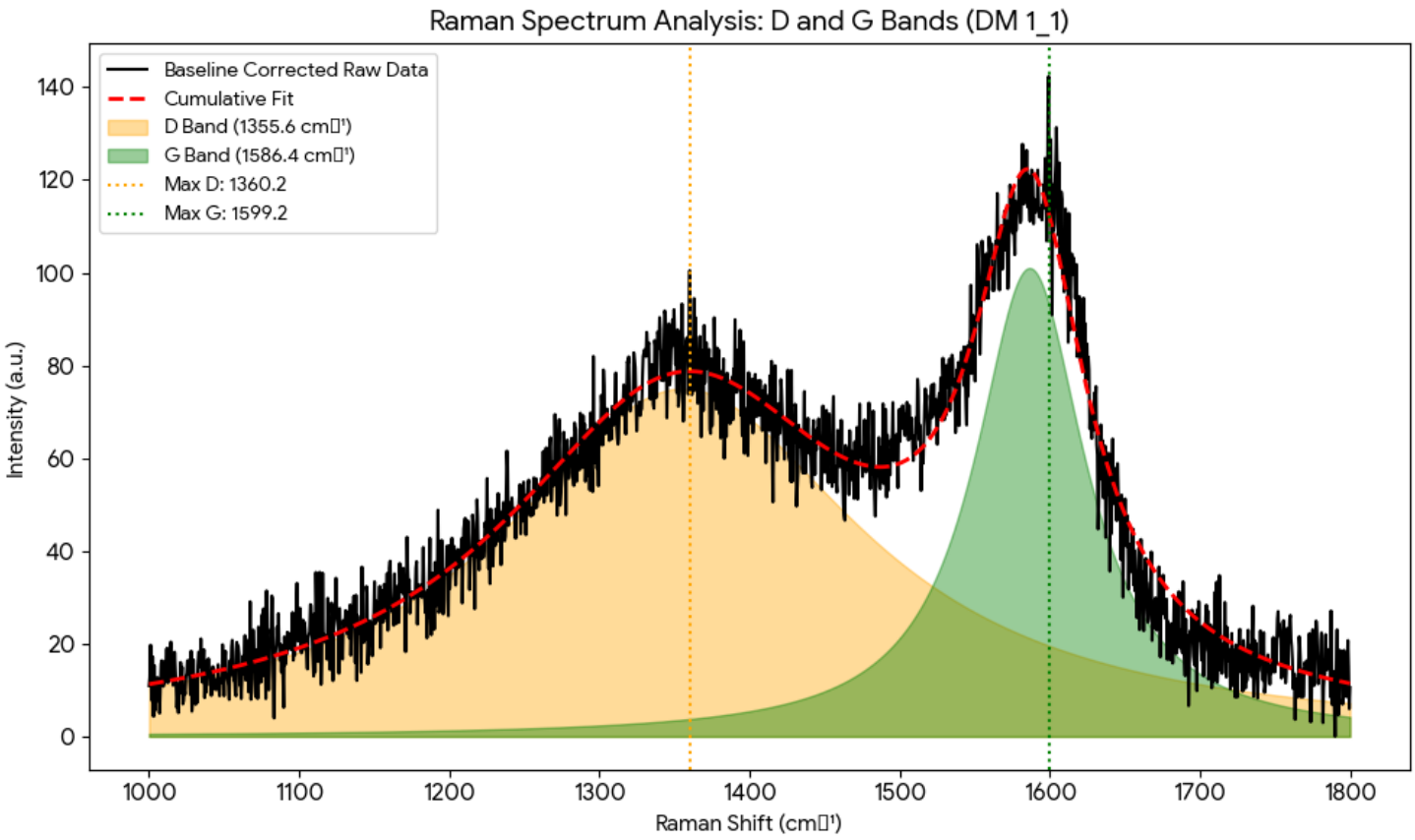
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	ses
2_514nm_20x_10%20x2%20_100%25_2_OpenSpecy.csv	intensity	mineral	charcoal	0.85	7.732701503214556	1	1	CC BY-NC	c5b

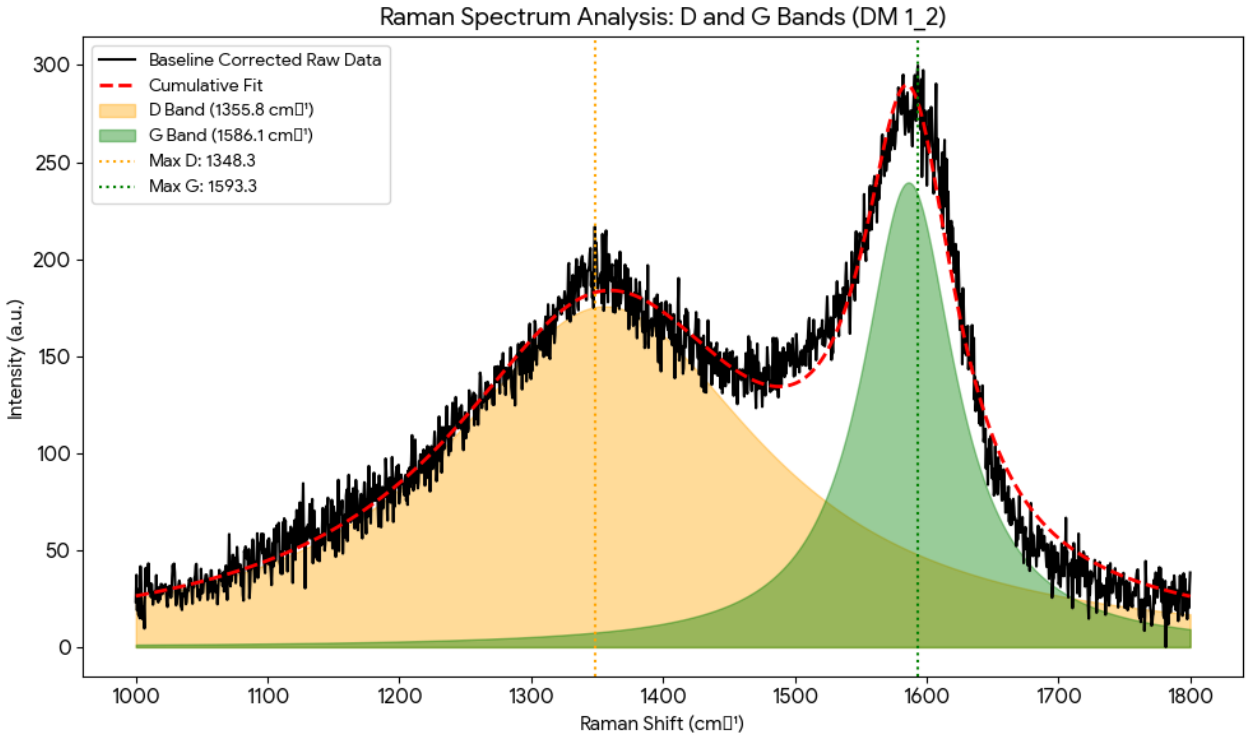
Φάσμα 3: Φάσμα Raman με ανεπιτυχή ταυτοποίηση

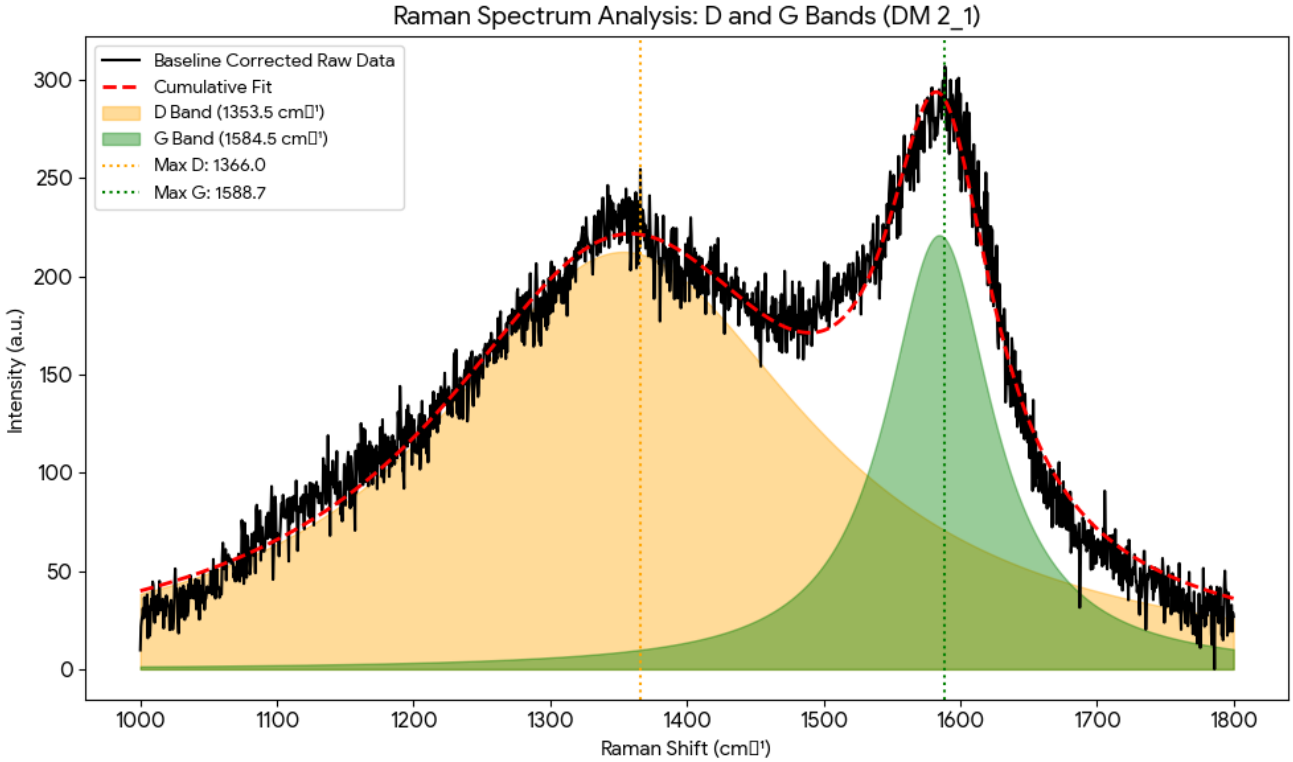
Είναι φανερό ότι οι 2 επικρατέστερες ζώνες του άνθρακα στα εύρη

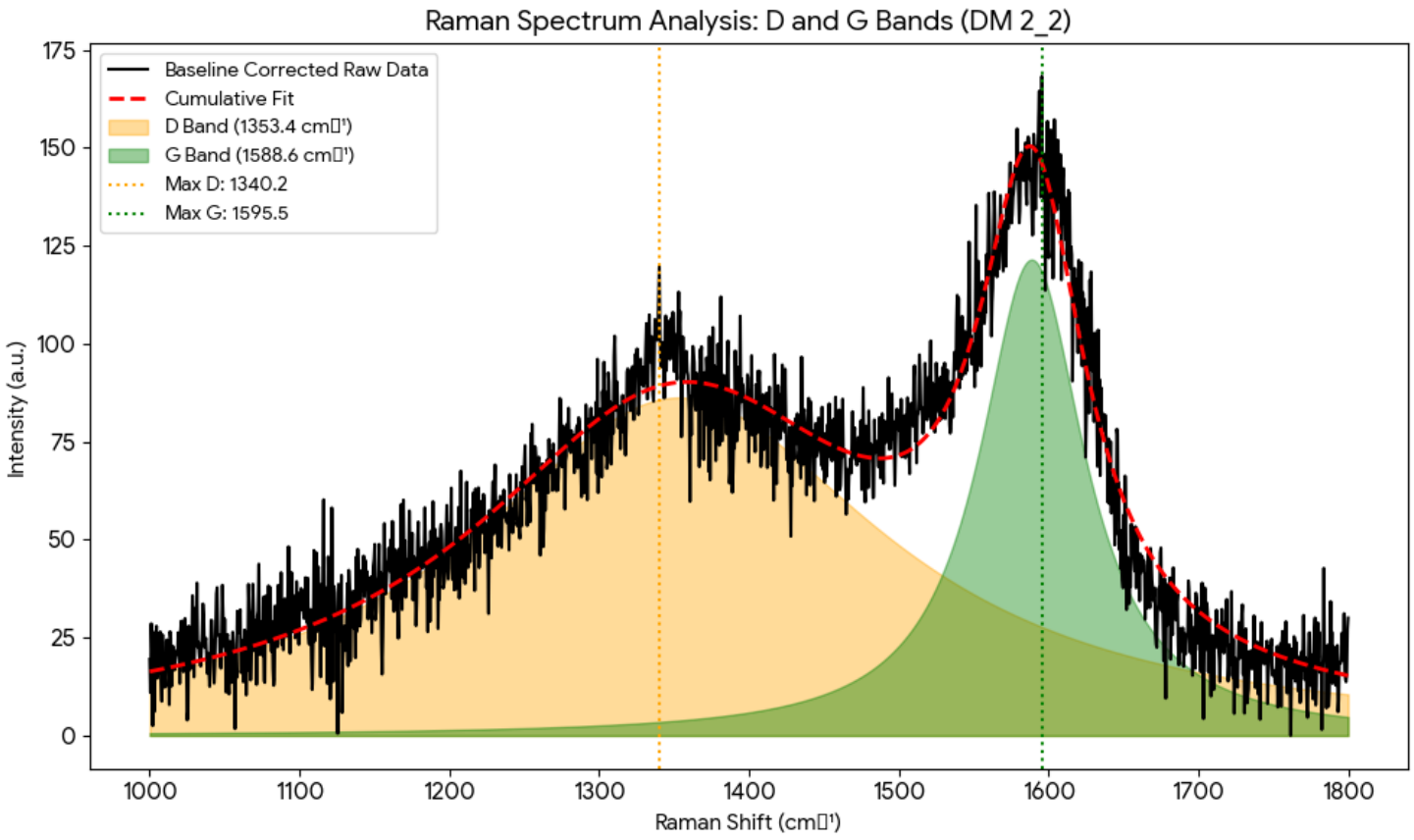
1200-1500 cm^{-1} οδηγούν στην άμεση ταυτοποίηση ως ανθρακικών ορυκτών. Ωστόσο με μια μικρή επεξεργασία το πρόγραμμα αναγνωρίζει και τα σχετικά πολυμερή.

Γ.1.5.β Δείκτες Φθοράς – Γήρανσης




Raman Spectrum Analysis: D and G Bands (DM 1_2)
Baseline Corrected Raw Data
Cumulative Fit
D Band (1355.8 cm⁻¹)
G Band (1586.1 cm⁻¹)
Max D: 1348.3
Max G: 1593.3
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm⁻¹)


Raman Spectrum Analysis: D and G Bands (DM 2_1)
Baseline Corrected Raw Data
Cumulative Fit
D Band (1353.5 cm⁻¹)
G Band (1584.5 cm⁻¹)
Max D: 1366.0
Max G: 1588.7
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm⁻¹)



Φάσμα 4: Φάσματα Raman για δείκτες γήρανσης ανακυκλωμένων δειγμάτων

ΠίνακαςΠίνακας 4 Αποτελέσματα δεικτών Γήρανσης

Δείγμα	**Λόγος Υψών (ID/IG)**	**Λόγος Εμβαδών (AD/AG)**	**D-Band FWHM (cm^{-1})**
DM 1_1	0.706	2.414	289.7
DM 1_2	0.723	2.485	290.1
DM 2_1	0.830	3.366	332.0
DM 2_2	0.711	2.773	333.2

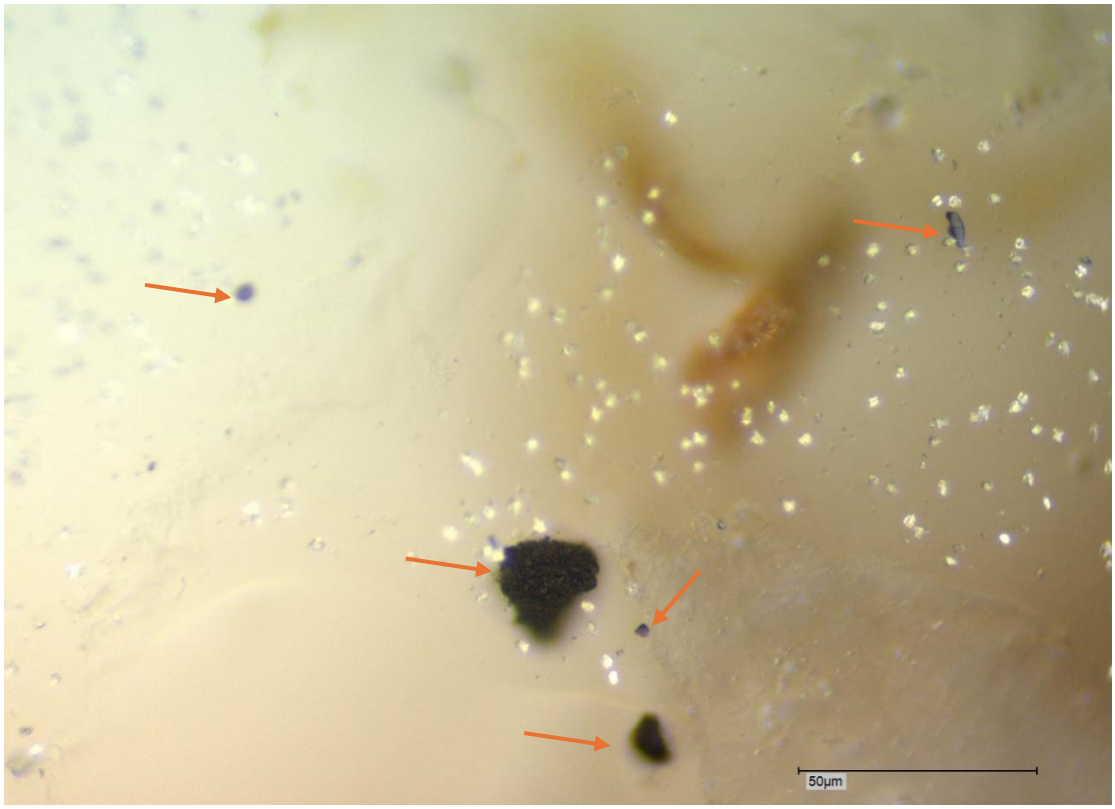
Τα δείγματα εμφανίζουν αρκετά κοντινά στοιχεία με τα DM_2 να δείχνουν ελαφρώς μεγαλύτερη καταπόνηση.

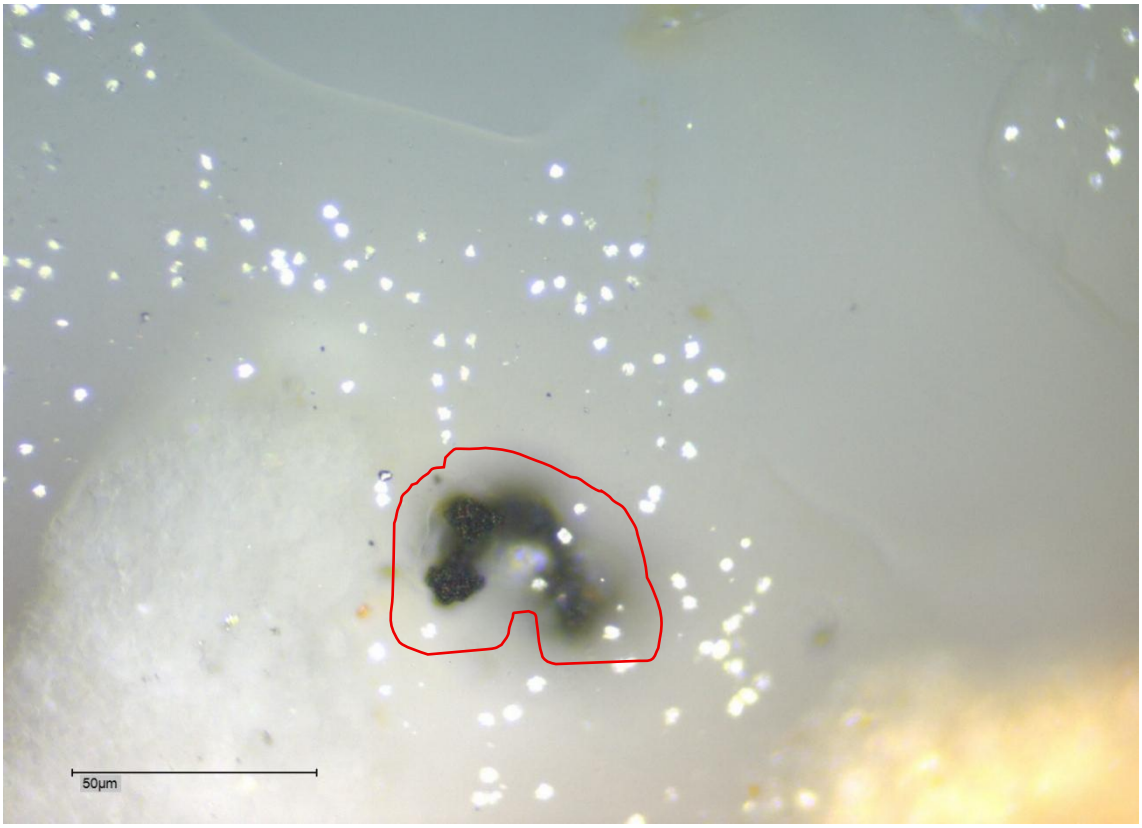
Γ.2 Δείγματα από άμμο ακτής

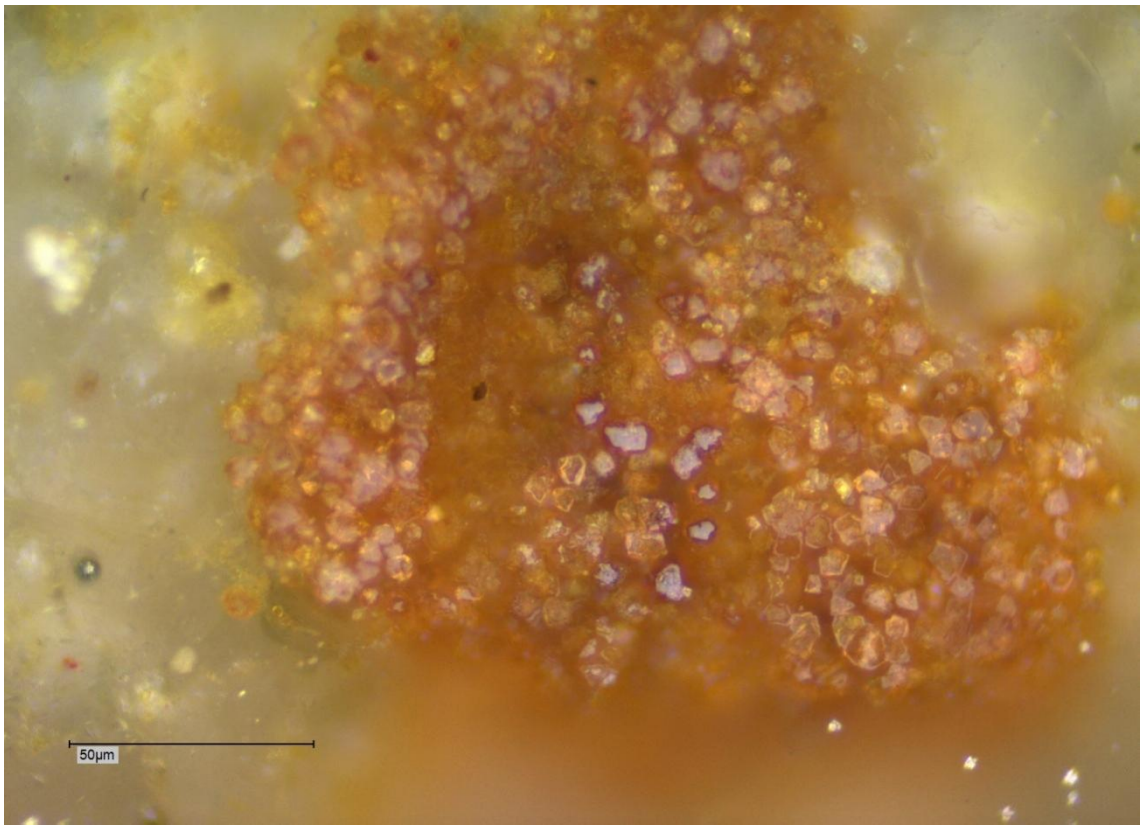
Τα δείγματα ελήφθησαν από ακτογραμμή της Πάτρας και χρησιμοποιήθηκε ίδια τεχνική απομόνωσης με τα ανακυκλωμένα ελαστικά. Επομένως αυτή η κατηγορία δειγμάτων αποτελούν τα πρώτα αμιγώς περιβαλλοντικά δείγματα. Ωστόσο στα δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν σωματίδια φθοράς ελαστικού. Έτσι πραγματοποιήθηκε η σκόπιμη επιμόλυνση τους με σωματίδια για την δοκιμή παρατήρησης στο ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για την δοκιμή της μεθόδου σε περιβαλλοντική μήτρα άμμου.

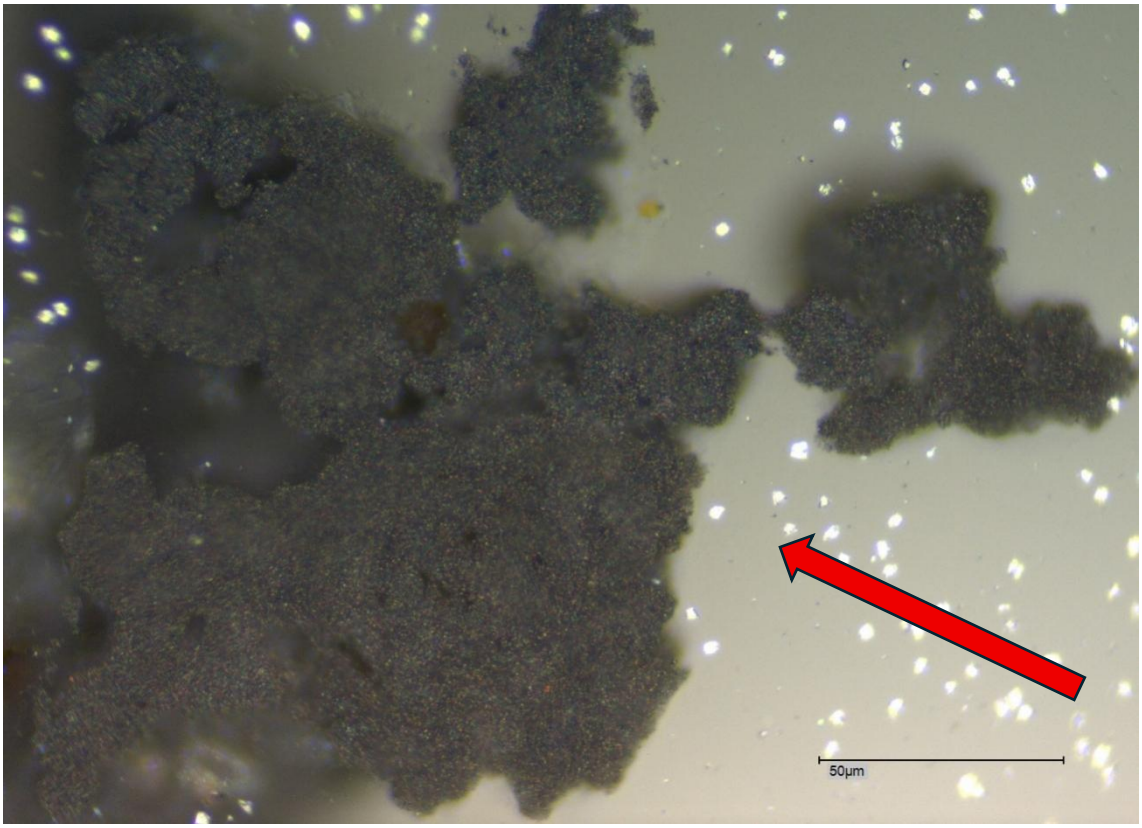
Γ.2.1 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο

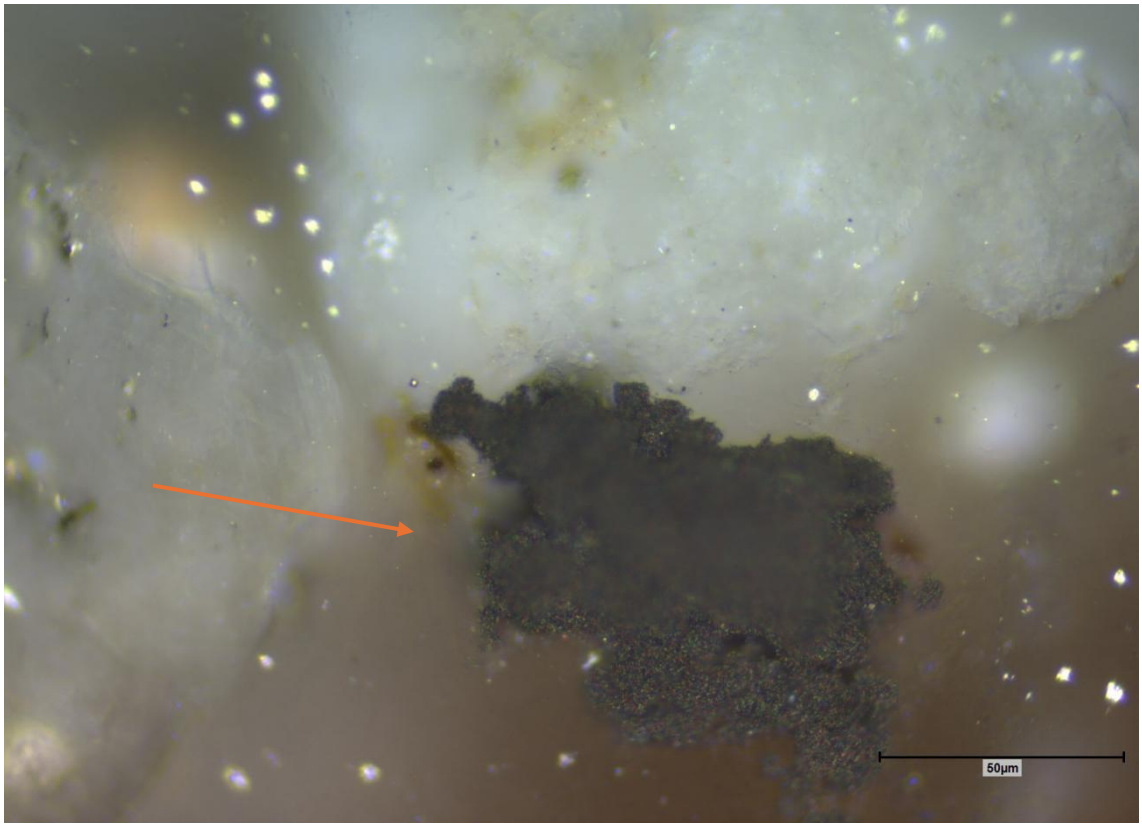
Πετροχημικό μικροσκόπιο εικόνες. Κλίμακα 50μm

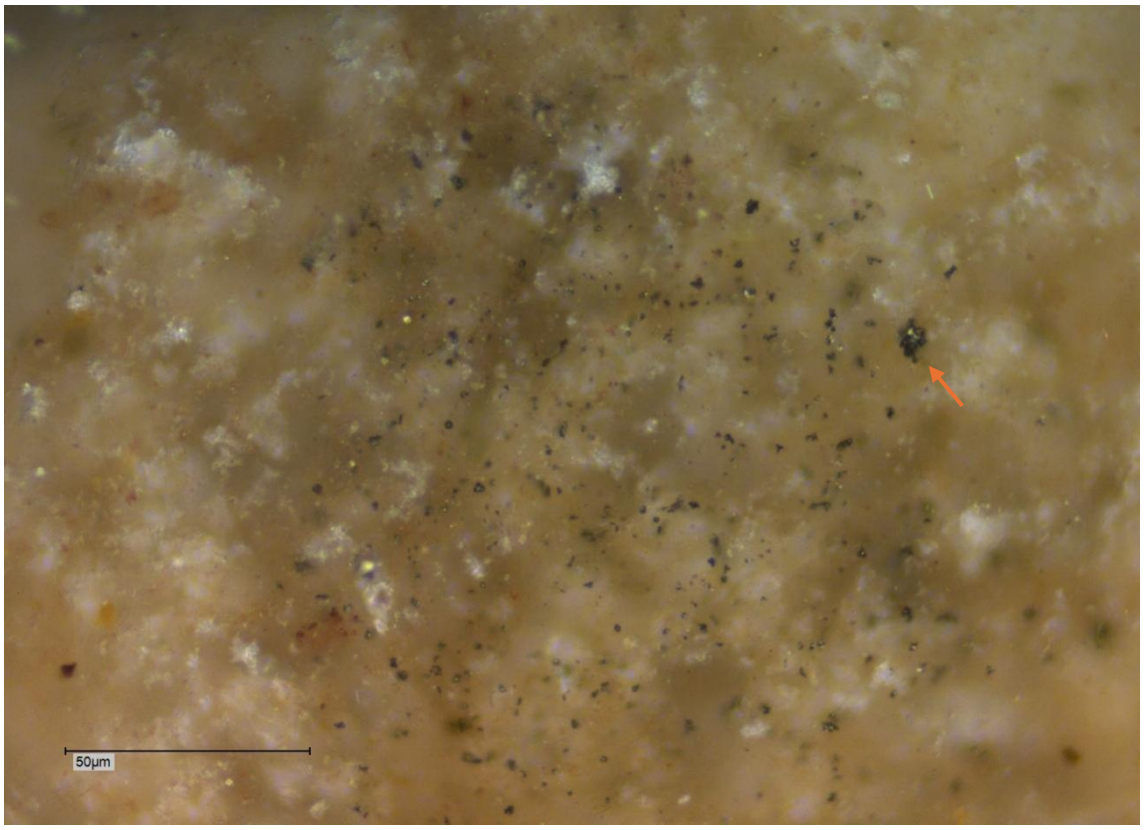



50µm


50µm


50µm


50µm



Εικόνα 11 φωτογραφίες από ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο ελαστικών σε μήτρα άμμου

Από τις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται ότι το ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο είναι ικανό να τακτοποιήσει TWPs σε περιβαλλοντική μήτρα άμμου. Το χαρακτηριστικό μαύρο φόντο με φωτεινά σημεία που τα χαρακτηρίζει ξεχωρίζει εύκολα στην μήτρα άμμου.

Γ.3 Δείγματα από οδόστρωμα

Τα δείγματα αυτά αποτέλεσαν δείγματα απευθείας από το οδόστρωμα. Σε αντίθεση με τα δείγματα άμμου σε αυτά βρέθηκαν TWPs τα οποία αναλύθηκαν και τακτοποιήθηκαν σύμφωνα με τις τεχνικές που δοκιμάστηκαν στα πρότυπα σωματίδια ανακυκλωμένου ελαστικού.

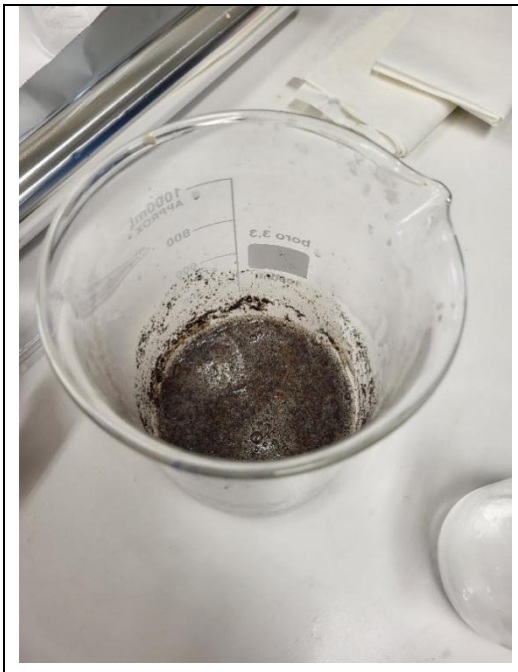
Γ.3.1 Διαχωρισμός και απομόνωση δειγμάτων με τη μέθοδο διαχωρισμού πυκνότητας.

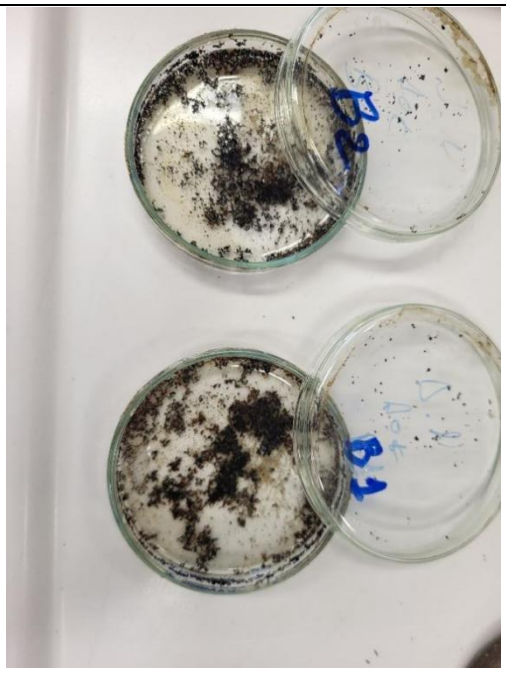
Τα δείγματα σκόνης ήταν συνολικά 500 g. Χωρίστηκαν ισόποσα σε 2 ποτήρια ζέσεως για διαχωρισμό και η μάζα του επιπλέοντος υλικού συλλέχθηκε οξειδώθηκε και μετά από επαρκή αριθμό οξειδώσεων απομονώθηκαν τα πιθανά σωματίδια για TWPs.

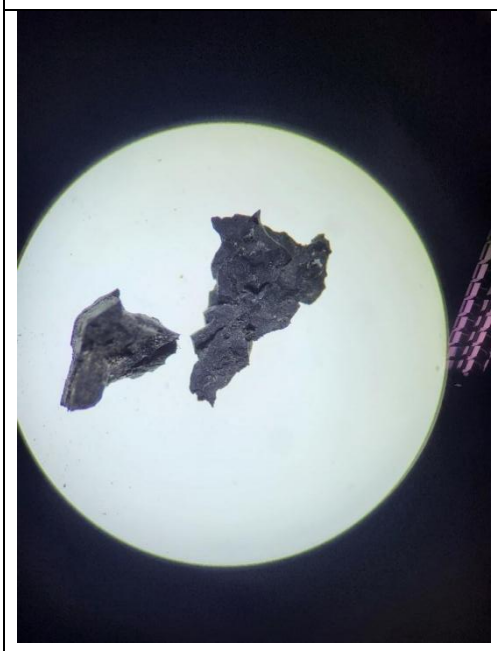
Πίνακας 5: Απομόνωση αιωρήματος από δείγματα οδοστρώματος

	$ZnCl_2$ 700 g/L	
Μάζα υλικού (g)	250	250
Όγκος δ/τος άλατος (mL)	800	800
Μάζα δείγματος που απομονώθηκε μετά την ξήρανση (g)	7,5642	5,4378

Από το υλικό μετά τις κατάλληλες οξειδώσεις απομονώθηκαν συνολικά 14 ύποπτα σωματίδια. Αυτά μετά από μια πρώτη οπτική παρατήρηση στο στερεοσκόπιο τα 6 φάνηκαν ως πιθανά TWP. Αυτά απομονώθηκαν και αναλύθηκαν με τις αναλυτικές τεχνικές της συγκεκριμένης εργασίας.









Εικόνα : α Ποτήρι Ζέσεως κατά τη διαδικασία ανάδευσης δείγματος με διάλυμα άλατος

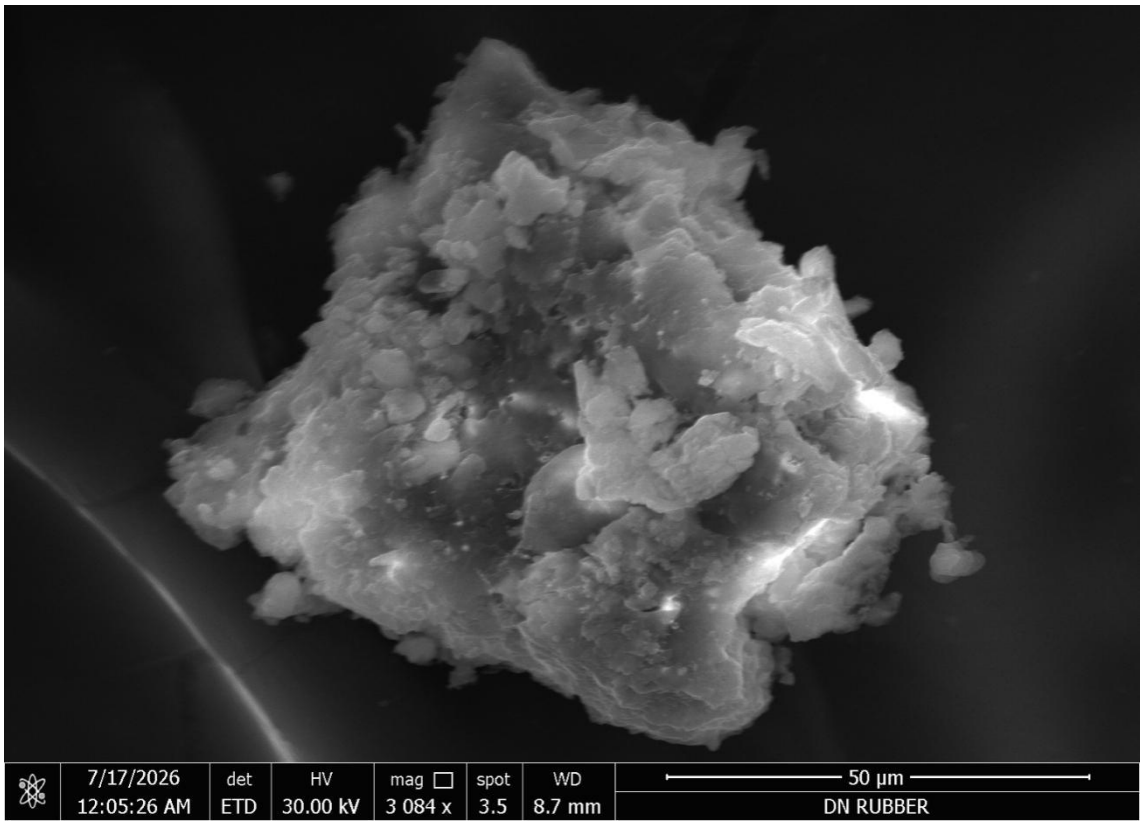
β Απομονωμένο υλικό μετά τη διαδικασία διαχωρισμού πυκνότητας

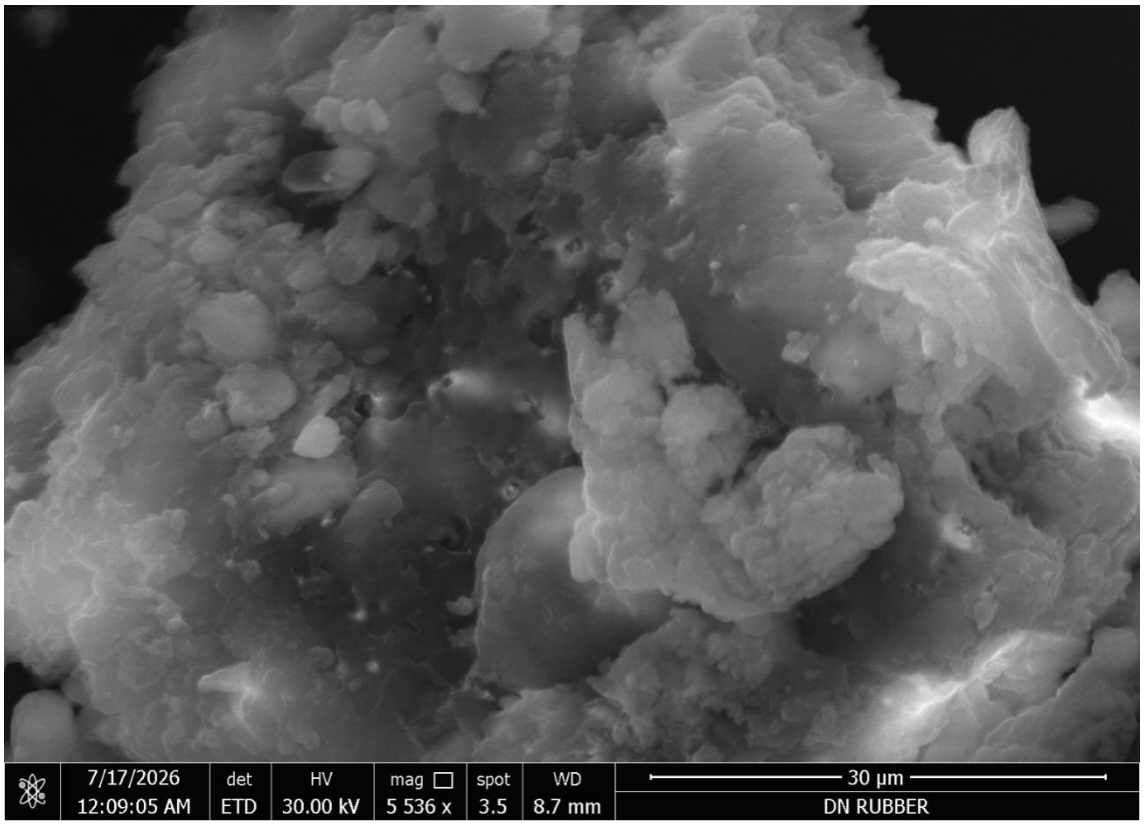
γ Εικόνα θραυσμάτων ύποπτα ως TWPs σε στερεοσκόπιο

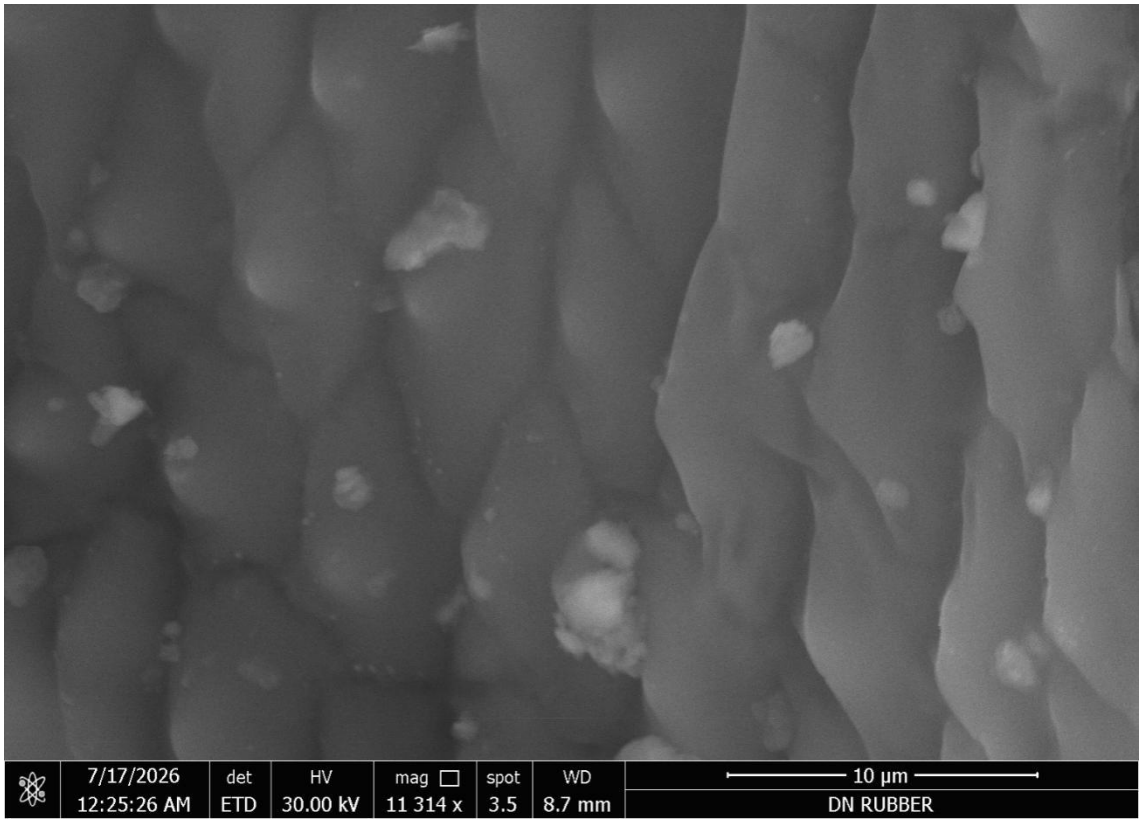
δ Απομονωμένα θραύσματα για την διεξαγωγή αναλυτικών τεχνικών

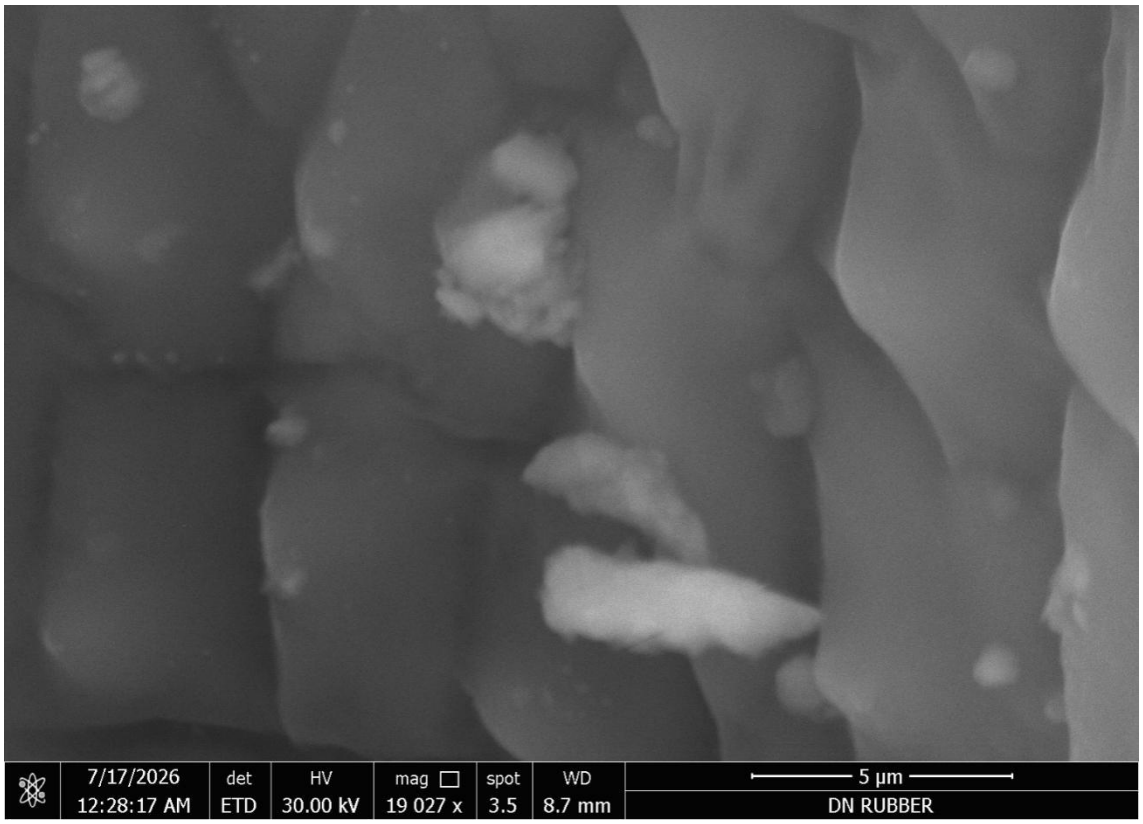
Γ.3.2 SEM – EDS

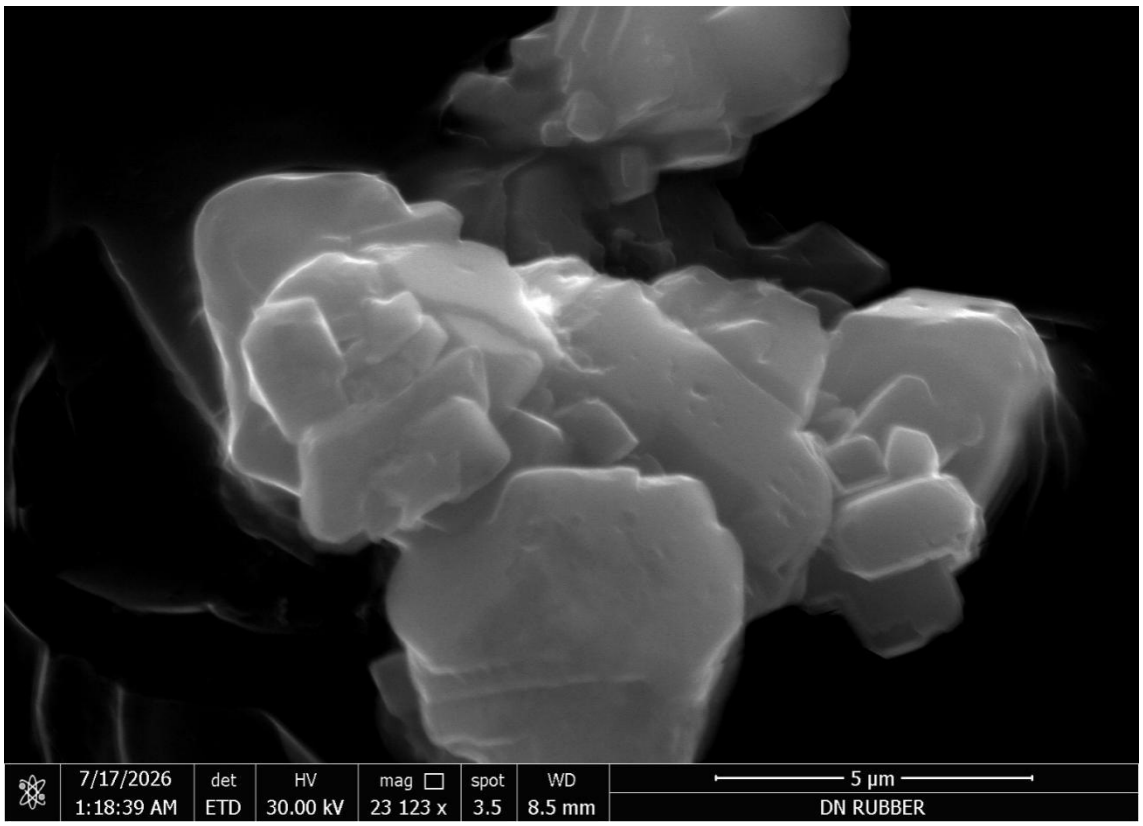
Γ.3.2.1 SEM

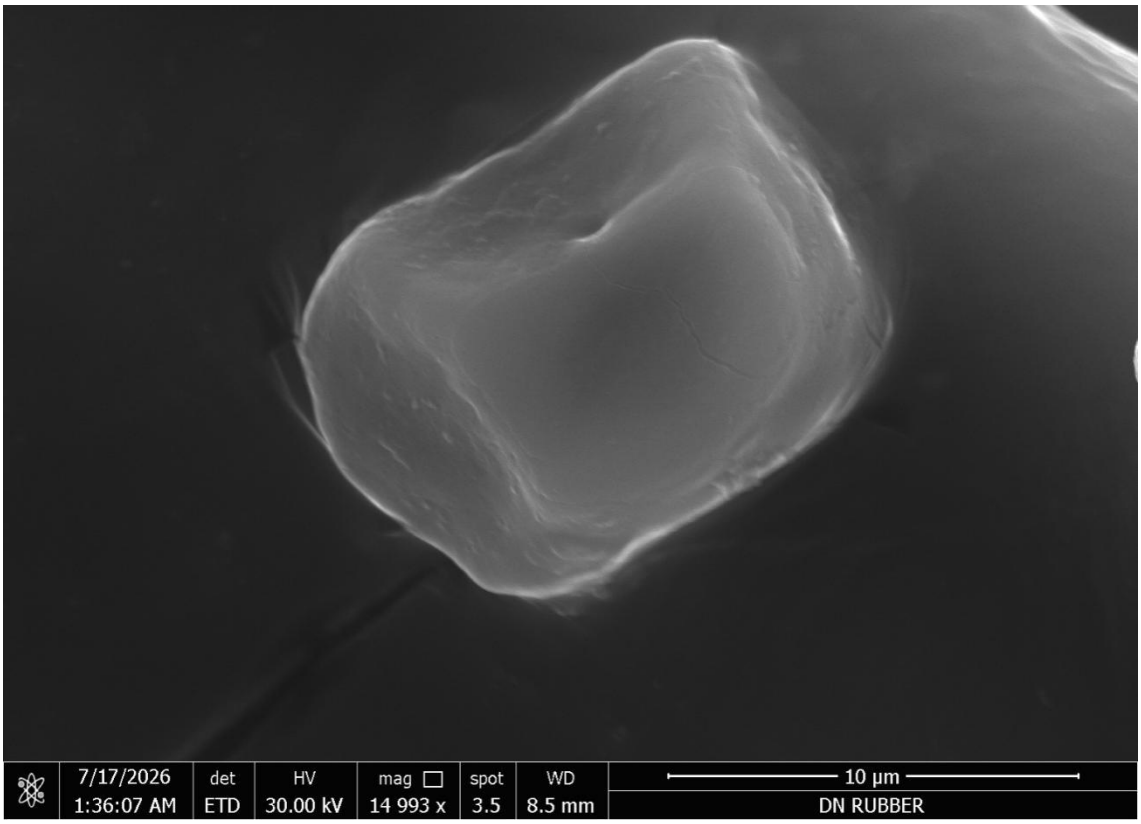





7/17/2026
12:25:26 AM
det
ETD
HV
30.00 kV
mag
11 314 x
spot
3.5
WD
8.7 mm
10 µm
DN RUBBER


7/17/2026
12:28:17 AM
det
ETD
HV
30.00 kV
mag
19 027 x
spot
3.5
WD
8.7 mm
5 µm
DN RUBBER


7/17/2026
1:18:39 AM
det
ETD
HV
30.00 kV
mag
23 123 x
spot
3.5
WD
8.5 mm
5 µm
DN RUBBER



Εικόνα 12 : Φωτογραφίες SEM ελαστικών που απομονώθηκαν από δείγμα οδοστρώματος.

Γ.3.2.2 EDS

Πίνακας 5 . Συγκεντρωτικά αποτελέσματα EDS ανα σημείο

Σημείο	C %	O %	S %	Zn %	Si %	Al %	Cl %	K %	Ca %	Na %	Fe %	Παρατηρήσεις
Spectrum 1	92.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Κυρίαρχη παρουσία πολυμερούς
Spectrum 2	-	61.31	0.67	-	6.81	2.03	-	-	-	-	-	Ένδειξη εκτεταμένης οξείδωσης
Spectrum 9	-	-	-	-	12.29	2.80	19.51	1.58	6.10	6.26	1.46	Υψηλή συγκέντρωση πυριτίου & χλωρίου
Spectrum 10	-	-	-	-	-	-	9.89	13.31	3.96	2.48	0.90	Έντονη παρουσία καλίου & χλωρίου
Spectrum 11	-	-	4.05	-	2.20	1.28	11.12	15.05	6.12	2.31	1.22	Πιθανή επιμόλυνση από άλατα (K, Cl)
Spectrum 12	40.98	40.98	-	-	-	-	15.41	11.40	14.26	3.43	5.42	Μικτό σωματίδιο, υψηλή οξείδωση & ρύποι
Spectrum 18	78.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ισχυρό σήμα άνθρακα, λίγες προσμίξεις
Spectrum 19	-	-	-	-	-	-	0.13	-	24.82	8.15	-	Υψηλό ασβέστιο και νάτριο
Spectrum 21	-	-	-	-	-	-	0.20	-	29.27	-	-	Κυρίαρχη παρουσία ασβεστίου
Spectrum 23	-	-	0.78	0.08	1.11	15.43	-	-	-	-	-	Παρουσία αλουμινίου & ίχνη ψευδαργύρου

Η εξέταση του δείγματος μέσω Ενεργειακά Διασπειρόμενης Ακτινογραφίας Φθορισμού (EDS) αποκαλύπτει τη σύνθετη χημική σύσταση των σωματιδίων φθοράς. Το κύριο στοιχείο σε σχεδόν όλα τα λαμβανόμενα φάσματα είναι ο άνθρακας, με τα ποσοστά βάρους να υπερβαίνουν το 87% σε ορισμένα σημεία καταγραφής, όπως στην περιοχή Spectrum 1 και στις γραμμικές αθροίσεις. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την κυρίαρχη παρουσία της ελαστομερούς μήτρας.

Παράλληλα, το σταθερά υψηλό ποσοστό οξυγόνου στις περισσότερες μετρήσεις υποδεικνύει εκτεταμένη επιφανειακή οξείδωση. Η διαπιστωμένη οξείδωση αποτελεί τυπικό χαρακτηριστικό της περιβαλλοντικής και μηχανικής γήρανσης των ελαστικών υλικών. Η παρουσία θείου και ψευδαργύρου στο μελετώμενο δείγμα αποτελεί ισχυρό αναλυτικό δείκτη της διαδικασίας βουλκανισμού. Ο ψευδάργυρος, ο

οποίος εντοπίζεται σε διάφορα σημεία ενδιαφέροντος όπως στο Spectrum 23, χρησιμοποιείται συνήθως με τη μορφή οξειδίου και λειτουργεί ως ενεργοποιητής του δικτύου. Αντίστοιχα, το θείο καταγράφεται σε ποσοστά βάρους που κυμαίνονται ενδεικτικά από 0.51% έως 4.05% στα διάφορα μικροσκοπικά πεδία (π.χ., Spectrum 2, Spectrum 11).

Η ταυτόχρονη ανίχνευση πυριτίου και αλουμινίου καταδεικνύει την ευρεία χρήση ανόργανων πληρωτικών στα ελαστικά[cite: 1]. Συγκεκριμένα, το πυρίτιο εμφανίζει ποσοστά βάρους έως και 12.29% στην περιοχή Spectrum 9. Το διοξείδιο του πυριτίου ενσωματώνεται στο ελαστικό μείγμα για τη βελτίωση της πρόσφυσης και τη μείωση της αντίστασης κύλισης. Ένα ιδιαίτερα κρίσιμο εύρημα της ανάλυσης είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, καλίου, νατρίου και ασβεστίου[cite: 1]. Στα φάσματα 10 έως 13, το χλώριο και το κάλιο καταγράφουν σημαντικές τιμές, ξεπερνώντας το 10% και το 15% αντίστοιχα. Η χωρική κατανομή των εν λόγω στοιχείων παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση, όπως παρατηρείται στα αντίστοιχα γραμμικά προφίλ (EDS Lines). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την εκτεταμένη ενσωμάτωση περιβαλλοντικών ρύπων στη δομή των TWPs. Είναι εξαιρετικά πιθανό τα στοιχεία αυτά να προέρχονται από επικαθίσεις αλάτων αποπαγοποίησης του οδοστρώματος.

Επιπλέον, ο εντοπισμός σιδήρου και μαγνησίου ενισχύει την υπόθεση της φυσικής πρόσμιξης με ανόργανα ορυκτά στοιχεία ή με σωματίδια προερχόμενα από τη φθορά των συστημάτων πέδησης. Οι γραμμικές σαρώσεις αναδεικνύουν την έντονη χωρική ετερογένεια των σωματιδίων. Παρατηρούνται απότομες τοπικές αυξήσεις στα σήματα του ασβεστίου και του πυριτίου. Οι περιοχές αυτές συσχετίζονται άμεσα με μικρομετρικά συσσωματώματα πληρωτικών υλικών, όπως το ανθρακικό ασβέστιο. Παράλληλα, η ανίχνευση ιχνοστοιχείων, όπως το ρόδιο, το τελλούριο και το βρώμιο (π.χ., στα φάσματα 3, 4 και 9), χρήζει στοχευμένης προσοχής. Η παρουσία τους δύναται να οφείλεται σε εξειδικευμένα συστήματα επιτάχυνσης ή σε φλογοεπιβραδυντικά, αν και δεν μπορεί να αποκλειστεί η επιμόλυνση από εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η συνδυαστική αξιολόγηση των οργανικών και ανόργανων συστατικών καθιστά σαφή τον μικτό χαρακτήρα των TWPs.

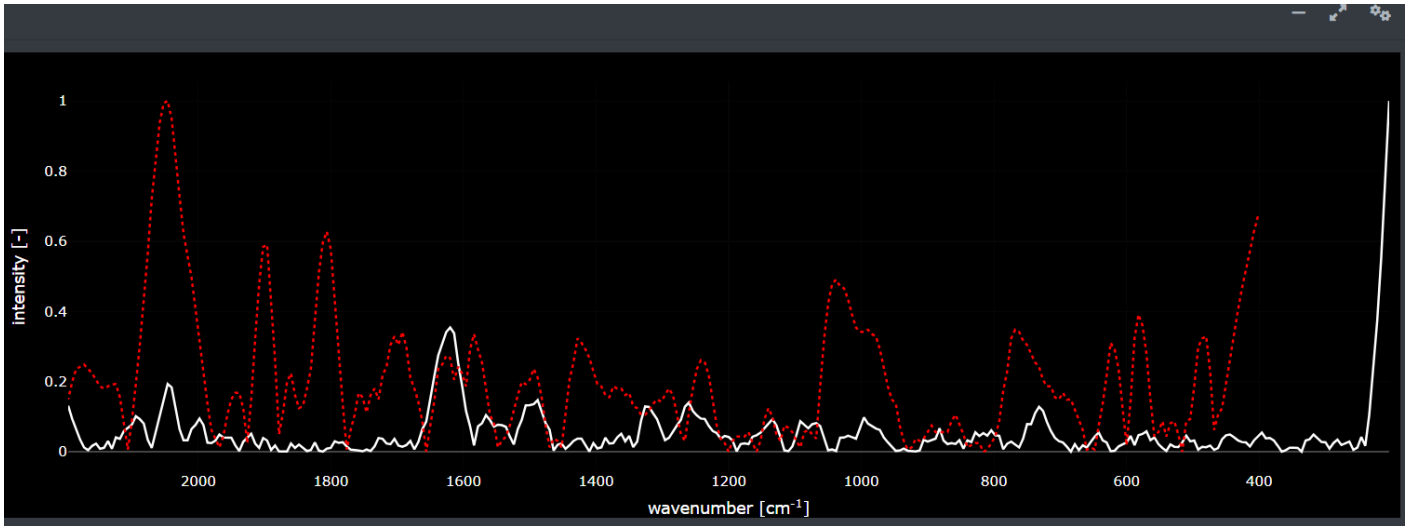
Γ.3.3 IR

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας IR στα σωματίδια που απομονώθηκαν δεν ήταν επιστημονικά χρήσιμα. Αυτό οφείλεται στην αδυναμία εκπομπής του δείγματος με αποτέλεσμα την δημιουργία ευθείας γραμμής ως φάσμα χωρίς ευδιάκριτες κορυφές. Η πιθανότερη εξήγηση οφείλεται στη μορφολογία και το χρώμα των σωματιδίων καθώς η μη εκπομπή ακτινοβολίας σημαίνει απορρόφηση αυτής από το δείγμα, κάτι λογικό για σωματίδια μαύρου χρώματος.

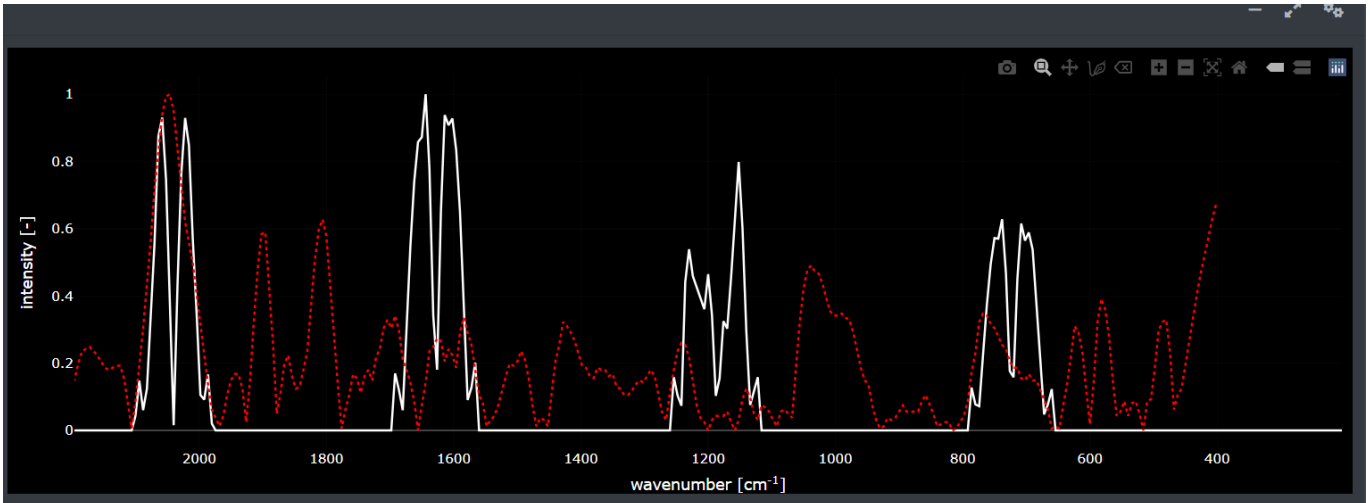
Γ.3.4 Φασματοσκοπία Raman

Γ.3.4.1 Ταυτοποίηση

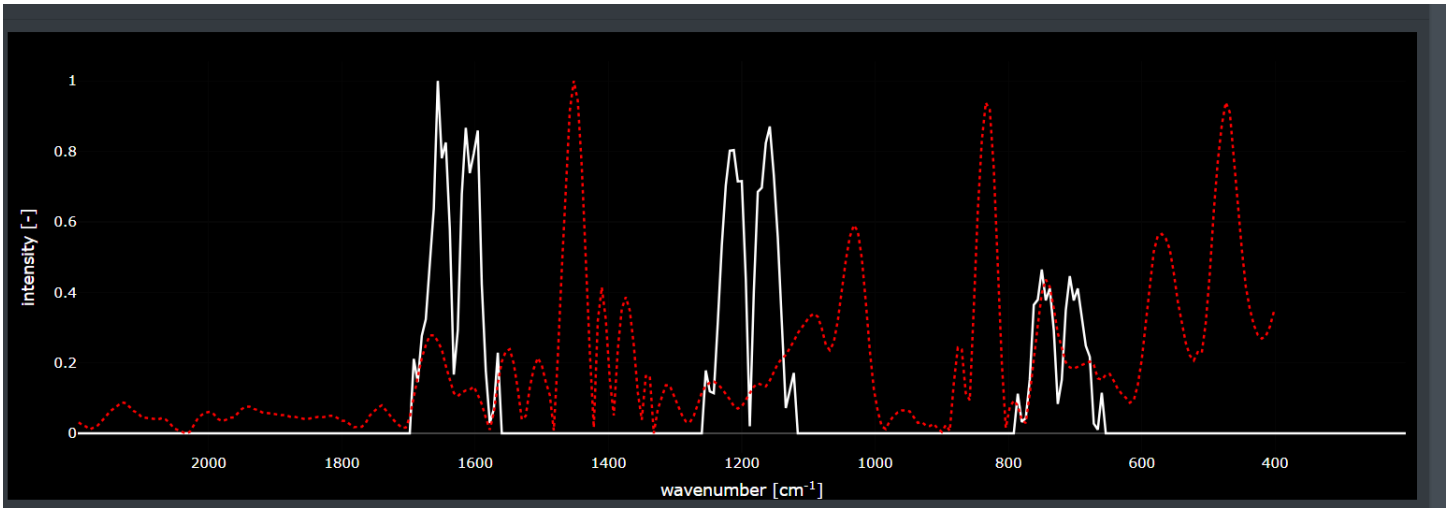
Από τα παρακάτω φάσματα φαίνεται η ταυτοποίηση των δειγμάτων στην πλειοψηφία τους ως γόμα (rubber) ή χρησιμοποιημένα ελαστικά. Κάτι που δείχνει την επιτυχία της μεθόδου στην ταυτοποίηση περιβαλλοντικών δειγμάτων.



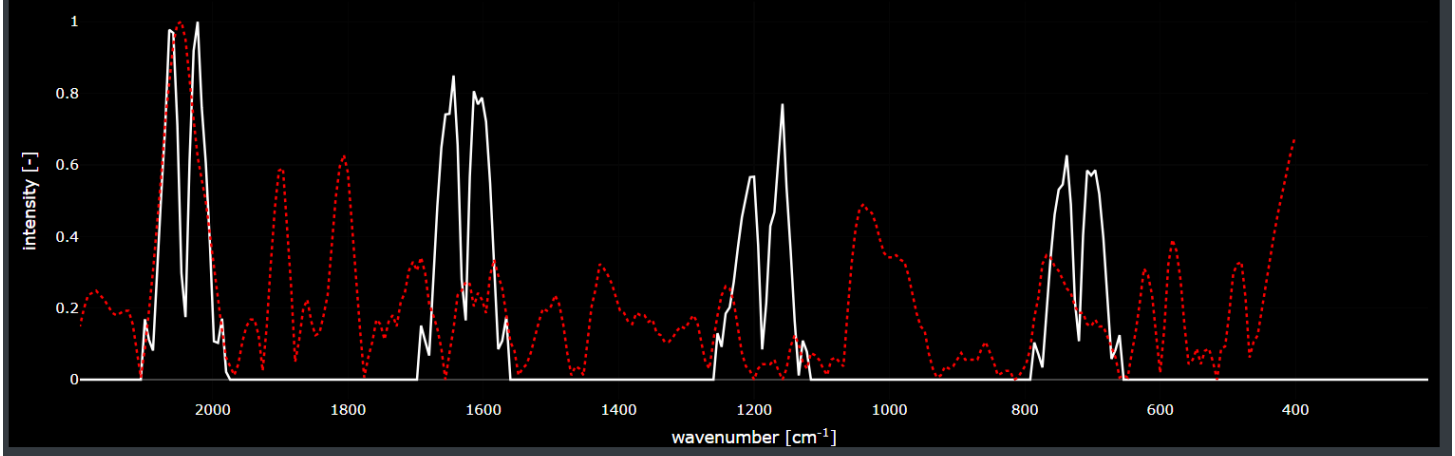
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	s
Raman_k1_1_final.csv	intensity	poly(esters/ethers/diglycidylethers/terephthalates)s	rubber	0.071	15.02096395690331	1	1	CC BY-NC	c



file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	s
Raman_k1_2_final.csv	intensity	poly(esters/ethers/diglycidylethers/terephthalates)s	rubber	0.23	16306.22622954354	1	1	CC BY-NC	c



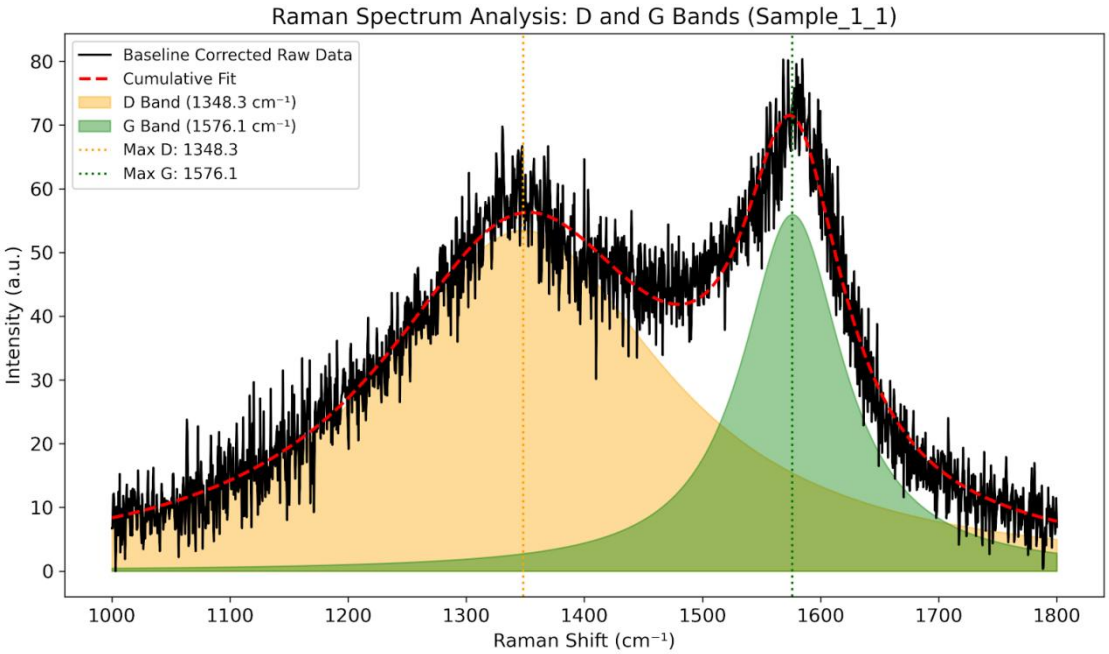
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	session_id
Raman_k2_1_final.csv	intensity	other plastic	crumb rubber from used tires	-0.043	26771.6404850117	1	1	CC BY-NC	c5b1541f73f6e90c7758f2f0513cc9fa/4c

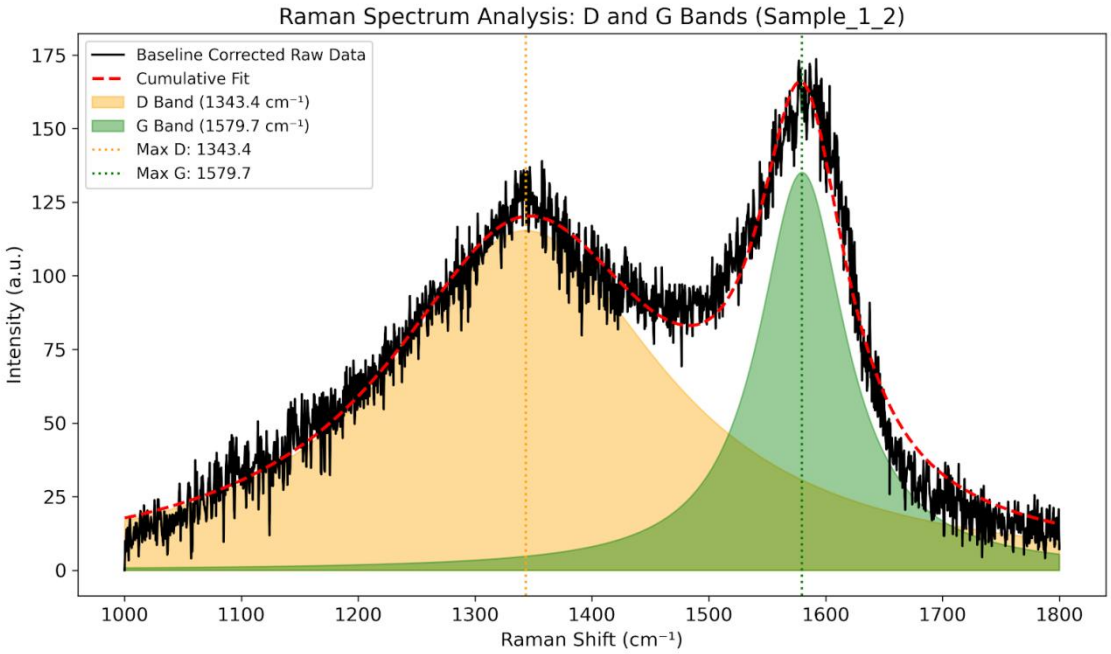


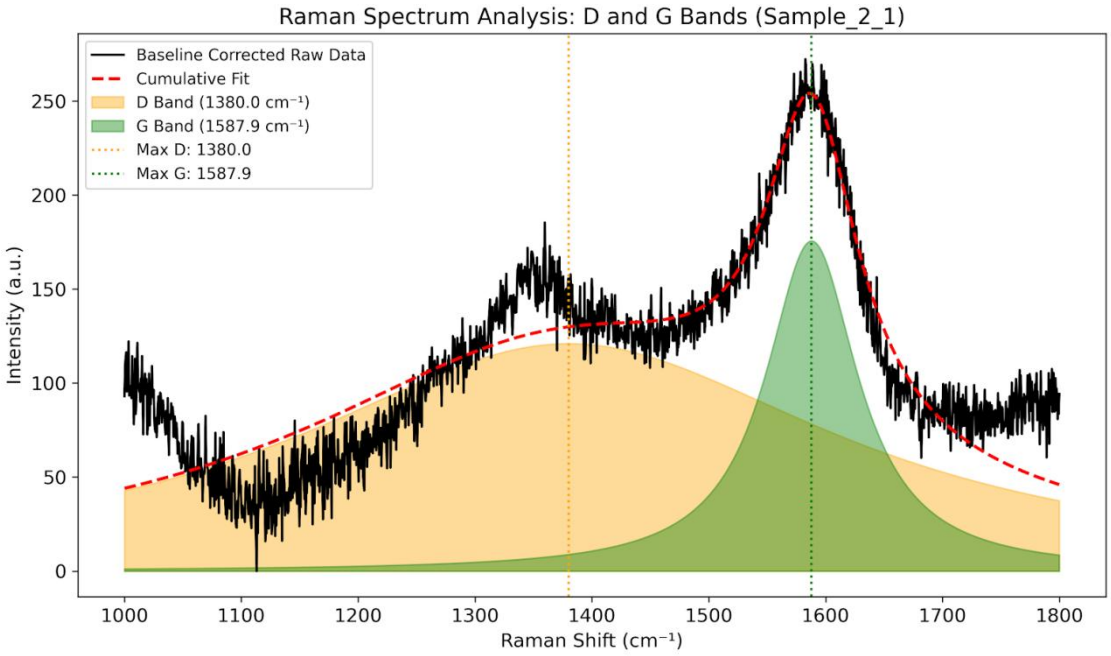
file_name	col_id	material_class	spectrum_identity	match_val	signal_to_noise	x	y	license	s
Raman_k2_2_final.csv	intensity	poly(esters/ethers/diglycidylethers/terephthalates)s	rubber	0.27	19352.80126418529	1	1	CC BY-NC	c

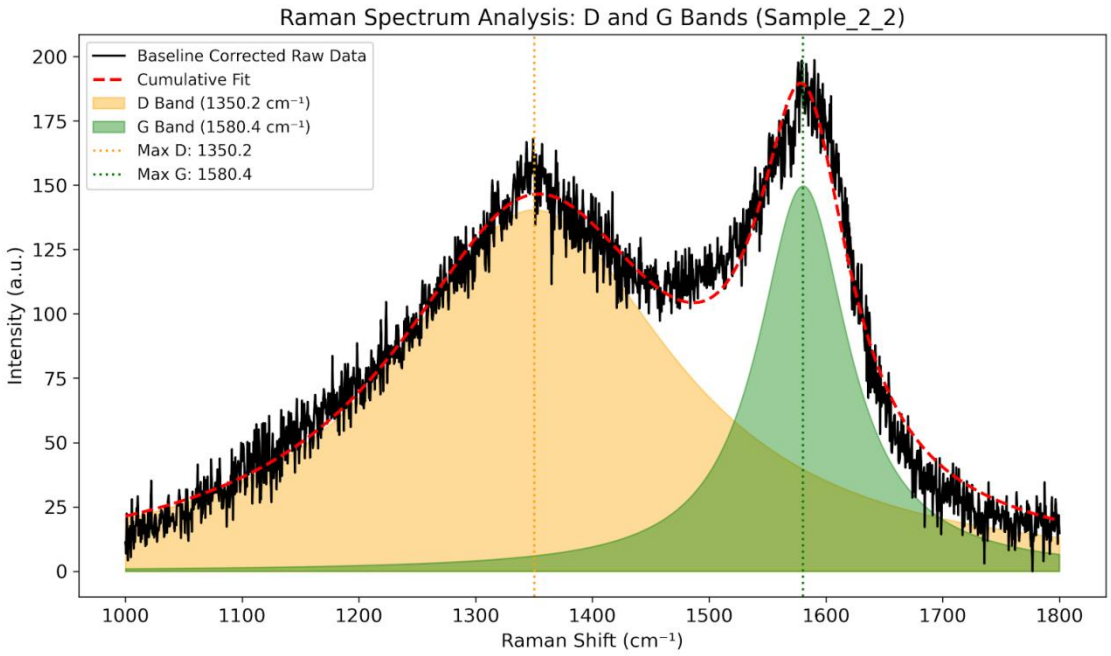
Φάσμα 5 Φάσματα Raman από δείγματα δρόμου με ταυτοποίηση

Γ.3.4.2 Δείκτες Φθοράς - Γήρανσης




Raman Spectrum Analysis: D and G Bands (Sample_1_2)
Baseline Corrected Raw Data
Cumulative Fit
D Band (1343.4 cm⁻¹)
G Band (1579.7 cm⁻¹)
Max D: 1343.4
Max G: 1579.7
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm⁻¹)


Raman Spectrum Analysis: D and G Bands (Sample_2_1)
Baseline Corrected Raw Data
Cumulative Fit
D Band (1380.0 cm⁻¹)
G Band (1587.9 cm⁻¹)
Max D: 1380.0
Max G: 1587.9
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm⁻¹)



Φάσμα 6 Φάσματα Raman με δείκτες γήρανσης από δείγμα οδοστρώματος

Πίνακας 6 Δείκτες γήρανσης περιβαλλοντικών δειγμάτων

Δείγμα	**Λόγος Υψών (ID /IG)**	**Λόγος Εμβαδών (AD /AG)**	**Κέντρο D / G (cm^{-1})**	**D-Band FWHM (cm^{-1})**
Sample 1_1	0.956	2.682	1348.3 / 1576.1	289.8
Sample 1_2	0.854	2.681	1343.4 / 1579.7	284.3
Sample 2_1	0.689	4.040	1380.0 / 1587.9	562.4
Sample 2_2	0.938	2.878	1350.2 / 1580.4	288.7

Η Φασματοσκοπία Raman αποτελεί θεμελιώδη τεχνική για τη μελέτη της δομικής ακεραιότητας των σωματιδίων φθοράς ελαστικών (TWPs). Η ανάλυση επικεντρώνεται στην εξέταση των δομικών χαρακτηριστικών του άνθρακα. Η κορυφή G, η οποία εντοπίζεται τυπικά γύρω στα 1580 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις εντός του επιπέδου των ατόμων άνθρακα που φέρουν υβριδισμό sp^2. Αποτελεί τον κύριο δείκτη της παρουσίας γραφιτικής δομής, προερχόμενης από την αιθάλη (carbon black) του ελαστικού. Η κορυφή D, γύρω στα 1350 cm^{-1}, οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος και στην παρουσία άμορφου άνθρακα. Η διαδικασία γήρανσης των TWPs προκαλεί ρήξη των χημικών δεσμών. Η θερμική καταπόνηση, η μηχανική τριβή και η οξείδωση εισάγουν νέα ελαττώματα στη δομή. Κατά συνέπεια, η μελέτη των χαρακτηριστικών αυτών των δύο κορυφών παρέχει άμεση και ποσοτική εκτίμηση του βαθμού περιβαλλοντικής ή μηχανικής γήρανσης.

Ο λόγος των εντάσεων, γνωστός ως ID/IG, και ο αντίστοιχος λόγος των εμβαδών, AD/AG, χρησιμοποιούνται ως βασικοί δείκτες για την ποσοτικοποίηση των δομικών ατελειών. Ο λόγος των εμβαδών θεωρείται συχνά αρτιότερος δείκτης για δείγματα με αυξημένη αμορφία. Αυτό συμβαίνει διότι συνυπολογίζει την πιθανή διεύρυνση των κορυφών, προσφέροντας πιο ακριβή εικόνα. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα, το Δείγμα 1_1 εμφανίζει υψηλότερο λόγο ID/IG (0.956) έναντι του Δείγματος 1_2 (0.854). Η διαφορά αυτή υποδηλώνει μια ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση εντοπισμένων επιφανειακών ατελειών στο πρώτο δείγμα. Εντούτοις, ο λόγος AD/AG παραμένει πρακτικά αμετάβλητος και στα δύο δείγματα, λαμβάνοντας τιμές 2.682 και 2.681 αντίστοιχα. Η απόλυτη αυτή ταύτιση στο εμβαδόν φανερώνει πως, παρά τις μικρές τοπικές διακυμάνσεις στα επιφανειακά ελαττώματα, το συνολικό ποσοστό άμορφου άνθρακα παραμένει όμοιο.

Εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον, ως προς το βαθμό γήρανσης, παρουσιάζει το Δείγμα 2_1. Ο λόγος ID/IG στο συγκεκριμένο δείγμα καταγράφει τη χαμηλότερη τιμή του συνόλου, ίση με 0.689 . Μια πρόχειρη αξιολόγηση ενδεχομένως να οδηγούσε στο λανθασμένο συμπέρασμα περί μικρότερης γήρανσης. Αντιθέτως, η τιμή του λόγου AD/AG ανέρχεται στο 4.040, αποτελώντας με διαφορά την υψηλότερη καταγεγραμμένη τιμή. Η φαινομενική αυτή αναντιστοιχία ερμηνεύεται πλήρως μέσω της παραμέτρου του Εύρους στο Μισό του Μεγίστου (FWHM).

Η κορυφή D του Δείγματος 2_1 εμφανίζει ακραία διεύρυνση, με το FWHM να εκτοξεύεται στα 562.4 cm^{-1}. Η εκτεταμένη αυτή διεύρυνση αντικατοπτρίζει μια δομή εξόχως ανομοιογενή και έντονα άμορφη. Το υλικό έχει πιθανότατα υποστεί βαρύτατη οξειδωτική γήρανση ή ακραία μηχανική καταπόνηση. Η απουσία μιας οξείας και διακριτής κορυφής μειώνει το μέγιστο ύψος (ένταση), ενώ ταυτόχρονα αυξάνει δραματικά το συνολικό ολοκλήρωμα της περιοχής (εμβαδόν).

Συμπληρωματικά, παρατηρείται αξιοσημείωτη μετατόπιση στα κέντρα των κορυφών του Δείγματος 2_1. Το κέντρο της κορυφής D εντοπίζεται στα 1380.0 cm^{-1}, ενώ της G στα 1587.9 cm^{-1}. Η συγκεκριμένη μετατόπιση προς υψηλότερους κυματαριθμούς συνδέεται άρρηκτα με φαινόμενα δομικής αλλοίωσης. Αποδίδεται συνήθως στην ανάπτυξη εσωτερικών συμπιεστικών τάσεων στο υλικό. Παράλληλα, η εκτεταμένη οξείδωση και η επακόλουθη ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στο πλέγμα του άνθρακα προκαλούν ανάλογες φασματικές μετατοπίσεις. Αντιπαραβάλλοντας τα παραπάνω με το Δείγμα 2_2, παρατηρούμε μια επιστροφή σε πιο τυπικές τιμές. Οι δείκτες του Δείγματος 2_2 (ID/IG = 0.938, AD/AG = 2.878, FWHM = 288.7) προσεγγίζουν στενά τα επίπεδα αναφοράς της πρώτης ομάδας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη σημαντικής ετερογένειας, ακόμα και μεταξύ σωματιδίων της ίδιας προέλευσης.

Η συνδυαστική μελέτη των φασματοσκοπικών δεικτών αναδεικνύει την πολυπλοκότητα των μηχανισμών γήρανσης των TWPs. Η αποκλειστική βασιμότητα στο λόγο των υψών αποδεικνύεται ελλιπής προσέγγιση. Η ενσωμάτωση του εμβαδού των κορυφών και της διεύρυνσης FWHM καθίσταται απολύτως αναγκαία για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Η μελέτη της περίπτωσης του Δείγματος 2_1 πιστοποιεί έμπρακτα πως η προχωρημένη γήρανση μεταβάλλει ριζικά τη φασματική υπογραφή. Η αρχική δομή του άνθρακα καταρρέει, οδηγώντας σε έναν άκρως άμορφο και ανομοιογενή σχηματισμό. Μια τέτοια ριζική δομική αλλοίωση δεν αποτελεί απλώς μορφολογικό χαρακτηριστικό. Αναμένεται να τροποποιήσει καθοριστικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του σωματιδίου στο περιβάλλον. Ειδικότερα, η αύξηση της αμορφίας σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή του ειδικού εμβαδού επιφανείας, γεγονός που ενδέχεται να αυξήσει την ικανότητα του σωματιδίου να προσροφά τοξικούς περιβαλλοντικούς ρύπους.

Γ.4 Σύγκριση Γήρανσης Περιβαλλοντικών με ανακυκλωμένα δείγματα

Συγκριτική Ανάλυση και Κατάταξη Γήρανσης Σωματιδίων (TWPs)

Η συγκριτική αξιολόγηση των οκτώ φασμάτων αναδεικνύει σημαντικές διαφοροποιήσεις στη δομική ακεραιότητα των σωματιδίων. Οι υπολογισμένοι δείκτες προσφέρουν μια σαφή εικόνα της προοδευτικής φθοράς. Ο λόγος υψών (ID/IG) και ο λόγος εμβαδών (AD/AG) των ζωνών D και G ποσοτικοποιούν την αναλογία της άμορφης προς την κρυσταλλική φάση του άνθρακα. Παράλληλα, το εύρος ημίσειας μέγιστης τιμής (FWHM) της ζώνης D αποτελεί κρίσιμο μέτρο της δομικής αταξίας. Μεγαλύτερη διεύρυνση μεταφράζεται σε εντονότερη καταπόνηση του πλέγματος και εκτενέστερη υποβάθμιση.

Συγκεντρωτικά Δεδομένα Φασμάτων

Πίνακας 2 Σύγκριση Γήρανσης προτύπων και περιβαλλοντικών δειγμάτων

Σειρά	**Δείγμα**	**Λόγος Υψών (ID/IG)**	**Λόγος Εμβαδών (AD/AG)**	**FWHM Ζώνης D (cm^{-1})**
DM 1	DM 1_1	0.706	2.414	289.7
DM 1	DM 1_2	0.723	2.485	290.1
DM 2	DM 2_1	0.830	3.366	332.0
DM 2	DM 2_2	0.711	2.773	333.2
k2	k2_2	1.630	3.260	600.0
k2	k2_1	1.704	3.408	600.0
k1	k1_2	1.754	3.508	600.0
k1	k1_1	0.822	10.627	600.0

Κατάταξη Φθοράς

Τα δείγματα της σειράς DM 1 παρουσιάζουν τη μικρότερη οξειδωτική και μηχανική φθορά. Διαθέτουν τους χαμηλότερους λόγους υψών, οι οποίοι κυμαίνονται περίπου στο 0.7. Ο λόγος εμβαδών διατηρείται επίσης σε χαμηλά επίπεδα, κοντά στο 2.4. Η διεύρυνση της ζώνης D καταγράφεται στα 290 cm^{-1}. Η συνολική αυτή εικόνα υποδηλώνει μια σχετικά ανέπαφη γραφιτική δομή στο εσωτερικό των συγκεκριμένων σωματιδίων.

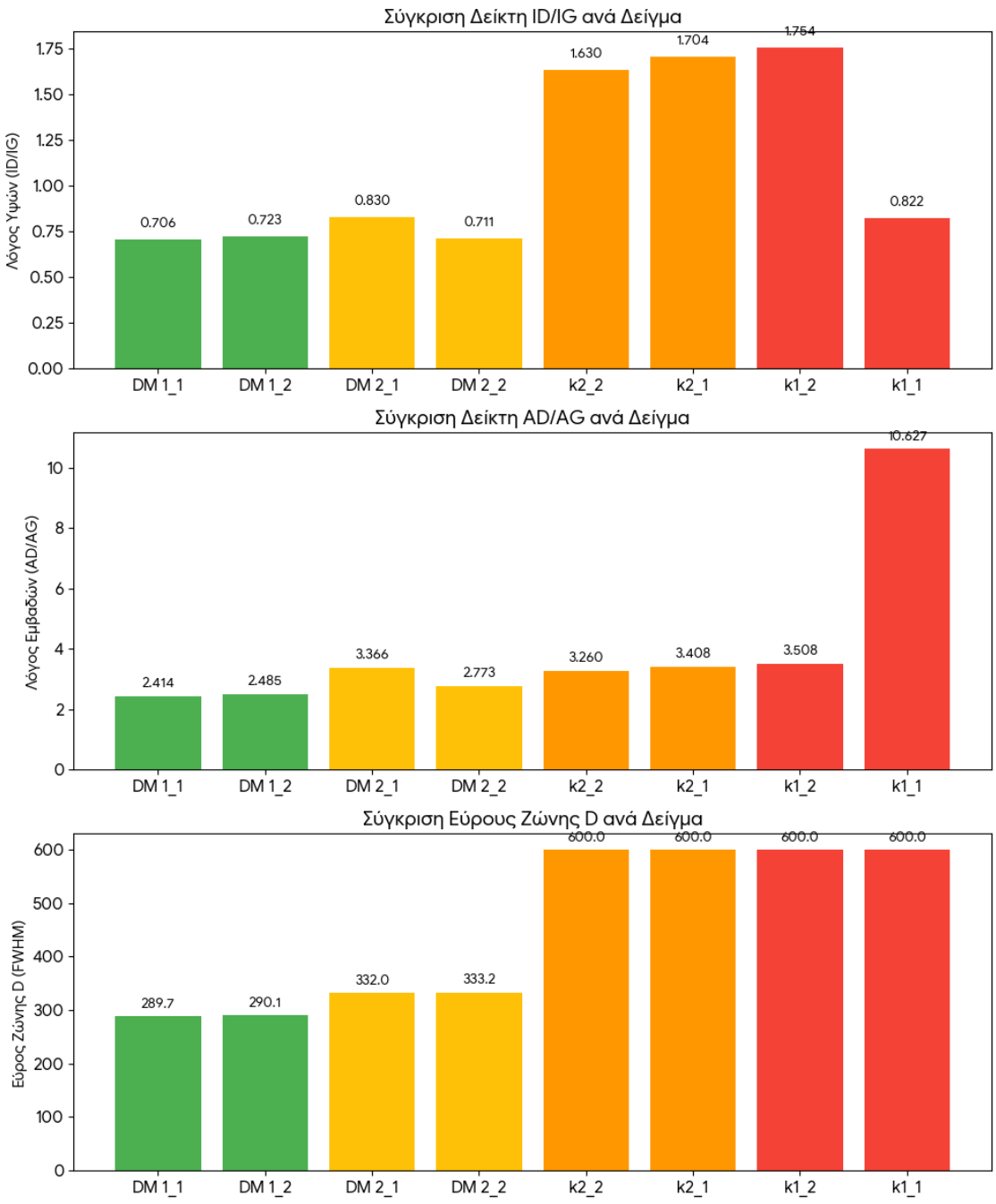
Ακολουθεί η σειρά DM 2, η οποία εμφανίζει τα πρώτα σαφή σημάδια γήρανσης. Ο λόγος εμβαδών αυξάνεται αισθητά και υπερβαίνει το 3.3 στο πρώτο δείγμα. Το εύρος της ζώνης D διευρύνεται περαιτέρω στα 332 cm^{-1}. Αυτή η μεταβολή μαρτυρά την έναρξη δομικών αλλοιώσεων, πιθανότατα λόγω θερμικής ή μηχανικής καταπόνησης του ελαστικού κατά την επαφή με το οδόστρωμα.

Η μετάβαση στα νέα δείγματα της σειράς k αποκαλύπτει μια ραγδαία δομική υποβάθμιση. Τα δείγματα k2 χαρακτηρίζονται από υπερδιπλάσιο λόγο υψών (άνω του 1.6) σε σύγκριση με τις σειρές DM. Η τιμή του FWHM μεγιστοποιείται και προσεγγίζει τα 600 cm^{-1}. Αυτό το φασματικό προφίλ περιγράφει έναν άνθρακα σχεδόν πλήρως άμορφο. Η εκτεταμένη διεύρυνση αντικατοπτρίζει τη δραστική μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και την εξάλειψη των κανονικών δομών sp2.

Τέλος, τα δείγματα της σειράς k1 κατατάσσονται ως τα πλέον γερασμένα της παρούσας μελέτης. Η ακραία διεύρυνση της ζώνης D συνοδεύεται από τους υψηλότερους λόγους εμβαδών. Το δείγμα k1_1 αποτελεί την πιο προχωρημένη περίπτωση αταξίας του δικτύου. Τα ευρήματα αυτά αποδεικνύουν την πλήρη διάρρηξη του κρυσταλλικού πλέγματος και την απόλυτη επικράτηση δομικών ατελειών.

Η τελική κατάταξη γήρανσης διαμορφώνεται με σαφήνεια, ξεκινώντας από το λιγότερο προς το περισσότερο καταπονημένο σωματίδιο. Στην πρώτη θέση τοποθετείται η σειρά DM 1, εμφανίζοντας τη μικρότερη φθορά. Δεύτερη ακολουθεί η σειρά DM 2 με ενδείξεις αρχικής γήρανσης. Στην τρίτη θέση βρίσκεται η σειρά k2 με προχωρημένη δομική υποβάθμιση. Στην τελευταία θέση κατατάσσεται η σειρά k1, αντιπροσωπεύοντας τη μέγιστη καταστροφή του υλικού. Η καταγεγραμμένη

ετερογένεια επιβεβαιώνει την εξαιρετικά δυναμική φύση της περιβαλλοντικής υποβάθμισης των ελαστικών.



Εικόνα 13 Διαγράμματα σύγκρισης προτύπων δειγμάτων DM & περιβαλλοντικών k

Γ.5 Φθορισμός

Γ.5.1 Μέθοδος και Προκλήσεις

Για τον φθορισμό χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα σκόνης ανακυκλωμένου ελαστικού χρωματισμένα με NR 100 μg/mL (Η τόσο πυκνή χρωστική είχε ως στόχο την εξασφάλιση βαφής στα σωματίδια καθώς λόγω του μαύρου χρώματος η προσρόφηση της είναι εκ της αρχής δύσκολη και η παρατήρηση της με γυμνό μάτι αδύνατη). Η διαδικασία είχε ως στόχο την δημιουργία ενός πρωτοκόλλου ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης σωματιδίων σε συνέχεια έρευνας στο εργαστήριο με το ίδιο πρωτόκολλο για μικροπλαστικά, καθώς η σχετική βιβλιογραφία είναι σε νεανικό στάδιο.

Οι προκλήσεις ων TWPs έναντι των υπολοίπων πλαστικών ρύπων φανήκαν από την αρχή. Τα σωματίδια δεν ήταν ικανά να σχηματίσουν αιώρημα καθώς η μικρή τους πυκνότητα σε σχέση με την υδρόφοβη φύση τους τα έκαναν να επιπλέουν ή να καθιζάνουν ανάλογα με την αναλογία διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με διαλύματα νερού, ακετόνης και μεθανόλης σε αρκετές διαφορετικές αναλογίες για την δημιουργία σταθερού αιωρήματος.

Πιο υποσχόμενη φάνηκε η χρήση γλυκερίνης νερού σε αναλογία 3:1 καθώς το ιξώδες της γλυκερίνης δημιουργούσε πιο σταθερό αιώρημα. Ωστόσο και οι δοκιμασίες μέτρησης του φθορισμού δεν έδωσαν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα καθώς τα σωματίδια απορροφούσαν την ακτινοβολία διέγερσης και εκπομπής παράγοντας μη αξιοποιήσιμο σήμα.

Γ.5.2 Μέτρηση Αποχρωματισμού

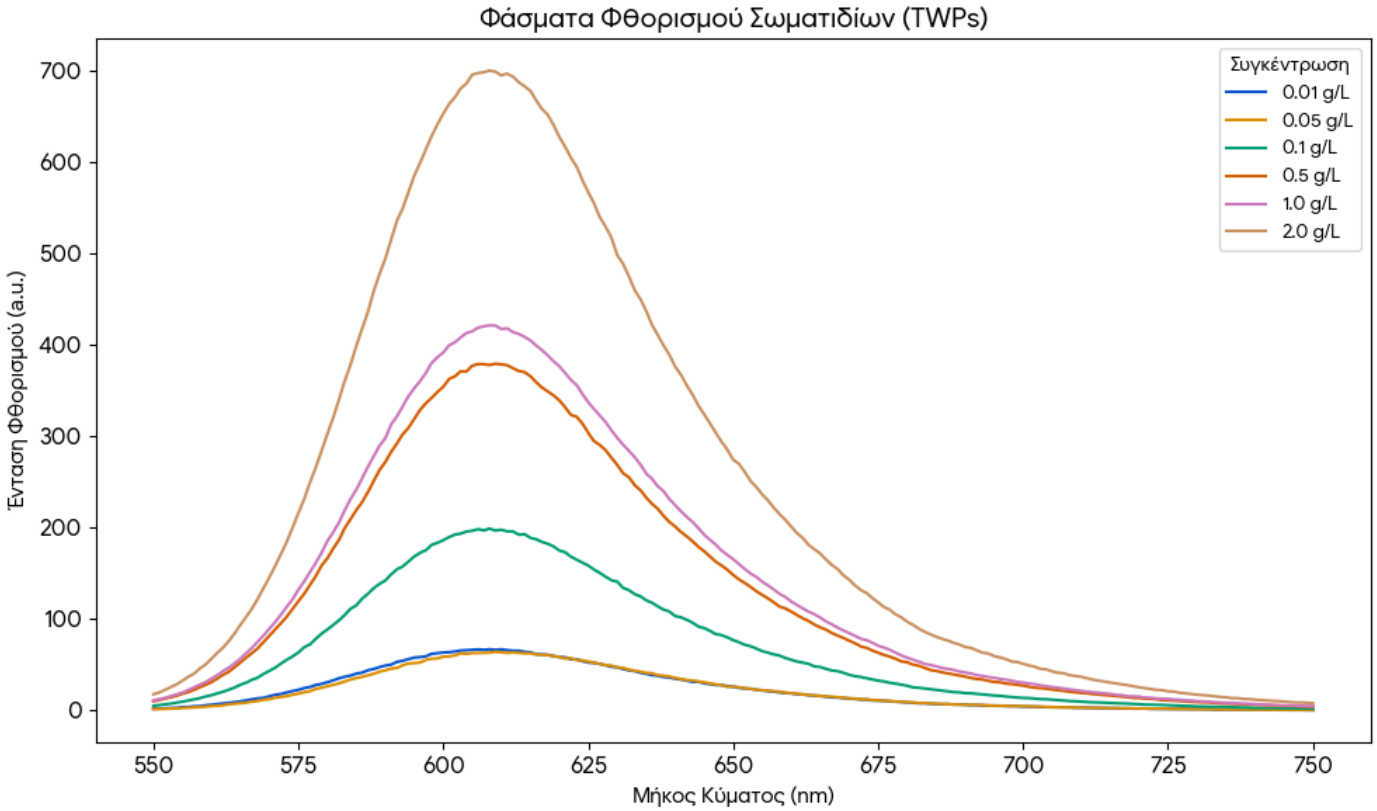
Για την παραγωγή αξιοποιήσιμων αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε μια έμμεση μέθοδο ποσοτικής ταυτοποίησης σωματιδίων σε διάφορες συγκεντρώσεις. Διαλύματα χρωστικής NR με διαφορετικές συγκεντρώσεις TWPs δημιουργήθηκαν και επωάστηκαν για την χρώση των σωματιδίων. Μετά ακολούθησε ξήρανση των σωματιδίων και επώαση τους σε ίδιο όγκο ακετόνης για την εκρόφηση της χρωστικής που είχαν απορροφήσει. Τέλος η φθορισμομετρία των διαλυμάτων εκρόφησης παρείχε ασφαλή αναλογικά αποτελέσματα για συγκεντρώσεις TWPs από 0,01 g/L .

Διαλύματα

Πίνακας 3 Χρόνοι επώασης δημιουργίας διαλυμάτων αποχρωματισμού μετά από χρώση με NR

Συγκέντρωση (g/L)	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2
Μάζα Σωματιδίων (g)	0,0020	0,0020	0,0020	0,0100	0,020	0,0400
Όγκος NR (100 μg/mL) (mL)	200	50	20	20	20	20
Χρόνος επώασης (min)	60	60	60	60	60	60
Χρόνος εκρόφησης (min)	30	30	30	30	30	30

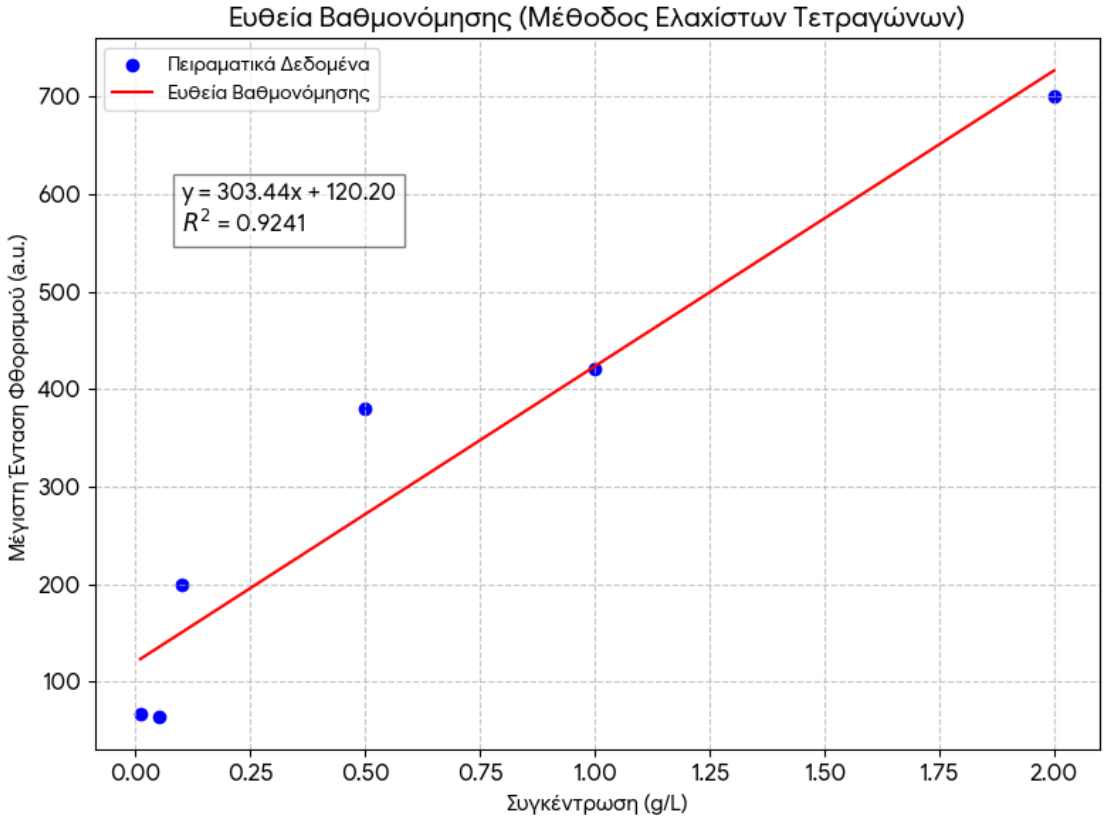
Παρακάτω επισυνάπτονται τα σχετικά γραφήματα



Φάσμα 7 Φάσμα απορρόφησης φθορισμού

Πίνακας 4 Απορρόφηση δειγμάτων ανάλογα με τη συγκέντρωση τους

Συγκέντρωση (g/L)	Μήκος Κύματος (nm)	Μέγιστη Ένταση (a.u.)
2	607.94	700.829
1	607.94	421.615
0.5	608.97	379.563
0.1	607.94	199.086
0.05	608.97	63.952
0.01	607.94	66.747



Φάσμα 8 Καμπύλη Βαθμονόμησης συγκέντρωσης – απορρόφησης φθορισμού

Φαίνεται ότι οι μετρήσεις οδηγούν σε μία σχετικά καλή γραμμικότητα με την παρατήρηση όμως ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις 0,01-0,05 η μέθοδος δείχνει να είναι στα όρια της ευαισθησίας της καθώς τα αποτελέσματα παρουσιάζουν σχεδόν ταύτιση.

Δ. Συζήτηση

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν απ την παρούσα έρευνα είναι τα ακόλουθα:

- Τα Σωματίδια Φθοράς Ελαστικού είναι αναμφίβολα ένας ρύπος που βρίσκεται διάχυτος στο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες.
- Η εύρεση και η ανάλυση τους ενέχουν προκλήσεις που απαιτούν συστηματική κι επίμονη έρευνα για την πρόοδο τους.
- Η απομόνωση τους είναι διαδικασία που δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό (μία ροφητική συσκευή) ή ένα σκουπάκι χειρός είναι αρκετά για την απομόνωση επαρκής για έρευνα ποσότητας.
- Η απομόνωση τους με τη χρήση διαλυμάτων άλατος υψηλής πυκνότητας είναι γενικά μία διαδικασία που αποδίδει.
- Στην διαδικασία πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι το άλας που θα χρησιμοποιεί δεν παίζει τον σημαντικό ρόλο που παίζει σε άλλα μικροπλαστικά.
- Στην διαδικασία πρέπει να ληφθεί υπόψιν η υδρόφοβη φύση των σωματιδίων κάτι που δείχνει ότι η απομονωμένη ποσότητα δεν είναι αυτή που υπάρχει στο δείγμα αλλά ένα ποσοστό αυτής άνω του 80% ανά περίπτωση.
- Η οξείδωση δεν δείχνει να επηρεάζει τα σωματίδια καθώς αυτά δεν έχουν χρώμα η επικάλυψη που θα φθαρεί και το σχήμα τους είναι στην πλειονότητα του ακανόνιστο με αυλακώσεις κλπ από τη φύση του.
- Τα μεγέθη τους ποικίλουν από σωματίδια εκατοστών έως και σωματίδια που παρασύρονται από αέρια ρεύματα κλίμακας κλασμάτων του χιλιοστού.
- Τα κλασικά οπτικά μέσα. Στερεοσκόπια κλπ δίνουν μία επαρκή σιγουριά στον διαχωρισμό τους από άλλα μαύρα σωματίδια.
- Ο συνδυασμός οπτικών μέσων με χρήση μοντέλων μηχανικής μάθησης και τεχνίτης νοημοσύνης θα μπορέσουν να δώσουν ένα μηχανισμό εξαιρετικού πρώτου διαχωρισμού.
- Η ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπία παρέχεται ως ικανότατη τεχνική παρατήρησης των TWPs σε περιβαλλοντικές μήτρες. Η χαρακτηριστική τους εμφάνιση (τύπου γαλαξία) κάνει την παρατήρηση τους εύκολη.

- Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) αποτελεί μία αρτιότατη τεχνική παρατήρησης. Η ικανότητα διάκρισης του πορώδους σχήματος τους μας δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία τους κι επομένως την ικανότητα τους να λειτουργήσουν ως φορείς ρύπων βαρέων μετάλλων κλπ.
- Η τεχνική EDS φάνηκε η πλέον κατάλληλη για την αποτύπωση του πλήρους χημικού τους προφίλ. Η ικανότητα διάκρισης των ανόργανων συστατικών πίσω από την επικρατούσα αιθάλη είναι σημαντική για τον χαρακτηρισμό τους.
- Η φασματοσκοπία Raman απέδωσε αρκετά καλά στον χαρακτηρισμό των σωματιδίων έτσι ώστε σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες τεχνικές να δίνει ένα σίγουρο αποτέλεσμα.
- Οι δείκτες γήρανσης και φθοράς μέσω των φασμάτων Raman ανοίγουν ένα νέο πεδίο έρευνας ικανό να δώσει και τη χρονική διάσταση στην παρουσία αυτών των ρύπων. Ανοίγει ένα εντελώς νέο ερευνητικό πεδίο με την ικανότητα γεωγραφικής σήμανσης των περιοχών ανάλογα με την έκθεση τους κα την συσσώρευση τους.
- Η μέθοδος φθορισμού αποκάλυψε τις δυσκολίες της φύσης των σωματιδίων. Ωστόσο η έμμεση ποσοτικοποίηση τους φαίνεται να είναι αρκετά υποσχόμενη.
- Το πρώιμο στάδιο της έρευνας σχετικά με τον φθορισμό είναι σημαντικό να αναπτυχθεί καθώς έμμεσες μέθοδοι παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα ξεπερνώντας τα εμπόδια (χρώμα, πυκνότητα κλπ).

Ε. Βιβλιογραφία

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. *Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G. A. J., & Ragas, A. M. J. (2017). Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(10), 1265.*
2. *Kreider, M. L., Panko, J. M., McAtee, B. L., Sweet, L. I., & Finley, B. L. (2010). Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. Science of The Total Environment, 408(3), 652-659.*
3. *Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., & Reemtsma, T. (2018). Tire wear particles in the aquatic environment-a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. Water Research, 139, 83-100.*
4. *Tian, Z., Zhao, H., Peter, K. T., Gonzalez, M., Wetzel, J., Wu, C., ... & Kolodziej, E. P. (2021). A ubiquitous tire rubber–derived chemical induces acute mortality in coho salmon. Science, 371(6525), 185-189.*
5. *Halle, L. L., Palmqvist, A., Kampmann, K., & Khan, F. R. (2020). Ecotoxicology of microplastics in the terrestrial environment: Overview and implications for agricultural soils. Environmental Pollution, 258, 113642.*
6. *Baensch-Baltruschat, B., Kocher, B., Rentmeister, F., & Braun, U. (2020). Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment. Science of The Total Environment, 733, 137823.*
7. *Panko, J. M., Hitchcock, K. M., Fuller, G. W., & Green, D. (2019). Evaluation of tire wear contribution to PM2.5 in urban environments. Atmosphere, 10(2), 99.*
8. *Boto-Carvalho, A., Carballeira, L., & Mosquera, M. (2021). Solvatochromism of Nile Red in non-polar to polar solvents: A theoretical and experimental study. Journal of Molecular Liquids, 334, 116086. (Για τον σολβατοχρωμισμό και τις αλλαγές διπολικής ροπής του Nile Red)*
9. *Janoš, P., Bílková, M., & Kormunda, M. (2022). Interactions of fluorescent dyes with microplastics: A comprehensive approach. Analytical Chemistry, 94(12), 4983-4991. (Για τη θερμοδυναμική της κατανομής και τη χρώση πολυμερών)*
10. *Rødland, E. R., Okoffo, E. D., Rauert, C., Heier, L. S., Lind, O. C., Reid, M., ... & Meland, S. (2022). Road tunnel particulate matter: A source of tyre wear particles, microplastics and PAHs. Science of The Total Environment, 843, 157053. (Για την πολύπλοκη μήτρα των TWPs)*
11. *Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). Molecular fluorescence: principles and applications. John Wiley & Sons. (Εγχειρίδιο αναφοράς για αρχές φθορισμού, μετατόπιση Stokes, και μηχανισμούς Jablonski)*
12. *Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., & Reemtsma, T. (2018). Tire wear particles in the aquatic environment-a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. Water Research, 139, 83-100. (Για την επίδραση της αιθάλης και τη δυσκολία ανίχνευσης των TWPs)*

13. *Hollas, J. M. (2004). Modern spectroscopy. John Wiley & Sons. (Εξειδικευμένη αναφορά για τις αρχές ηλεκτρονιακής, δονητικής και ακτίνων-Χ φασματοσκοπίας).*
14. *Rouessac, F., & Rouessac, A. (2013). Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques. John Wiley & Sons.*
15. *Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., & Reemtsma, T. (2018). Tire wear particles in the aquatic environment-a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. Water Research, 139, 83-100.*
16. *Egerton, R. F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer.*
17. *Joy, D. C. (1995). Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. Oxford University Press.*
18. *Postek, M. T., Howard, K. S., Johnson, A. H., & McMichael, K. L. (1980). Scanning Electron Microscopy: A Student's Handbook. Ladd Research Industries.*
19. *Schatten, H. (2013). Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences. Cambridge University Press.*
20. *Kovochich, M., Lionetto, F., Ciacci, L., & Maffezzoli, A. (2021). Morphological and chemical characterization of tire wear particles. Environmental Science & Technology, 55(14), 9851-9860.*
21. *Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., & Gieré, R. (2018). Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. Aerosol and Air Quality Research, 18(8), 2014-2028.*
22. *Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., & Reemtsma, T. (2018). Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. Water Research, 139, 83-100.*
23. *Rødland, E. S., Okoffo, E. D., Rauert, C., Heier, L. S., Lind, O. C., Reid, M., ... & Meland, S. (2022). Road de-icing salt: Assessment of a potential new source and pathway of microplastics particles from roads. Science of The Total Environment, 846, 157333.*
24. *Lakowicz, J. R. (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy (3rd ed.). Springer.*
25. *Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). Molecular Fluorescence: Principles and Applications (2nd ed.). Wiley-VCH.*
26. *Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Cengage Learning.*

27. *Turro, N. J., Ramamurthy, V., & Scaiano, J. C. (2010). Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. University Science Books.*
28. *Erni-Cassola, G., Gibson, M. I., Thompson, R. C., & Christie-Oleza, J. A. (2017). Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples. Environmental Science & Technology, 51(23), 13641-13648.*
29. *Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., & Mayes, A. G. (2017). A rapid-screening method for surface-water microplastics based on Nile Red staining and fluorescence microscopy. Scientific Reports, 7(1), 44501.*
30. *Eisentraut, P., Dümichen, E., Hofmann, A. S., Rennert, T., Vallecillo, A., & Braun, U. (2018). Two Birds with One Stone: Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. Environmental Science & Technology Letters, 5(10), 608-613.*
31. *Tamminga, M., Hengstmann, E., & Fischer, E. K. (2019). Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability. Journal of Marine Science and Engineering, 7(11), 408.*
32. *Stanton, T., Johnson, M., Nathanail, P., MacNaughtan, W., & Gomes, R. L. (2019). Freshwater and airborne textile fibre populations are dominated by 'natural', not microplastic, fibres. Science of The Total Environment, 666, 377-389.*
33. *Kovochich, M., Parker, J. A., Oh, S. C., Lee, J. P., Rymer, R. V., & Jampani, S. P. (2021). Characterization of individual tire and road wear particles in environmental environments using a combined microscopy and spectroscopy approach. Science of The Total Environment, 757, 144660.*
34. *Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). Introductory Raman Spectroscopy. Academic Press.*
35. *McCreery, R. L. (2000). Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons.*
36. *Long, D. A. (2002). The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley & Sons.*
37. *Larkin, P. (2017). Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier.*
38. *Vandenabeele, P. (2013). Practical Raman Spectroscopy: An Introduction. John Wiley & Sons.*
39. *Stuart, B. H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons.*
40. *] Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry (2nd ed.). John Wiley & Sons.*
41. *] Jung, S., Cho, S. H., & Kim, Y. J. (2021). Identification of microplastics and complex polymer mixtures in environmental samples using μ-FTIR and Raman spectroscopy. Chemosphere, 270, 128637.*

42. *Taylor, G. H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C. F. K., Littke, R., & Robert, P. (1998). *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger.*
43. *Suárez-Ruiz, I., & Crelling, J. C. (Eds.). (2008). *Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization*. Academic Press.*
44. *Schwarzbauer, J., & Robert, D. (2005). Organic Petrology: A New Tool to Study Contaminants in Soils and Sediments. In *Environmental Chemistry* (pp. 89-110). Springer.*
45. *Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., & Gieré, R. (2018). Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(8), 2014-2028.*
46. *Kwiecińska, B., & Petersen, H. I. (2004). Coal maceral formation and nomenclature. *International Journal of Coal Geology*, 57(1), 1-10.*
47. *Παπαδοπουλου, Χ. (2025). ΠΜΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ, Πανεπιστήμιο Πατρών*