



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a  
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

#### PEF polimeroaren birziklapen zirkularra

*Elena Gabirondo Amenabar,  
Antxon Martínez de Ilarduya,  
Haritz Sardon eta Sergio Torres-  
Giner*

305-311 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.40>



## PEF polimeroaren birziklapen zirkularra

Gabirondo, E.<sup>1</sup>, Martínez de Ilarduya, A.<sup>2</sup>, Sardon, H.<sup>1</sup>, Torres-Giner, S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain*

<sup>2</sup>*Department d'Enginieria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona School of Industrial Engineering (ETSEIB), Diagonal 647, Barcelona, 8028 Spain*

<sup>3</sup>*Novel Materials and Nanotechnology Group, Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Spanish National Research Council (CSIC), Calle Catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, Valencia, Spain.*

*elena.gabirondo@ehu.eus*

### **Laburpena**

Plastikoaren erabilera eta ondorioz, produkzioa handitzen ari da etengabe munduan, erregai fosilak agortzen ari gara eta hondakin tonak eta tonak sortzen ditugu. Hondakin hauen kantitate handi bat erabilera bakarreko ontzi-arinetatik dator, %40 hain zuzen ere. Azken urteetan polietileno furanoatoa (PEF) polimeroak interes handia erakarri du, ontzi-arinetarako behar diren propietate aproposak erakusten dituelako eta gainera bio-oinarrikoa delako, baina zoritxarrez ez da biodegradagarria. Lan honetan, PEF polimeroaren birziklapen kimikoa aztertzen da, industrialki eraginkorra den prozesu bat erabiliz eta organokatalizatzaile baten presentzian. Birziklapen zirkularren bidez hasierako PEFaren propietate konparagarriak dituen PEF birziklatu bat lortzen da.

Hitz gakoak: Ekonomia zirkularra, bio-oinarri, PEF, organokatalisia, ontzi-arinak.

### **Abstract**

*The use of plastic and as a result, production is constantly increasing in the world, we are running out of fossil fuels and we are generating tons and tons of waste. A large amount of this waste comes from single-use packaging, 40%. In recent years, polyethylene furanoate (PEF) polymer has attracted a great interest due to its appropriate properties for packaging applications. In addition is bio-based, but unfortunately not biodegradable. In this work, the chemical recycling of PEF polymer is studied, using an industrially efficient process and in the presence of an organocatalyst. Circular recycling results in a recycled PEF with comparable properties to the virgin PEF.*

*Keywords: Chemical recycling, Biobased, PEF, organocatalysis, packaging.*

### **1. Sarrera eta motibazioa**

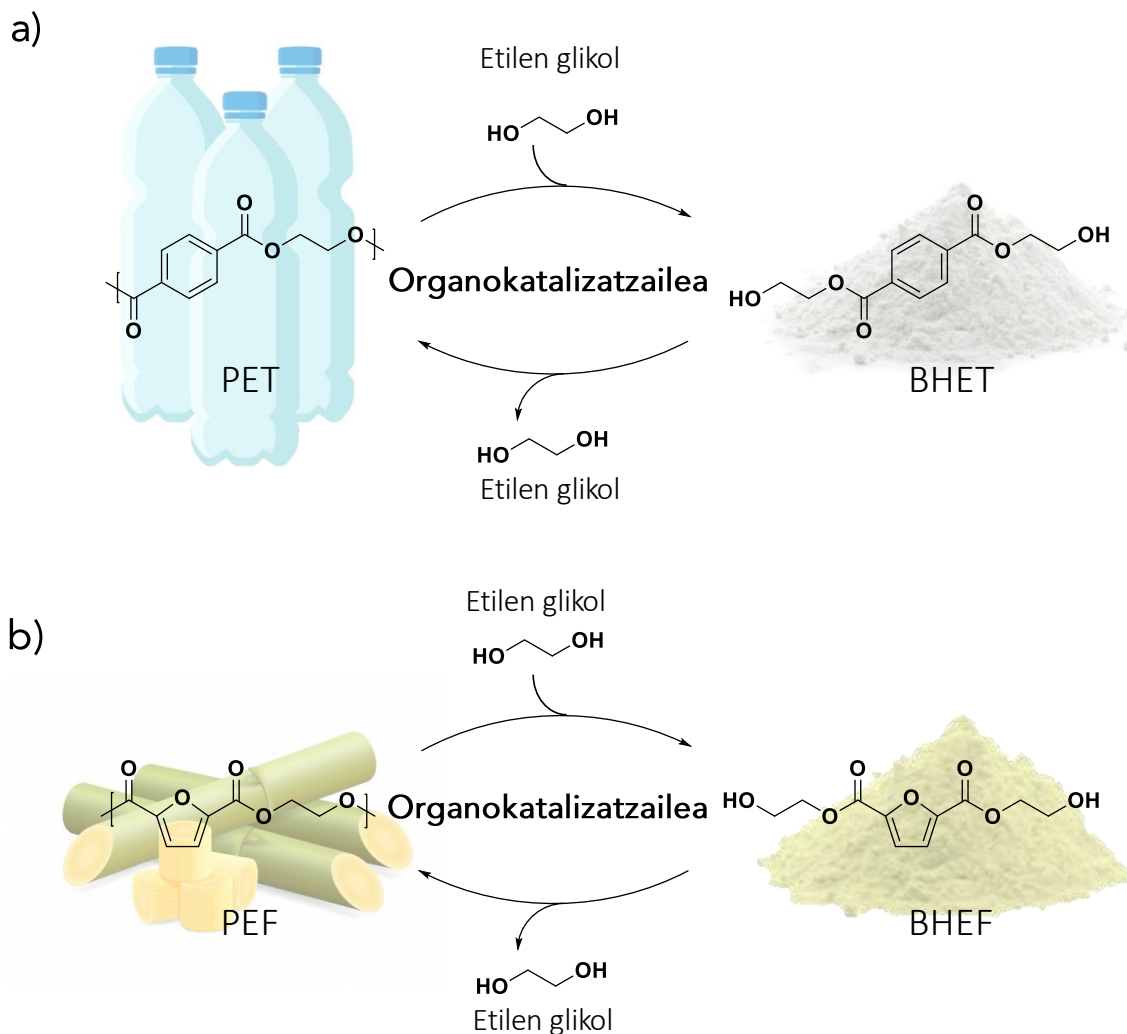
Plastikoaren ekoizpena etengabe handitzen ari da munduan, plastiko horietatik gehienak petroliotik eratorritakoak dira eta ondorioz, erregai fosilen ustiaketa sakona eragiten dute. Gainera, plastiko gehienak birziklatzen ez direnez, hondakin kantitate handiak sortzen dira plastikoaren bizitza erabilgarria amaitzen denean. Arazo horretan gehien eragiten ari den aplikazioetako bat ontzi-arinen ekoizpena da, hauek ekoizten diren plastiko guztiaren % 40 osatzen dute. Ontziratze-aplikazioek propietate mekaniko eta hesi-propietate onak behar dituzte, eta, potentzialki, bio-oinarrikoa eta birziklagarriak izan behar dute<sup>1,2</sup>. Azken urteetan, bio-oinarriko polimero bat, polietileno furanoatoa (PEF), interesa erakartzen ari da dituen propietate mekaniko onengatik, bai eta hesi propietate bikainengatik ere, polietileno tereftalatoa (PET) polimeroarenak baino hobek. Azken polimero hau da ontzi arinen ekoizpenean gehien erabiltzen den polimeroetako bat. Hala ere, PEF materialaren arazoa ez dela biodegradagarria da eta, beraz, ingurumenean metatuko dela bizitza erabilgarria amaitzean.

Ontziratze-aplikazioetarako erakusten dituen propietateak kontuan izanik, interesgarria izango litzateke birziklapenaren inguruko arazoak konpontzen edo gutxitzen saiatzea. Horiek konponduz gero ontzi arinentzako oso kandidatua egokia izango bailitzateke<sup>3</sup>. Horregatik lan honetan PEF polimeroaren depolimerizazioa proposatzen da DBU:BA katalizatzaile organikoa erabiliz eta monomero

erabilgarritan bihurtuz. Ondoren, monomero horiek baliatuko dira berriz ere PEF polimeroa sintetizatu ahal izateko.

## 2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honetan, beraz, PEF polimeroaren birziklapena aztertu da horretarako industria-garrantzia duen prozesu jasangarri bat aplikatuz eta plastikoaren ekonomia zirkularra kontuan hartuz. PET polimeroarentzako erabiltzen den prozesua aztertu da PEF polimeroarentzat ere baliagarria izan daitekeen ikusteko.



1. irudia. a) PET polimeroarentzat erabiltzen den birziklapen prozesua eta b) PEF polimeroarentzat aztertu nahi dena.

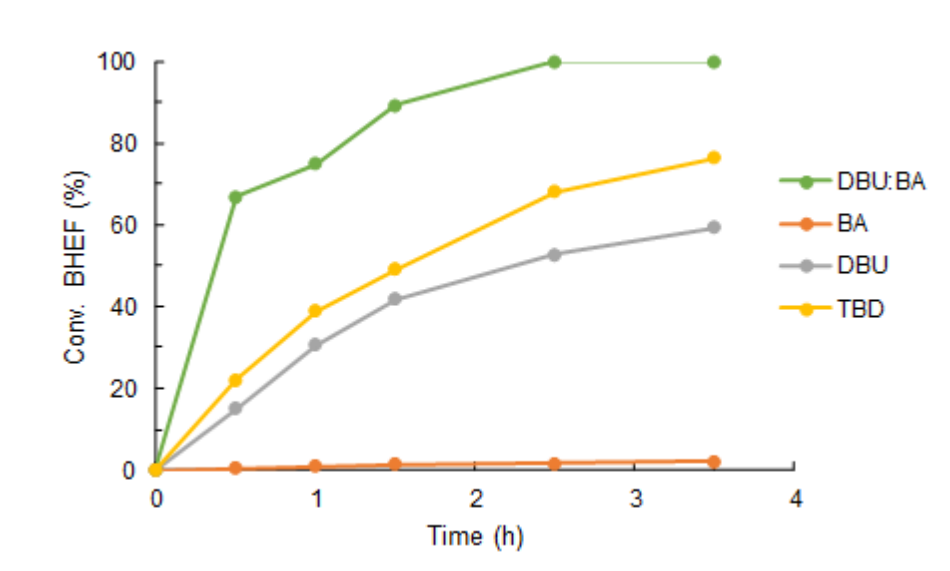
Birziklapena glikolisi bidez egingo da, hau da, etilen glikola erabiliko da eta ester loturak apurtuko dira alkoiletan bukatzen den monomeroak lortuz, bis-2-hidroxi etil furanoatoa (BHEF). PET polimeroarentzat ere modu berdinean egiten da eta bis-2-hiroxetil tereftalato (BHET) monomeroa lortzen da, ondoren horren polimerizazioak PET birziklatua lortzea ahalbidetzen duelarik.

Prozesu horretarako katalizatzaile organiko ezberdinak aztertuko dira egokiena zein den ikusteko, katalizatzaile horiek, azido bentzoikoa (BA), 1,5,7-triazabiziklo[4.4.0]dek-5-ene (TBD), 1,8-diazabiziklo[5.4.0]undek-7-eno (DBU) eta 1,8-diazabiziklo[5.4.0]undek-7-eno: azido bentzoiko (DBU:BA) gatza. Erabilitako katalizatzaile guztiak organokatalizatzaileak dira, izan ere, horiek metalikoekin alderatuz onura nabarmenak dituzte, ezabatzeko erraztasuna eta toxikotasun baxuagoa adibidez. Behin PEF polimeroa depolimerizatu, monomeroetan zatitu ondoren, BHEF monomeroa lortu ote den egiaztatu da, monomero hori izango baita berriro ere PEF polimeroa lortzeko aukera emango duena. BHEF monomeroaren presentzia konfirmatzean berriro ere polimeroa egiteko prozesua aztertuko da, horrela birziklapen prozesua guztiz itxiz.

Hala ere, polimero birziklatua lortzean, bere propietateak egokiak ote diren baieztatu behar da, bestela ez baita prozesua erabilgarria suertatuko. Horregatik hasierako polimeroaren eta polimero birziklatuaren propietate termikoak alderatuko dira.

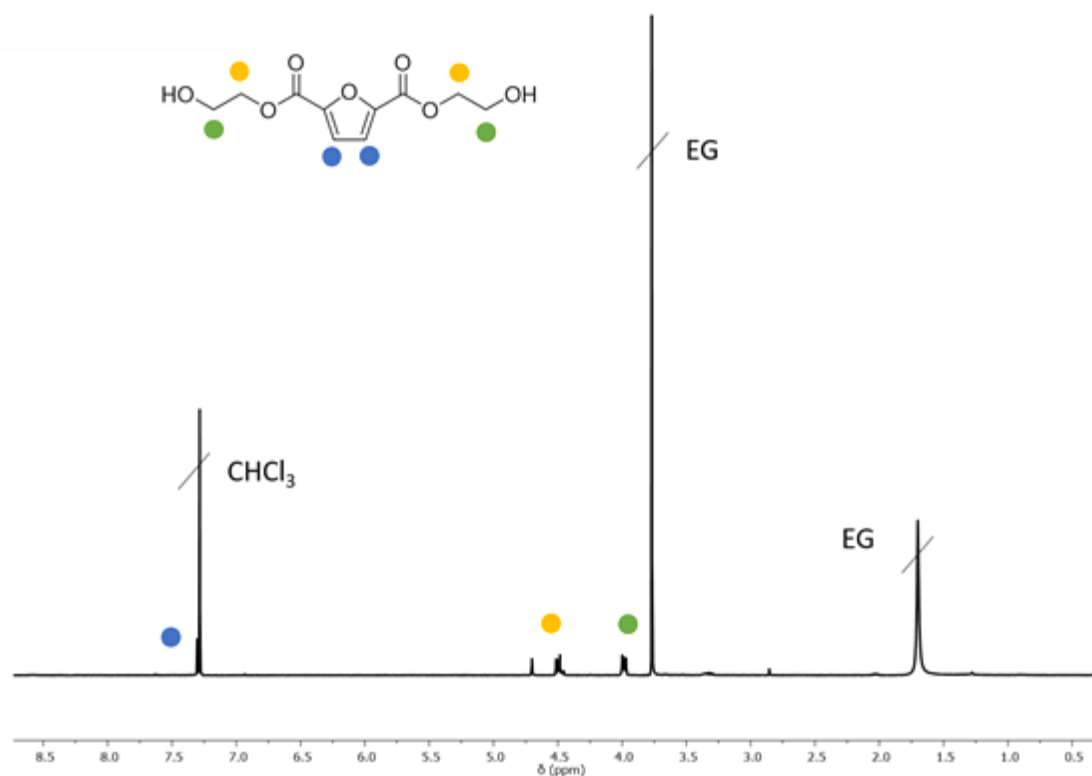
### 3. Ikerketaren muina

Lehenik, PEF polimeroaren depolimerizazioa, polimeroaren zatiketa, egin da. Horretarako etilen glikola erabili da glikolisia eragiteko katalizatzaile organiko ezberdinen presentzian eta ikusi da DBU:BA dela ondoen funtzionatzen duena. (2. Irudia).

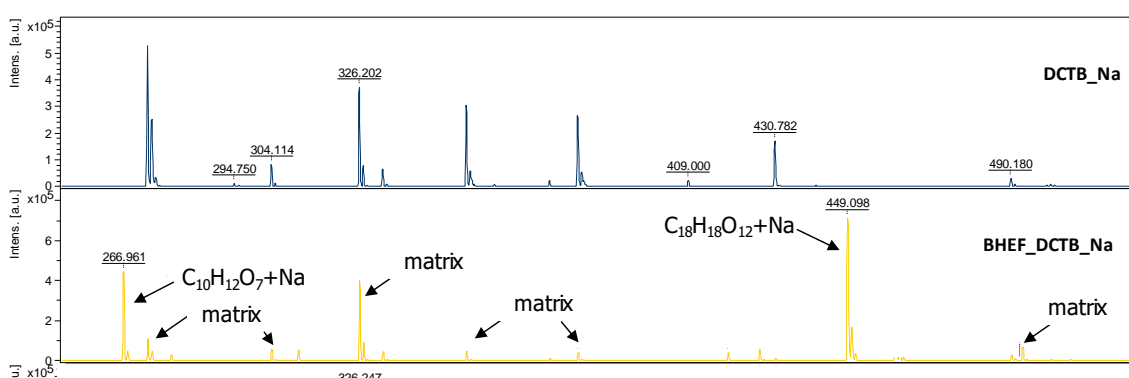
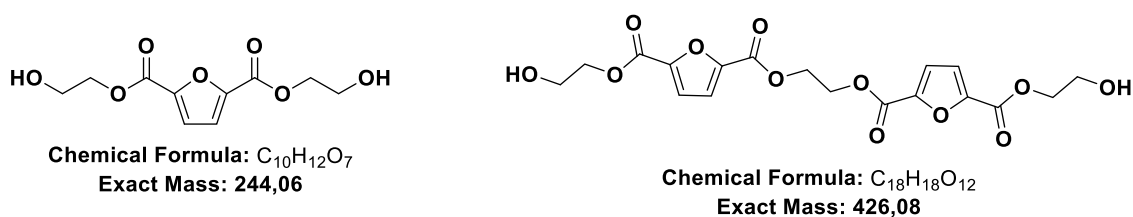


### 2. irudia. BHEF monomeroaren sintesiaren abiadura katalizatzaile organiko ezberdinak erabiliz.

Etilen glikolak polimeroaren ester loturen apurketa eragingo du alkoiletan bukatutako monomeroak emanez. Polimeroaren depolimerizazioaren produktua  $^1\text{H-NMR}$  eta MALDI-TOF tekniken bidez egiaztatu da BHEFaren sintesia eman dela ziurtatzeko (3. eta 4. irudiak).



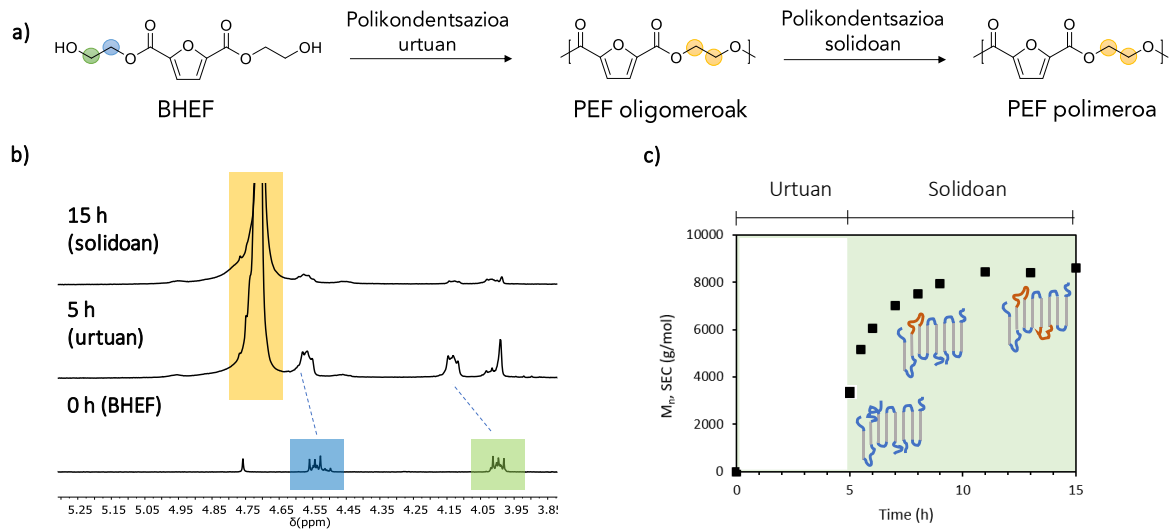
### 3. irudia. BHEF monomeroaren sintesiaren baieztapena $^1\text{H-NMR}$ teknikaren bidez.



### 4. irudia. BHEF monomeroaren sintesiaren baieztapena MALDI-TOF teknikaren bidez.

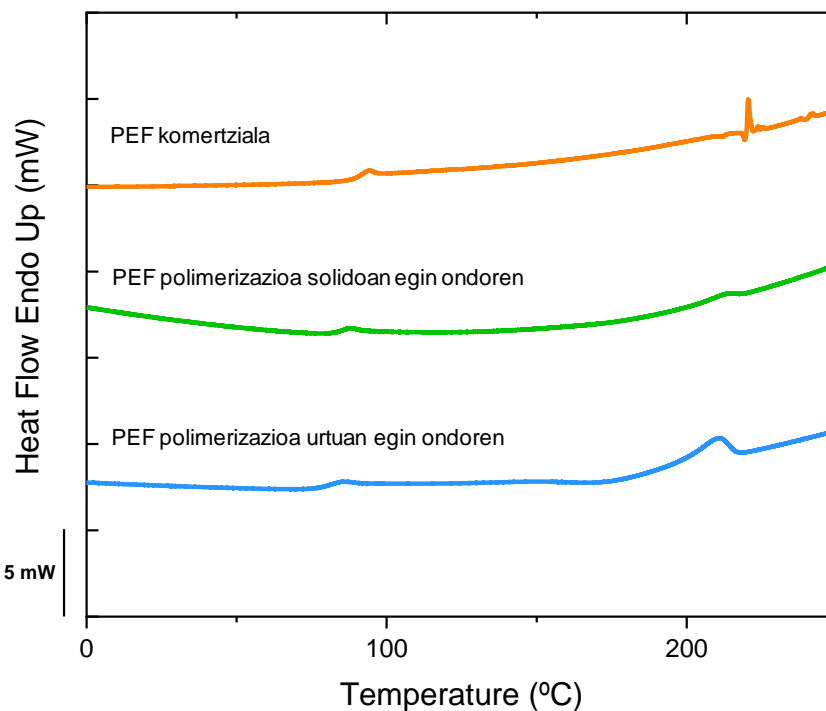
Behin BHEF monomeroa lortzean, polimerizazioa ikertuko da, berriro ere PEF polimeroa lortzeko. Horretarako depolimerizatorako erabili den katalizatzaile berdina erabiliko da, DBU:BA eta bertuz eta hutsunea eginez polikondentsazio erreakzioa bultzatuko da. Prozesu hau bi etapetan egingo da, lehenik polikondentsazio sinplea eginez, hau da, polikondentsazioa fase urtutan eta ondoren, solido egoerako polikondentsazioa egingo da. Bigarren etapak polimeroaren pisu molekularra handitzeko

aukera ematen du. Sintetizatutako polimero birziklatua  $^1\text{H-NMR}$  eta GPC tekniken bidez egiaztatu da (5. irudia).



5. irudia. Polimerizazioaren jarraipena  $^1\text{H-NMR}$  eta GPC tekniken bidez.

Hala ere lortu den polimero birziklatuak eta hasierako polimeroak propietate berdinak dituzten konparatzea oso garrantzitsua da prozesuaren aplikagarritasuna egiaztatzeko orduan. Horretarako, bi polimeroen propietate termikoak konparatu dira (6.irudia).



6. irudia. Polimero birziklatuaren eta polimero komertzialaren konparaketa DSC tekniken bidez.

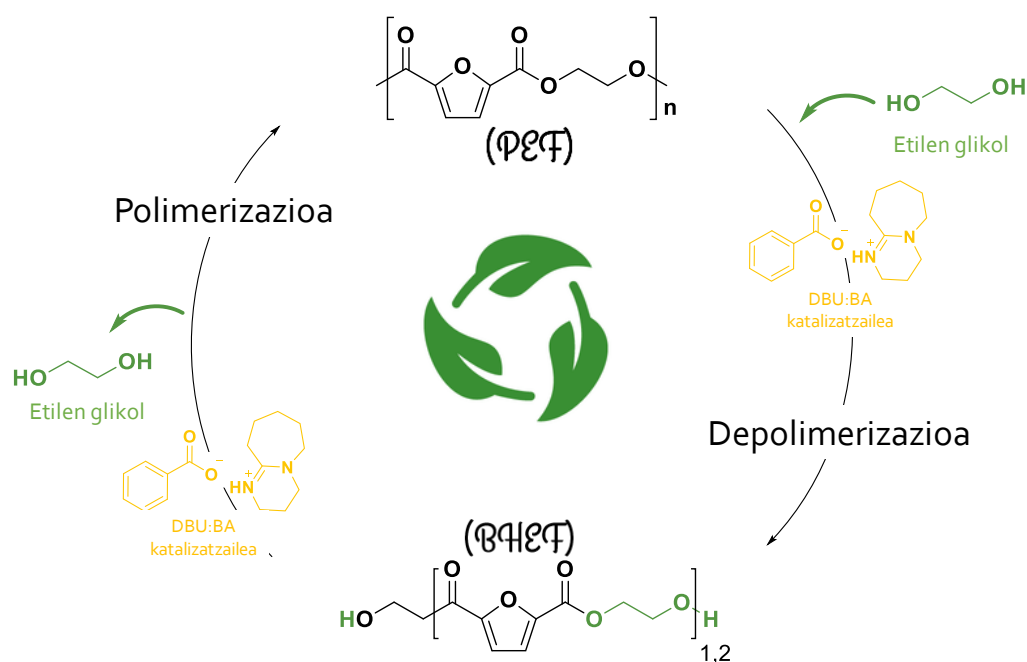
#### 4. Ondorioak

Aurreko zatian aipatutako prozesuak eman dira aurrera, lehenik polimeroaren depolimerizazioa aztertuz eta ondoren polimerizazioa.

Depolimerizazioaren kasurako ikusi da aztertutako katalizatzaileen artean DBU:BA (1,8-diazabiziklo[5.4.0]undek-7-eno: azido bentzoikoa) azido-base gatza izan dela eraginkorrena eta BHEF monomeroaren eraketa ekarri duela 2 orduko epean eta 180 °C-tan.

Ondoren, DBU:BA katalizatzaile berdina erabiliz polimeroaren sintesia eginda eta horretarako aipatutako bi etapak erabili dira. Fase urtuko polikondentsazioan 220 °C-tan eta hutsunea erabiliz pisu molekular baxuko PEF polimeroa lortu da. Bigarren etapan 200 °C-tan egin da nitrogenoaren 10 mL/min-ko emariarekin eta kasu honetan polimeroaren pisu molekularra nabarmen haztea lortu da.

Amaitzeko, hasierako eta bukaerako polimeroen propietate termikoak konparatu dira, horretarako DSC teknika erabili da eta ikusi da bi polimeroek antzeko propietateak erakusten dituztela.



#### 7. irudia: PEF polimeroaren birziklapen prozesuaren eskema.

#### 5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Etorkizunean prozesu hau industrialki aplikatzeko, prozesu hau eskala handian egin beharko litzateke eta horrek izan beharko luke aztertu beharko litzatekeen hurrengo prozesua. Izan ere, prozesu hau industrialki aplikatzeko berriro ere depolimerizazio eta polimerizazio tenperatura eta denborak ikertu beharko lirateke, izan baitaiteke eskala handitzean prozesuaren eraginkortasuna aldatzea.

## 6. Erreferentziak

1. PlasticsEurope, "*Plastics – the Facts 2018*" (2018).
2. PlasticsEurope, "The Circular Economy for Plastics - A European Overview" (2019).
3. E. Gabirondo, B. Melendez, C. ARNAL, J. M. Lagaron, A. Martínez de Ilarduya, H. Sardon and S. Torres Giner, (2021) Organocatalyzed Closed-Loop Chemical Recycling of Thermo-Compressed Films of Poly(ethylene furanoate). *Polym. Chem.*, DOI: 10.1039/D0PY01623C

## 7. Eskerrak eta oharrak

Egileek eskerrak ematen dituzte UPV/EHUko IZO-SGI SGIk eta Europako finantziarioak (ERDF eta ESF) emandako laguntza tekniko eta gizatiarragatik. Autoreek esker onez aitortzen dute Espainiako Zientzia eta Berrikuntzako Ministerioaren (MICI) finantza-laguntza, MAT2017-83373-R proiektu askekoa eta Bartzelonako Pol taldeari emandako SSP erreaktoreagatik.