

# **ITSASOKO PET HONDAKINEN BALORIZAZIOA**

**Metodo konbentzionaletatik  
birziklatze kimikora poliuretano  
berrien sintesirako**

**Eider Mendiburu Valor  
2023**

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



# **ITSASOKO PET HONDAKINEN BALORIZAZIOA**

## **Metodo konbentzionaletatik birziklatze kimikora poliuretano berrien sintesirako**

**EIDER MENDIBURU VALOR-ek**

Doktore gradua lortzeko aurkeztutako txostena

**Cristina Peña Rodriguez eta Arantxa Eceiza Mendiguren**

Doktoreen zuzendaritzapean

Donostia-San Sebastian, 2023 ekaina



## ESKERRAK

Lehenik eta behin nire tesi zuzendariak izan diren Arantxa Eceiza doktorea eta Cristina Peña doktorea biziki eskertu nahi nituzke lau urte hauetan doktore-tesi hau garatzeko eta bere taldearekin bat egiteko aukera profesionala eman izanagatik. Horrekin batera eskerrik asko Cristina gradua bukatu nuenean eta dena anbigua zenean ikerketa-proiektu batean lan egiteko aukera emateagatik, gerora tesi honen garapenean gauzatu dena.

Bestalde, Eusko Jaurlaritza eskertu nahi dut lan hau aurrera eraman ahal izateko emandako doktoretza-aurreko programaren diru laguntzagatik (PRE\_2018\_1\_0014) eta nazioarteko egonaldia burutzeko dirulaguntza eman izanagatik. Horrekin batera, Politecnico di Milano-ko Materialak eta Ingeniaritza Kimikoko “Giulio Natta” saila estantzian zehar emandako laguntzagatik eskertu nahi nuke, bereziki Giovanni Dotelli eta Valeria Arosio doktoreak, eta Alessandro Salvi dokoregaia. Gipuzkoako Foru Aldundiaren Ingurumen saila ere eskertu nahi nuke, doktoretza egitera bideratu ninduen ikerketa beka emanagatik.

Eskerrak eman ere Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eta baita Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorreari (SGIker) emandako laguntza teknikoagatik. Bereziki, Makroportaera-Mesoegitura Nanoteknologia zerbitzuko Loli Martin doktorea eskertu nahiko nuke, denbora honetan nirekin izandako pazientziagatik, laguntza eta prestotasun guztiengatik.

Horrekin batera, Nerea Zaldua doktorea eskertu nahiko nuke, azken urte honetan, lanak itotzen ninduenean eskainitako etengabeko laguntza eta dedikazioagatik. Ez dut ahaztu nahi laborategian eta laborategitik kanpo gehien lagundu didan pertsona, Gurutz Mondragon doktorea. Eskerrik asko Gurutz izandako pazientziagatik eta hartu ditugun pintxo eta trago guztiengatik, plazer bat izan da hori dena zurekin partekatzea. Jarraitzeko GMT ikerketa taldeko nire lagun guztiak eskertu nahi nituzke. Aipamen berezia Tamara eta Izaskuni beti laguntzeko prest egoteagatik eta une oro pazientzia izateagatik. Raquel eta Amaiori nire azken hilabeteetako galdera eta duda guztiak erantzun eta emandako animoengatik. Azkenik, nire frustrazioen, poztasunen eta bereziki momentu on guztien parte izan diren lankideak, hobe esanda lagunak, sutzuki eskertu nahi nituzke, funtsezko pilareak izan zarete, beti zuen laguntza eskainiz eta animoak ematen. Horregatik eskerrik beroena zuei, Senda, Julen, Stefano, Ane, Ander, Nagore, Sebas, Joseba, Garazi eta Laura (espero inor ahaztu ez izana).

Lanetik kanpo ere azken lau urte hauetan aguantatu nautenak eskertu nahi nituzke. Hasteko familia, aita eta ama, hona iritsi izanaren meritu handi bat zuena da, beti nigan izandako konfiantzagatik. Nire nebei, Unai eta Jon, beti hor egoteagatik eta nire lorpen bakoitzaz pozteagatik, nahiz eta uste dudan ez dakitela ondo zertan datzan lan hau. Nire iloba txikiari, Aimar, egunak alaitzeagatik eta nire koinatari ere bere animoengatik. Horiekin batera, familiako



matriarka eskertu nahiko nuke, amama, gorabehera guztien aurrean aurrera egiten irakasteagatik, nahiz eta, briskan karta txarrak egokitu.

Bukatzeko aukeratzen den familia eskertu nahiko nuke, lagunik gabe ez ginateke ezer izango. Lehenik eta behin kuadrilakoei eskerrak, behar nuen espazioa eskaintzeagatik eta animo guztiengatik, nahiz eta ikusten ninduten bakoitzean galdera berdina entzun behin eta berriz “Eider, zelan doa tesia?” Ikasia dute jada doktoregai bati hobe dela horrelakorik ez galdetzea. Eskerrik asko Iñaut, beti ni ulertzeagatik, laster tokatuko zaizu zuri tesia entregatzea, animo. Eskerrik asko Marta, beti hor egon den laguna izateagatik, ezer gutxi behar dugu elkar ulertzeko. Ane, Aziz eta Mada ere eskertu nahi nituzke, emandako momentu on guztiengatik. Horiekin batera naiz eta kuadrilakoa ez izan, oraingoz, Ana eskertu nahiko nuke beti nigatik arduratzeagatik. Beste alde batetik, tesiaren lehenengo 3 urteetan etxean aguantatu nauen lagun mina eskertu nahiko nuke. Eskerrak etxean zeundela Josu, tesia bukatzeko pieza garrantzitsu bat izan zara eta eskerrak ere bidai lagun, jaialdi lagun eta farra lagun bikaina izateagatik. Gainera, izugarri eskertu nahi nuke tesiaren gora-beherako azken urtean batez ere egon den pertsona. Mila esker Leire, ni ulertzeagatik, ni neu ulertzen ez nintzenean eta emandako animo guztiengatik eta azken urteetan ni hain ondo zaintzeagatik. Gaurko egunera heldu izanaren beste arrazoi oso garrantzitsua da zu alboan zaitudala, ezin dut imajinatu bizikide hoberik, horregatik guztiagatik, eskerrik asko bihotzez.

Urte hauetan asko lagundu didan beste gauza bat kirola da eta horretan errugbia izan dut lagungarri. Horregatik mila esker nire errugbi taldeari Bera Berako otsemeei askatasun eta barre iturri izateagatik, era berean, Milaneko estantzian besoak zabalik hartu ninduten Amantori Union taldea ere eskertu nahiko nuke.

Bukatzeko, Nietzscheren hitzak hartu nahi nituzke gogora “ La vida sin música no tiene sentido”. Horregatik, eskertu nahi nituzke alde batetik Spotify aplikazioa urte hauetan bidelagun fina izan dena eta beste alde batetik, Viña Rockeko familia, jaialdi hori zuek gabe ez litzateke berdina izango. Hiru egun horiek zail ahazten ditugu urte osoan zehar “es una fantasía”.

## LABURPENA

Lan hau itsasoko poli(tereftalato etileno) hondakinen (PET-m) birziklapenean zentratzen da, hondakin kutsagarri honi bigarren bizitza bat eman ahal izateko. PET material horiek jasan dituzten itsas-baldintzek aldaketak eragin ditzakete materialen propietate fisiko-kimikoetan, pairatutako degradazioaren ondorioz. Horregatik, lehenik eta behin, itsasoko PET hondakinen karakterizazioa egin da eta kontsumo osteko hiri-hondakinekin (PET-u) eta beste bi PET lehengaiekin, PET gordinarekin (PET-v) eta PET post-kondentsatuarekin (PET-ssp) alderatu da, itsas-ingurumenak PET materialetan eragin ditzakeen degradazioak ebaluatzeko.

Bi hondakinak karakterizatu dira eta propietate fisiko-kimikoetan degradazioen ondorioz gerta litezkeen aldaketak aztertu ondoren, PET hondakinak birziklatzea egin da bi metodo ohikoekin erabiliz: birziklatze termo-mekanikoa eta aprobetxamendu energetikoa. Gaur egun, hondakinen bolumen handia, eraginkortasun handia eta eraldaketa erraza dela eta, PET hiri-hondakinak termo-mekanikoki birziklatzen dira. Bestalde, itsasoko PET hondakinak ez dira sistematikoki birziklatzen, itsasoko PET hondakinak industriaren birziklatze-katean eragin negatiboa izan dezakeelako, oso degradatua dagoelako, eta hondakin hauen kudeaketa ere muga bat delako. Horregatik, birziklatze metodo konbentzionalen bideragarritasuna aztertzeko, birziklapen termo-mekanikoa PET-m eta PET-u laginetarako aztertu eta alderatu da, eta baita PET lehengai baterako ere. Gainera, prozesu-aldagai desberdinak aztertu dira itsasoko PETaren birziklatze termo-mekanikoaren prozesua optimizatzeko asmoarekin. Lehen aipatutako PET laginen aprobetxamendu energetikoaren egokitasuna aztertu da, beheko berotze-ahalmena neurtuz.

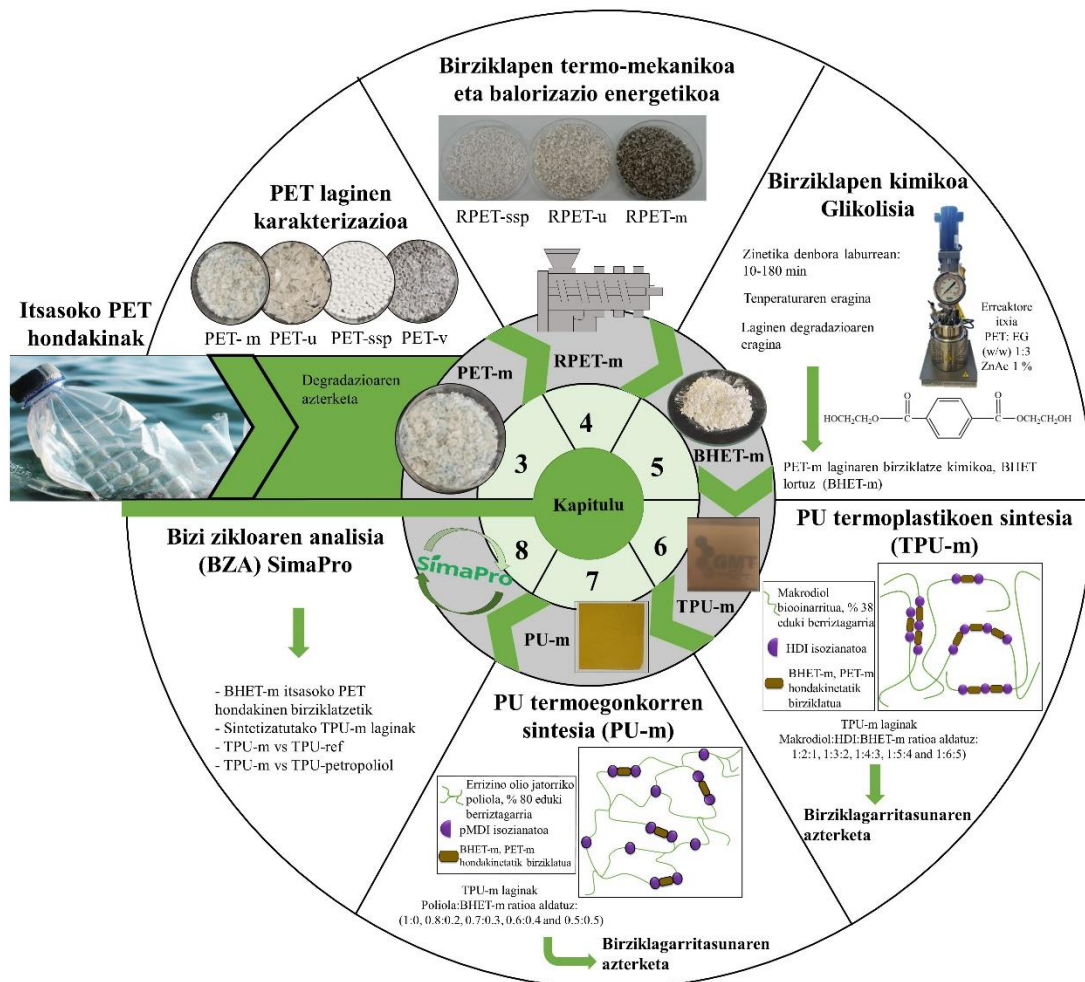
PET laging degradatuek termo-mekanikoki birziklatutako PET materialen propietateetan duten eragin kritikoa aztertu ondoren, glikolisi bidezko birziklatze kimikoa aztertu da, oso degradatutako lagingentzako (itsasoko PET hondakinak) birziklatze estrategia optimoa diseinatzeko helburuarekin. Horregatik, glikolisiaren errendimendua optimizatzeko eta erreakzioaren energia-kontsumoa murrizteko, PET lehengai batekin zinetika-azterketak egin dira. Erreakzioak 10 eta 180 minutu arteko denbora laburretan egin dira. Era berean, glikolisi erreakzioaren tenperaturaren eragina 180, 200 eta 220 °C-tan aztertu da. Ondoren, materialen degradazioak despolimerizazio-erreakzioan duen eragina aztertu da. Testuinguru honetan, PET laginen glikolisia aurretik optimizatutako erreakzio-baldintzetan egin da. Erreakzio bakoitzean lortutako produktu glikolizatua karakterizatu da PETaren degradazioak despolimerizazioan duen eragina determinatzeko. Kasu guztietan, lortutako glikolisi produktua batez ere bis(2-hidroxietyl) tereftalato (BHET) monomeroaz osatua dago.

Ondoren, poliuretano termoplastiko eta termoegonkorrak sintetizatu dira PETaren birziklatze kimikoan lortutako BHET monomeroa sintesian gehituz. Horrela, ingurumena gehiago errespetatzen duten material berriak lortu daitezke, erregai fosilen kontsumoa murriztuz. Gainera,

iturri berriztagarrietatik eratorritako makrodiol bat erabili da poliuretano termoplastikoaren laginen sintesian. Horrela, material berriztagarrietatik eta birziklatuetatik datozen osagaien edukia herena baino handiagoa da. Era berean, poliuretano termoeonkorrak errizino-oliotik eratorritako poliola erabiliz sintetizatu dira, berriztagarri/birziklatu kantitatea % 40 baino gehiago izanik. Sintetizatutako poliuretano ezberdinak karakterizatu dira eta haien birziklagarritasuna ere aztertu da.

Azkenik, garatutako prozesu batzuen eta sintetizatutako material batzuen ingurumen-inpaktuak bizi-zikloaren azterketarekin (BZA) ebaluatu dira. Alde batetik, itsasoko PET hondakinen glikolisi erreakzioari dagokion BZA egin da, materialaren bilketa etapatik azken produktu birziklatua lortu arte. Beste alde batetik, poliuretano termoplastikoen sintesiaren BZA burutu da. Horrela birziklatutako BHETa eta iturri berriztagarrietatik eratorritako makrodiola erabiliz sintetizatutako poliuretanoa, kate-luzatzailea komertzial bat erabiliz eta poliol petrokimiko bat erabiliz sintetizatutako poliuretanoen sintesiarekin alderatu da, hurrenez hurren.

### Laburpen irudia





## EDUKIEN TAULA

<b>1. SARRERA .....</b>	<b>3</b>
1.1. Motibazioa.....	3
1.2. Plastikoen kutsadura.....	4
1.3. Polimeroen degradazioa .....	5
1.4. Ekonomia zirkularra.....	9
1.5. Poli(etilen tereftalato)a (PET).....	10
1.6. PETaren birziklapena .....	12
1.6.1. Birziklatze termo-mekanikoa .....	12
1.6.2.1. Metanolisia.....	14
1.6.2.2. Glikolisia .....	14
1.6.2.3. Hidrolisia.....	17
1.6.2.4. Amonolisia .....	18
1.6.2.5. Aminolisis .....	18
1.6.2. Aprobetxamendu energetikoa.....	19
1.7. BHET .....	20
1.7.1. BHET, PET ekoizpenerako lehengai gisa.....	20
1.7.2. BHETa polimero berrien lehengai gisa.....	20
1.8. Poliuretanoak.....	22
1.8.1. Erreaktiboak .....	22
1.8.1.1. Poliolak.....	22
1.8.1.2. Isozianatoa.....	23
1.8.1.3. Kate-luzatzailea .....	23
1.8.2. Poliuretano termoplastikoak (TPU).....	24
1.8.3. Poliuretano termoeگونkorrak (PU termoeگونkorrak).....	25
1.9. Helburu orokorrak.....	26
1.10. Erreferentziak .....	27

<b>2. MATERIALAK ETA METODOAK .....</b>	<b>47</b>
2.1 Edukia .....	47
2.2 Materialak .....	47
2.2.1. PET laginak.....	47
2.2.2. Birziklapen kimikorako materialak .....	48
2.2.3. TPUn sintesirako materialak .....	48
2.2.4. PU termoeگونkorren sintesirako materialak .....	49
2.3 Karakterizazio fisiko-kimikoa.....	50
2.3.1. Fourier-en transformatu bidezko infragorri espektroskopia (FTIR).....	50
2.3.2. Gel-iragazketako kromatografia (GPC) .....	50
2.3.3. Oinarrizko analisisia (EA) .....	50
2.3.4. Protoi erresonantzia magnetiko nuklearra ( <sup>1</sup> H NMR) .....	50
2.3.5. Hidroxilo indizea (I <sub>OH</sub> ) .....	51
2.3.6. pH.....	51
2.4 Karakterizazio termikoa .....	51
2.4.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC).....	51
2.4.2. Analisi termograbitrikoa (TGA).....	52
2.4.3. Analisi mekaniko dinamikoa (DMA).....	52
2.4.4. Kalorimetria .....	53
2.4.5. Errauts ehunekoak .....	53
2.5 Karakterizazio mekanikoa.....	53
2.5.1. Trakzio-saiakuntza .....	53
2.5.2. Flexio-saiakuntza .....	53
2.6 Karakterizazio erreologikoa: urte fluxu-indizea (MFI), biskositate intrintsekoa (IV) eta masa molekularra .....	54
2.7 Karakterizazio morfologikoa.....	54
2.8 Gainazalaren hidrofilitatea .....	54
2.9 Espektrofotometria .....	55
2.10 Bizi-zikloaren azterketa (BZA).....	55

2.11	Erreferentziak .....	61
<b>3.</b>	<b>JATORRI EZBERDINEKO POLI(ETILEN TEREFTALATO) LAGINEN</b>	
	<b>KARAKTERIZAZIOA .....</b>	<b>65</b>
3.1.	Kapituluaren helburua .....	65
3.2.	Jatorri ezberdineko PETaren karakterizazioa.....	65
3.2.1.	Biskositateren, masa molekularren eta errautsen balioen zehaztea.....	65
3.2.2.	Karakterizazio fisiko-kimikoa.....	66
3.2.3.	Karakterizazio termikoa .....	70
3.2.4.	Gainazal propietateen karakterizazioa.....	73
3.3.	Ondorioak.....	75
3.4.	Erreferentziak .....	75
<b>4.</b>	<b>ITSASOKO PET HONDAKINEN BALORIZAZIOA METODO</b>	
	<b>KONBENTZIONALEN BIDEZ .....</b>	<b>81</b>
4.1.	Kapituluaren helburua .....	81
4.2.	PET laginen birziklatze termo-mekanikoa .....	81
4.3.	Birziklatutako PET laginen karakterizazioa.....	83
4.3.1.	Espektrofotometria .....	83
4.3.2.	MFI, IV eta masa molekularra .....	83
4.3.3.	FTIR .....	84
4.3.4.	DSC.....	86
4.3.5.	TGA.....	88
4.3.6.	WCA .....	88
4.4.	Birziklapen termo-mekanikoaren optimizazioa .....	90
4.4.1.	Temperaturen kontrola .....	90
4.4.2.	PET-u/PET-m nahasketen estrusio bidezko birziklapena .....	91
4.5.	Aprobetxamendu energetikoa .....	94
4.6.	Ondorioak.....	95

4.7.	Erreferentziak .....	96
<b>5.</b>	<b>BIRZIKLATZE KIMIKOA .....</b>	<b>103</b>
5.1.	Kapituluaeren helburua .....	103
5.2.	Glikolisi erreakzioa .....	103
5.2.1.	BHETaren karakterizazioa .....	105
5.3.	Erreakzioaren zinetika .....	106
5.3.1.	Denboraren eragina glikolisi erreakzioan.....	106
5.3.2.	Temperaturaren eragina glikolisi erreakzioan .....	112
5.4.	PET laginen degradazioaren eragina glikolisi erreakzioan .....	114
5.4.1.	PET lagin ezberdinetatik lortutako produktu glikolizatuaren karakterizazioa ..	114
5.5.	BHET komertziala vs itsasoko PET hondakinetatik lortutako BHETa.....	118
5.6.	Ondorioak.....	121
5.7.	Erreferentziak .....	122
<b>6.</b>	<b>BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO POLIURETANO TERMOPLASTIKO BERRIEN SINTESIA .....</b>	<b>127</b>
6.1.	Kapituluaeren helburua .....	127
6.2.	TPUen erreaktiboak eta erreakzioak .....	127
6.3.	Sintetizatutako TPUen karakterizazioa .....	128
6.3.1.	Espektrofotometria .....	128
6.3.2.	FTIR .....	129
6.3.3.	DSC .....	131
6.3.4.	AFM .....	133
6.3.5.	TGA.....	133
6.3.6.	DMA .....	135
6.3.7.	Propietate mekanikoak .....	136
6.3.8.	WCA .....	137
6.4.	Sintetizatutako TPUen birziklatzea .....	138
6.4.1.	Sintetizatutako TPUen birziklatze termo-mekanikoa.....	138

6.4.2.	Sintetizatutako TPU laginen glikolisi bidezko birziklatze kimikoa.....	141
6.5.	Ondorioak.....	147
6.6.	Erreferentziak.....	148
<b>7.</b>	<b>BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO POLIURETANO TERMOEGONKOR BERRIEN SINTESIA .....</b>	<b>155</b>
7.1.	Kapitulua-ren helburua.....	155
7.2.	PU termoe gonkorren errektiboak eta sintesia.....	155
7.3.	Sintetizatutako PU termoe gonkorren karakterizazioa.....	156
7.3.1.	DSC.....	156
7.3.2.	Espektrofotometria.....	158
7.3.3.	FTIR.....	158
7.3.4.	TGA.....	159
7.3.5.	DMA.....	161
7.3.6.	Propietate mekanikoak.....	162
7.3.7.	WCA.....	163
7.4.	Sintetizatutako PU termoe gonkorren birziklatze kimikoa.....	163
7.4.1.	GPC.....	165
7.4.2.	FTIR.....	166
7.4.3.	DSC.....	167
7.4.4.	TGA.....	168
7.5.	Ondorioak.....	169
7.6.	Erreferentziak.....	169
<b>8.</b>	<b>PROZESU EZBERDINEN ETA GARATUTAKO MATERIALEN BIZI-ZIKLOAREN AZTERKETA .....</b>	<b>177</b>
8.1.	Kapitulua-ren helburua.....	177
8.2.	Itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikoaren BZA.....	177
8.3.	Sintetizatutako TPUen BZA.....	184



8.3.1.	TPU-m eta TPU-ref arteko konparazioa .....	190
8.3.2.	TPU-m eta poliol komertzial batekin sintetizatutako TPU baten arteko konparazioa .....	195
8.4.	Ondorioak.....	197
8.5.	Erreferentziak.....	198
<b>9.</b>	<b>ONDORIO NAGUSIAK, ETORKIZUNERAKO LAN-ILDOAK ETA ARGITALPENAK .....</b>	<b>203</b>
9.1.	Ondorio orokorrak.....	203
9.2.	Etorkizunerako lan-ildoak .....	204
9.3.	Argitalpen eta komunikazio zerrenda.....	205
9.3.1.	Argitalpenak .....	205
9.3.2.	Konferentziak .....	207
9.3.3.	Difusioa .....	209
9.3.4.	Doktorego aurreko estantzia.....	210
<b>I.</b>	<b>ERANSKINA- Taulen zerrenda.....</b>	<b>213</b>
<b>II.</b>	<b>ERANSKINA- Irudien zerrenda .....</b>	<b>217</b>
<b>III.</b>	<b>ERANSKINA- Laburduren zerrenda .....</b>	<b>223</b>
<b>IV.</b>	<b>ERANSKINA - Sinboloen zerrenda .....</b>	<b>225</b>

# 1. Kapitulua

---

SARRERA



# 1. SARRERA

## 1.1. Motibazioa

Gaur egun, larrialdi klimatikoan murgilduta gaude, CO<sub>2</sub> emisioekin, baliabideen agortzearekin, hondakinen kudeaketarekin, kutsadurarekin, deforestazioarekin, biodibertsitatearen galerarekin eta lurzoru emankorraren faktoreekin erlazionatuak besteak beste, eta egoera azken hamarkadan areagotu egin da. Gainera, COVID-19ak eragindako osasun-krisi globalak egoera larriagotu baino ez du egin, eta lehenbailehen jardun behar da larrialdi klimatikoaren inpaktua murrizteko politika batekin [1,2]. Horregatik, ingurumena errespetatzen duten materialak eta hondakinak tratatzeko sistema egokiak behar dira ekonomia linealeko sistema batetik ekonomia zirkularreko sistema batera pasatzeko [3].

Plastikoa mundu osoan gehien erabiltzen den materialetako bat da, eta bere ekoizpena etengabe hazten ari da. Adibide gisa, plastikoen urteko ekoizpen globala 360 Mt ingurukoa da, 2019an Europak 57,9 Mt plastiko inguru ekoiztu zituen [4]. Plastikoen ekoizpen handi horrek hondakin asko sortzen ditu. Plastikoen egonkortasun fisiko eta kimiko handia izaten dutenez, degradazio naturalak milaka urte iraun dezake [5]. Kudeaketa egokia ez izateagatik plastikozko hondakinen kantidad handi batek itsasoan amaitzen dute, eta horrek arriskua dakar itsas-ingurunean, ingurumen-arazo handienetako bat bihurtuz. Urtean 12,7 Mt plastiko itsasoan amaitzen dutela estimatzen da.

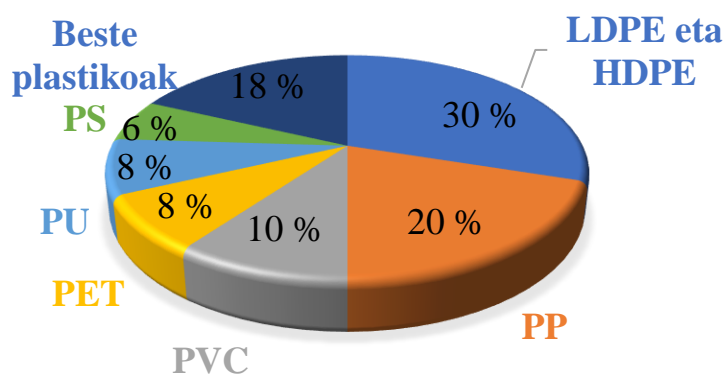
Poli(etilen tereftalato)a (PET) munduan gehien kontsumitzen den plastikoetako bat da, eta, beraz, oso ohikoa da itsasoan edo ozeanoetan aurkitzea [6]. Plastikoa hau petroliotik eratorritako polimero bat da, ura eta edari karbonatuak botilaratzeko erabiltzen dena [7]. Gaur egun, hiriko PET hondakinak birziklatzea oso ohikoa da eta eskala industrialean ezarria dago. PETa birziklatu daiteke hainbat erataria, birfabrikaziorako birziklatze termo-mekanikoa, monomeroa lortzeko birziklatze kimikoa, PET sintesirako edo beste material batzuk ekoizteko erabil daitekeena, eta, azkenik, aprobetxamendu energetikoa [8]. Hala ere, industriaren birziklatze-katean itsasoko PET hondakinak sartzeari oraindik aztertu gabe dago, itsasoko plastikoen degradazioaren efektuak birziklatze-prozesuan eragina izan baitezake.

Horregatik, beharrezkoa da itsasoko PET hondakinen ezaugarri fisiko-kimikoak ebaluatzea eta material gordinarekin alderatzea, degradazio maila zehazteko. Horretaz gain, hondakin horiei balio erantsia emango liekeen birziklatze prozesu bat diseinatzea garrantzitsua da, lehengai gisa ekonomia zirkularrean txertatuz. Hori, ingurumena gehiago errespetatzeko eta mundu iraunkorrago baterako urratsa litzateke, lehengaien erauzketa eta hondakinak murriztuz.

## 1.2. Plastikoen kutsadura

Plastikoen ekoizpen globala urtean 360 Mt-koa dela kalkulatzen da, eta esponentzialki handitzen jarraitzen du urtero [9]. Material plastikoen ekoizpen geldiezinak eta erabilera masiboak mundu mailako kutsadura-arazo handienetako bat sortu du, hondakin plastiko ugari garatuz, zabortegetan eta ingurune naturaletan pilatzen direnak, itsasoko eta lurreko ekosistemak barne [10]. Datuen arabera, 33.000 Mt plastiko pilatuko dira lurtean 2050ean [10]. Gainera, COVID-19ak eragindako osasun-krisiarekin, erabilera bakarreko plastikoen, plastikoz ontziratutako elikagaien eta norbera babesteko ekipamenduen kontsumoak nabarmen hazi dira, eta horrek ingurumen-krisi berri bat eragin dezake [1,2]. Era berean, minuturo milioi bat plastiko botila hondakin bilakatzen direla estimatzen da eta joera bikoiztu egin daiteke hurrengo 20 urteetan [11].

Munduan ekoiztutako plastiko nagusiak hurrengoak dira: dentsitate handiko eta baxuko polietilenoa (HDPE eta LDPE, hurrenez hurren), polipropilenoa (PP), polibinilo kloruroa (PVC), poli(etileno tereftalato)a (PET), poliuretanoa (PU) eta poliestirenoa (PS) [12,13]. Plastiko hauen urteko eskari globalaren ehunekoak 1.1 Irudian agertzen dira [14,15]. Hala ere, PETa ehungintza eta ontziratze industrian gehien erabiltzen den plastikoa da [9], plastikorik xahutzaileenetakoa bihurtuz [11,16].



1.1. Irudia. Plastikoen eskari globala.

Nazio Batuen Ingurumen Programaren (UNEP) estatistiken arabera, nahiz eta herrialde bakoitzeko birziklatze proportzioa aldatu, birziklatze tasa globala oso txikia da: ekoiztutako plastikoen % 9 baino ez da birziklatzen, % 12 energia berreskuratzeko erretzen da eta % 79 inguru zabortegetan eta ingurune naturaletan metatzen da [17,18], zabortegetan % 66 inguruko metatzea aurreikusten da [19]. Birziklatzen ez den hondakin plastiko asko dagoenez, hondakin horien kopuru handi batek itsasoan amaitzen du, eta horrek gaur egungo ingurumen-arazo handienetako bat sortzen du. Gaur egun, itsasoan biodegradagarriak ez diren iturri fosileko plastikoak itsasoko ekosistemetan isurtzeak, irla flotatzaileak sortzea eragiten du, eta hondakin plastikoak eta plastiko zatiak sortzea, hala nola mikroplastikoak, urari eta biotari eragiten dietenak. Arazo hau konponbide azkarra behar duen ingurumen arazoa bihurtzen ari da [20].



Urtean 4,8-12,7 Mt plastiko isurtzen dira ozeanoetara [21,22]. Gainera, itsasoko hondakinen % 80-85 plastikoz osatuta dago [23]. Horrela 2050erako itsasoan arrain baino plastiko gehiago (pisu erlazioan) egongo dela aurreikusten da [24], 3,5 bilioi tona makroplastiko eta 2,5 Mt mikroplastiko metatuz itsas-azalean [16]. Tamainaren arabera, plastikozko hondakinak hiru multzotan sailkatzen dira: makroplastikoak ( $\geq 2,5$  cm), mesoplastikoak (2,5 cm - 5 mm) eta mikroplastikoak ( $\leq 5$  mm) [25]. Itsas-inguruneko hondakin plastiko ohikoenak PP, PE eta PET dira [6]. Ozeanoetan aurkitutako plastikoaren konposizioa honako hau da: HDPEko eta PETeko botilak, ontziak eta enbalajeak; PE eta PPko plastikozko poltsak; eta nylonezko edo PETeko ehungintzako zuntzak, besteak beste [26].

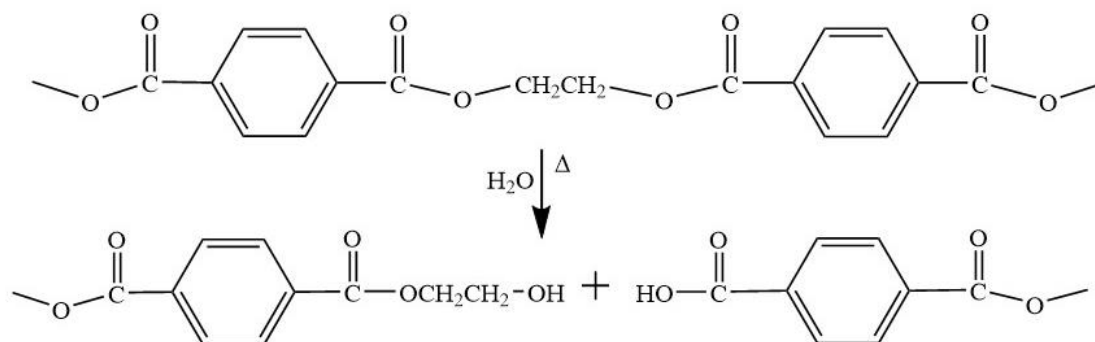
Plastikoen egonkortasun eta iraunkortasun handia dela eta, degradazio-denbora luzeak behar dituzte, horregatik ingurumenean metatzeko joera dute, ingurumen-arazo handi bat bihurtuz [27]. Beraz, hondakin hauek berrerabili, birziklatu edo errekontza bidez energia berreskuratu ahal izateko, material hauen bilketa eta tratamenduak egoki burutzea beharrezkoa da. Itsas-hondakinen birziklatze metodoak hiri-hondakinen antzekoak dira, baina itsas-ingurumen baldintzak plastikoen degradazioa ekarri dezakeela kontuan hartu behar da birziklapen metodoa baldintzatuz. Itsasoan, eguzki-erradiazioa, itsasoko gazitasuna, oxigeno atmosferikoa, itsasoetako eta ozeanoetako tenperatura-aldaketak, eta olatuekin edota beste elementu batzuekin igurzteak, hala nola harkaitzekin kolpatzea, kontuan hartu behar dira [26,28].

### 1.3. Polimeroen degradazioa

Degradazioa honela definitzen da: polimero kate baten haustura partziala edo osoa [28]. Hori hainbat ingurumen-faktoreen ondorioz gertatzen da, hala nola tenperatura, hezetasuna, erradiazioa, entzimak, organismoak eta estres mekanikoa, besteak beste [20,29]. Ondorioz, egitura kimikoaren eraldaketa bat, masa molekularren gutxitzea, propietate mekanikoen edota egonkortasun termikoaren murrizketa eta morfologiaren aldaketa, hala nola kolorazioa eta hondakinen eraketa, gerta daitezke [29,30]. Muturreko baldintzetan, hala nola itsas-ingurunean, plastikoen degradazio handiagoa jasaten dute eta itsasoko hondakinak egoera okerragoan daude hiri-hondakinekin alderatuta. Lehen esan bezala, erradiazio ultramoreak (UV), tenperaturak, oxigenoak eta marruskadura mekanikoak plastikoen degradazioan eragiten dute. Bost degradazio-prozesu mota gerta daitezke itsas-ingurunean: hidrolitikoa, termo-oxidatzailea, mekanikoa, biologikoa eta fotodegradazioa [28].

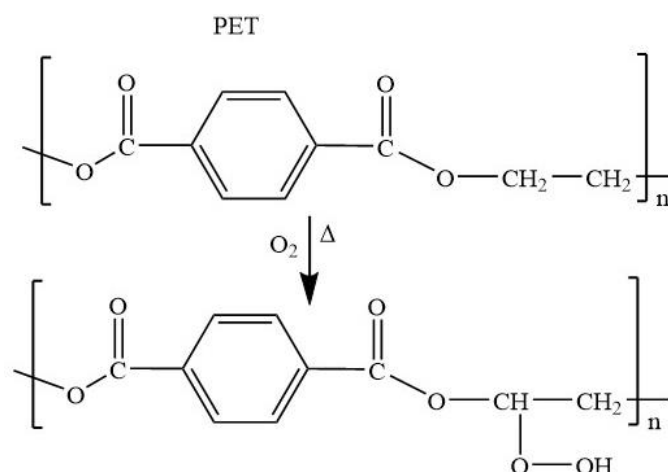
PET materialetan egitura eta kristaltasun aldaketak edo katearen egitura aldaketak gertatzen dira itsas-inguruneak eragindako degradazioaren ondorioz [31–34]. Aldaketa hauek degradazio hidrolitikoarekin erlazionatu daitezke, poliesterrak, PET kasu, hezetasunarekiko sentikorrek baitira. Hala ere, tenperatura baxuetan erreakzio honetan ur molekulen iragazkortasunak eragina

du. Degradazio hau PET esterifikazioaren alderantzizko erreakzioa da [27]. Degradazio hidrolitikoak eremu amorfoko ester-loturan eragiten du, talde funtzional azidoen eta alkoholikoen eraketa eta ester-loturaren apurketa eraginez, masa molekularren gutxitzearekin batera [20,27], 1.2 Irudian ikus daitekeen bezala. Kate amaierako talde karboxilikoak erutzen direnean, PETaren hidrolisia erreakzio autokatalitiko bilakatzen da [27].



1.2. Irudia. PETaren degradazio hidrolitikoa.

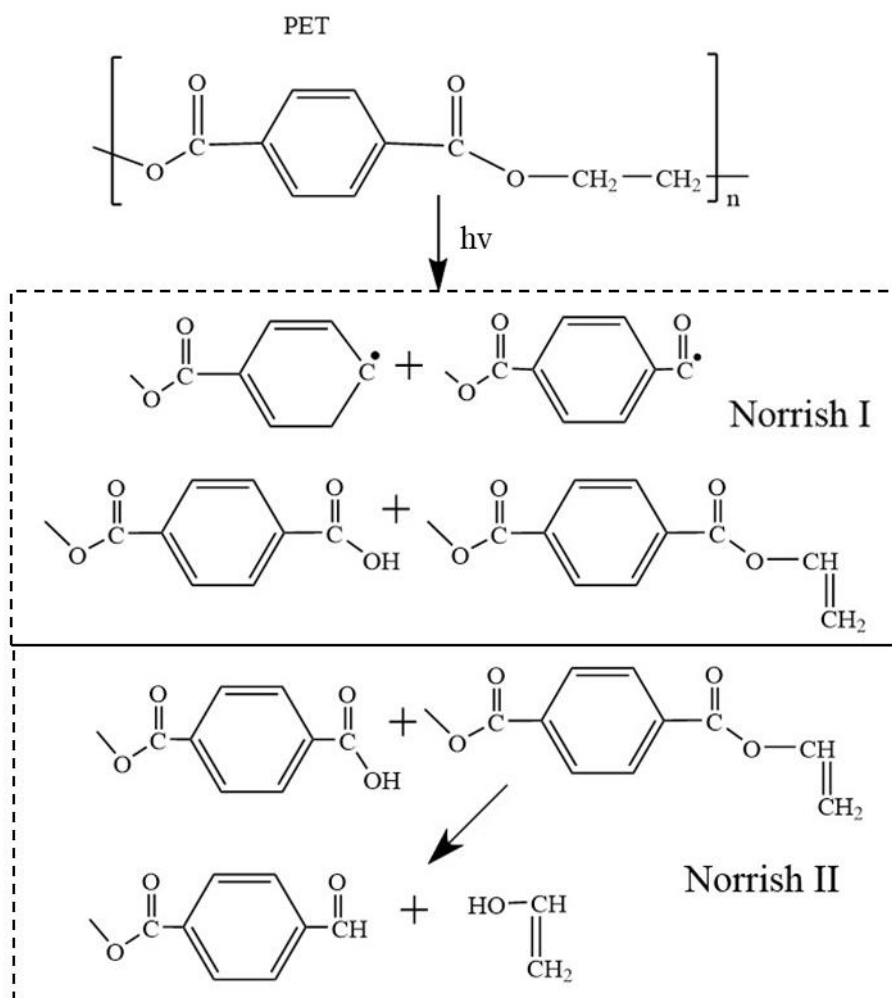
Ingurugiroan gertatzen den beste degradazio bat oxigeno ingurunean ematen den degradazio termo-oxidatzailea da, Bolland mekanismoa bezala azaltzen dena [20]. Degradazio hau kate nagusiaren metileno taldean hidrogenoa oxigeno molekulen bidez erauziz hasten da, eta ondorioz hidroperoxido taldeak sortzen dira [20,29], 1.3 Irudian azaltzen denez. Mekanismoa guztiz azalduta ez dagoen arren, hidroperoxido horiek kate nagusian makroradikalak eratuz eta oxigenoa duten beste espezie batzuk eratuz hasten dela uste da [20]. Degradazio horren emaitzak talde karboxiliko gehikuntza eta masa molekularren galera dakarte [27].



1.3. Irudia. Hidroperoxido taldeen eratzea.

PETaren beste degradazio-bide garrantzitsu bat fotodegradazioa da [27]. Kasu honetan, erradiazio iturria UV argia da, eta literaturak Norrish I, Norrish II eta foto-friesen erreakzioak gertatzea iradokitzen du [20,35]. UV argiak azkar degradatzen ditu PET materialak, kate haustura eraginez eta kate amaieran karbonilo taldeen sortzea (Norrish II) eta saretze lotura-puntuen eratzea

(Norrish I) dakar [20,36]. Proposatutako fotodegradazio mekanismoa 1.4 Irudian agertzen da.



1.4. Irudia. PETaren fotodegradazio eskema.

Era berean, fotodegradazioak binil esterrak eratzea eragiten du, polienoen eta beste koloredun konjugatu batzuen eraketarekin saretze-puntu gisa ere joka dezaketenak [20,27]. Polimeroak hauskor bihurtzen dira eta gainera gainazal pitzatuak ere garatzen dituzte [27,29]. Beraz, fotodegradazioaren produktu nagusiak kate amaierako hidroxilo eta karboxilo taldeak direnez, materialetan Fourier-en transformatu bidezko infragorri espektroskopia (FTIR) bidez aldaketak ikusi daitezke, hidroxilo eta karboxilo eskualdeak aztertuz [29,36].

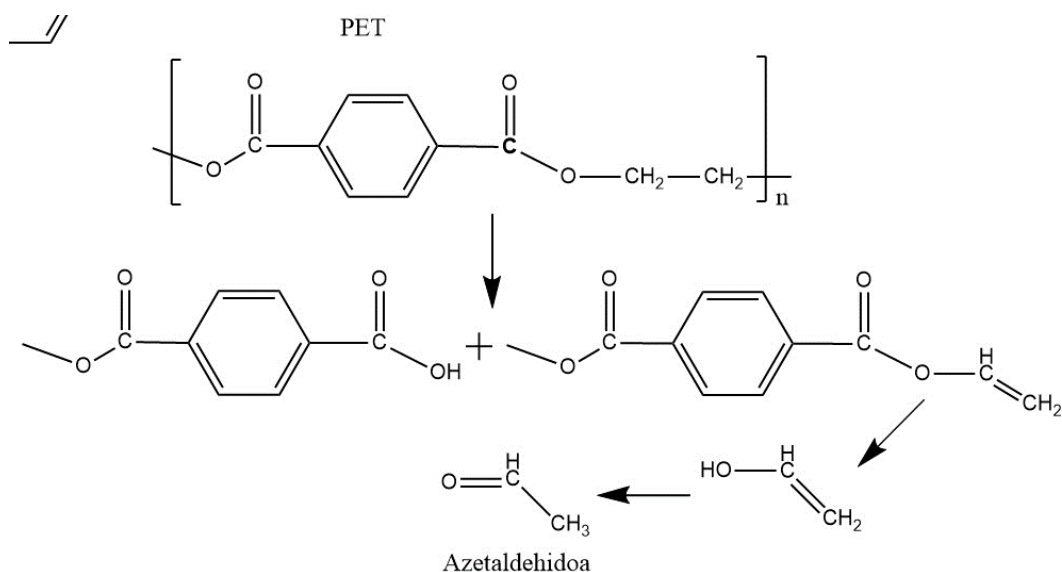
Itsas-ingurunean gerta daitezkeen beste bi degradazio, biodegradazioa eta degradazio mekanikoa dira, nahiz eta ez diren hain ohikoak. PETa, plastiko gehienak bezala, oso erresistentea da biodegradagarritasunarekiko, eta hainbat urte behar ditu degradazioa osatzeko [20]. Poliester hau egonkorra izan daiteke itsas-ingurunean hamabost bat urtez [37]. Nahiz eta, ester talde funtzionalak gutxitu, degradazioaren seinale, oro har, plastikoek ehunka edo milaka urte iraun dezakete itsasoan [28,37], eta, horrela, itsas-hondakinak hidrosferan metatzeko arriskua handitzen da [38]. Hala ere, azken hamarkadaz geroztik, zenbait ikertzailek mikroorganismo jakin batzuek

PETa eta beste plastiko batzuk biodegradatzeko aukera aztertzen ari dira [39]. Gainera, poliesterrak estresak eragindako degradazio-erreakzioa ere jasan dezakete estres mekanikoaren, olatuen eta mareen eraginaren eta urraduraren eraginpean daudenean. Horren ondorioz, degradazio mekanikoak hainbat aldaketa eragiten ditu, hala nola masa molekularra murriztea, kolorazioa, polaritatea handitzea edo saretzea, besteak beste [28,29].

Azkenik, plastikoentzako eta bereziki PETarentzako beste degradazio garrantzitsu bat degradazio termo-mekanikoa edo termikoa da. 250-350 °C arteko tenperatura altuetan gertatzen da hori, eta birziklatze termo-mekanikoan gertatzen den degradazioarekin lotzen da batez ere [20].

Degradazio termikoa kate nagusiko ester taldeen ausazko loturen eraldaketan datza, eta binilo esterrak eta kate amaierako karboxilikoak sortzen dira. Binilo alkohola, binilo esterra transesterifikatuz lortzen da, zeina berehala azetaldehido bihurtzen den tautomatizazioaren bidez [20,29]. Eskema 1.5 Irudian agertzen da. Azetaldehidoa askatzea kritikoa da ur botilen industrian, uraren zaporea alda bait dezake [40].

Hala ere, degradazio termikoak beste degradazio produktu batzuk ahalbidetzen ditu, hala nola etilenoa, oligomero zikliko aromatikoa, bentzenoa, karbono dioxidoa eta karbono monoxidoa, besteak beste [41]. Horrela, tenperatura altuko tratamendu termikoan kate amaierako taldeak sortzeaz gain, hala nola karboxilo taldea, masa molekularren beherakada eta koloreztatzea ere gerta daitezke [29]. Hainbat degradazio ere gerta daitezke elkarrekin, adibidez prozesamendu termo-mekanikoan, karboxiloaren kate amaierako taldearen kontzentrazioa handitzeak, hidrolisiaren abiadura ere handitzea dakar, eta horrela PETaren degradazio hidrolitikoa erreakzio autokatalitiko bihurtzen da [42].



1.5. Irudia. PETaren degradazio termikoa.

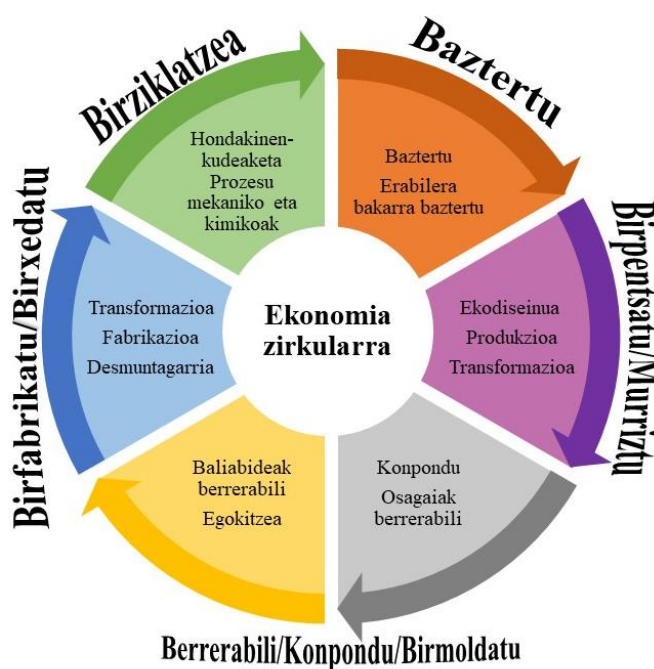
## 1.4. Ekonomia zirkularra

Erabilera bakarreko plastikoak dira plastikoen ekoizpena handitzeko arrazoi nagusia, ekonomia linealean oinarritua dago, non plastikoak sortu, erabili eta deuseztatzen diren, 1.6 Irudian adierazten den bezala [43].



1.6. Irudia. Ekonomia linealeko fluxu-diagrama.

Plastikoen ekoizpenak petrolioaren urteko eruzketa globalaren % 4-8 kontsumitzen du, eta plastikoak birziklatu beharrean baztertu egiten badira, baliabide horiek galdu egiten dira [44]. Horrela, plastikoen kutsadurari aurre egiteko irtenbiderik onena ekonomia zirkular batera igarotzea da [3]. Ekonomia zirkularrean, funtsezkoa da baliabideen eraginkortasuna handitzea eta ingurumen-inpaktuak murriztea balio-kateetan. Hori lortzeko, ekonomia zirkularreko bederatzi estrategia edo printzipio hauetako bat edo batzuk aplika daitezke: Baztertzea, birpentsatzea, murriztea, berrerabiltzea, konpontzea, birmoldatzea, birfabrikatzea, birxedatzea eta birziklatzea (1.7 Irudia) [45,46].



1.7. Irudia. Ekonomia zirkularreko strategiak.

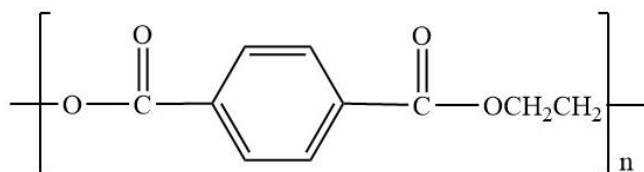
Gaur egungo gizarte-jakintzak hondakin plastikoak berreskuratu eta birziklatzeko fasera bideratzen du ikerketa [47]. Hala ere, ekonomia zirkular itxi baterako trantsizioa ezin da lortu hondakinen tratamendua bakarrik aldatuz, baizik eta balio-kateko beste fase batzuekin



konbinatuz, hala nola diseinuarekin, ekoizpenarekin eta erabilerarekin [48]. Izan ere, Europar Batasuneko (EB) Ekonomia Zirkularreko Plastikoen Estrategiak plastiko birziklatuak areagotzea eta plastikoen erabilera jasangarriagoa lortzea beharrezkoa dela adierazten du [49]. Horrek agerian uzten du ekonomia zirkularerako trantsizioa hobetzeko ezagutza zientifikoa garatzeko premia globala, birziklatzea estrategia orokor baten eredu gisa hartuz, beste batzuen artean [48,50].

### 1.5. Poli(etilen tereftalato)a (PET)

PETA polimero termoplastiko erdikristalinoa da, aromatiko-alifatiko gisa sailkatua,  $(C_{10}H_8O_4)_n$  formula enpirikoa duena eta unitate errepikakor bakoitzeko 192 g/mol-ko masa molekularra duena [51,52]. Egitura kimikoa 1,8 Irudian agertzen da. 1,38 g/cm<sup>3</sup>-ko dentsitatea du eta biskositate intrintsekoa (IV) 0,4 eta 0,9 dl/g artekoa izan ohi da, PET motaren edo aplikazioaren arabera (1.1 Taula) [53,54]. PETaren beirazko trantsizio tenperatura ( $T_g$ ) 70-80 °C ingurukoa da, eta urtze-tenperatura 250-260 °C ingurukoa [10,53]. Karbonoaren, oxigenoaren eta hidrogenoaren ehunekoa % 60, % 30 eta % 4koa da, hurrenez hurren, errausts kopuru arbuia garri batekin [55].



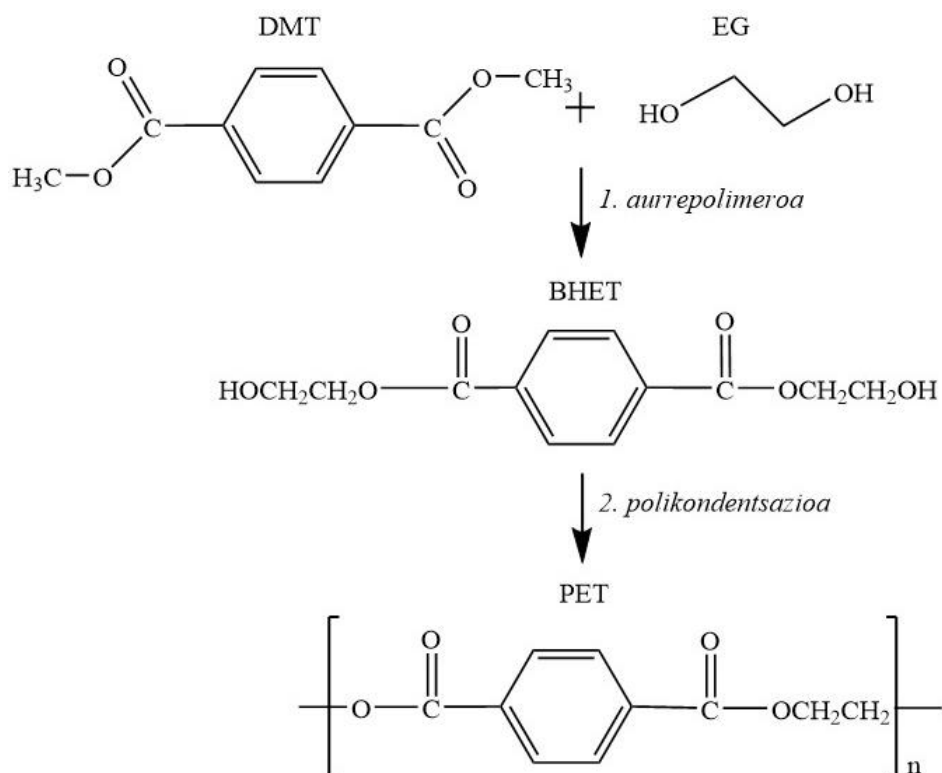
1.8. Irudia. PETaren egitura kimikoa.

PET mota	IV (dl/g)
Ehungintza	0,4-0,7
Film gradua	0,6-0,7
Ur botilak	0,7-0,8
Freskagarri karbonatuak	0,8-0,9

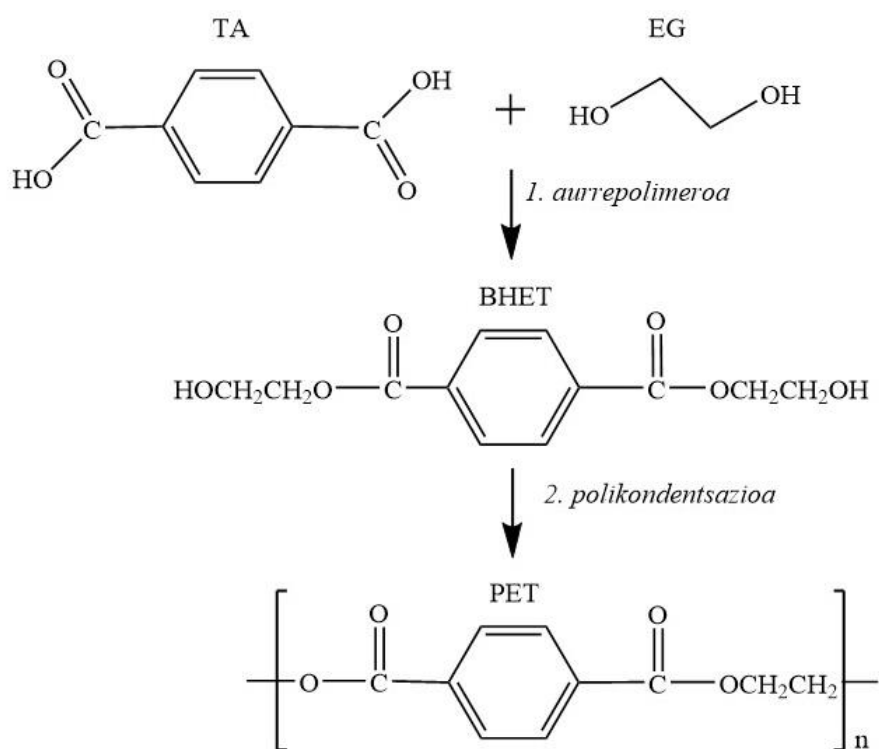
1.1. Taula. Biskositate intrintsekoaren balio-tarteak PET motaren arabera.

Poliester honen ekoizpena bi etapatan egin ohi da: lehenik, aurrepolimero baten sintesia egiten da, batez ere bis(2-hidroxiethyl) tereftalatoa (BHET), eta ondoren, polikondentsazioa gertatzen da [56]. Lehen sintesia 1941eko da, non azido ftalikoaren (TA) ikerketa batean, Whinfield J.R. eta Dickson J.T.k PETA lortu zuten [57,58]. Hasiera batean, aurrepolimeroaren sintesia dimetil tereftalatoaren (DMT) eta etilen glikolaren (EG) transesterifikazioa izan zen 1:2,4-ko proportzioan 200-290 °C-tan, metanola destilatuz sintesiak aurrera egin ahala [56,59]. Hala ere, 1960an TA purua, EGarekin eta 250 °C-tan termoplastiko honen sintesirako erabiltzen hasi ziren [59]. Gaur egun, bi metodoak erabiltzen dira: zuzeneko esterifikazioa TArekin eta

transesterifikazio-erreakzioa DMTarekin, zeinak ester bat beste batean bihurtzen duen [55,56,59–61]. Sintesi-erreakzioak 1.9 eta 1.10 Irudietan azaltzen dira, hurrenez hurren [20,52].



1.9. Irudia. PETaren sintesirako TA eta EGaren arteko zuzeneko esterifikazioa.



1.10. Irudia. PETaren sintesirako DMT eta EGaren arteko transesterifikazio erreakzioa.

PETA munduan gehien ekoizten den plastikoetako bat da, munduko plastiko-produkzioaren sailkapenean bosgarren postuan dago, urtean 70 Mt-ko ekoizpenarekin [10,14]. Poliester hau sektore ezberdinetako hainbat produktuen fabrikazioan erabiltzen da, filmetan, geruza anitzeko materialetan eta plastikozko errefortzuetan besteak beste [62]. PETaren aplikaziorik ohikoena botilen fabrikazioa da (% 51), eta, ondoren, laminak eta filmak (% 13,8), elikagaien ontziak (% 9,1) eta elikaduraz kanpoko produktuak (% 6,1). Azken bi hamarkadetan, PETA ingeniari-tza munduko polimerorik garrantzitsuenetakotzat hartu da [63,64], bere egonkortasun fisiko-kimikoagatik, bere propietate mekaniko eta gas iragazkortasun baxuagatik [62,65–67]. Gainera, dentsitate txikia, malgutasun handia eta kostu txikia direla eta, poliester hau oso material erakargarria da industrietzat [68]. Horregatik, gaur egun poliester hau ur minerala, edariak eta olioak ontziratzeko material nagusia da [65].

Beraz, PET plastikoaren ekoizpena esponentzialki hazi da azken urteotan. 2000. urtean, material horren eskari globala 6,4 Mt-koa zen, 2010ean ia bikoiztu egin zen, 12,6 Mt-ra iritsi arte, gaur egun 33 Mt-ra iristen da eta 2024an 35,5 Mt-ra igotzea espero da [55,69]. Produkzio handiaren ondorioz, PET hondakinen bolumena etengabe handitzen ari da. Plastic Recyclers Europe, Petcore Europe eta European Federation of Bottled Waters elkarteek egindako ikerketa baten arabera, 2018an 4,3 Mt PET hondakin sortu ziren European, eta horietatik % 45 (1,9 Mt) baino ez zen bildu [70], eta itsasoan PET kopuru handi batek amaitu zuen. Hala ere, itsas-hondakinen kudeaketa eta birziklatzea zailagoa da hiri-hondakinena baino. Lehenik eta behin, material horien bilketa arazo larria bihurtzen ari da ozeanoetan eta itsasoan, eta, gainera, itsas-ingurunean jasaten den degradazioaren ondorioz, birziklatu beharreko materialaren kalitatea eskasa da, eta kasu batzuetan ez da egokia gehien erabiltzen diren birziklatze prozeduretarako.

### 1.6. PETaren birziklapena

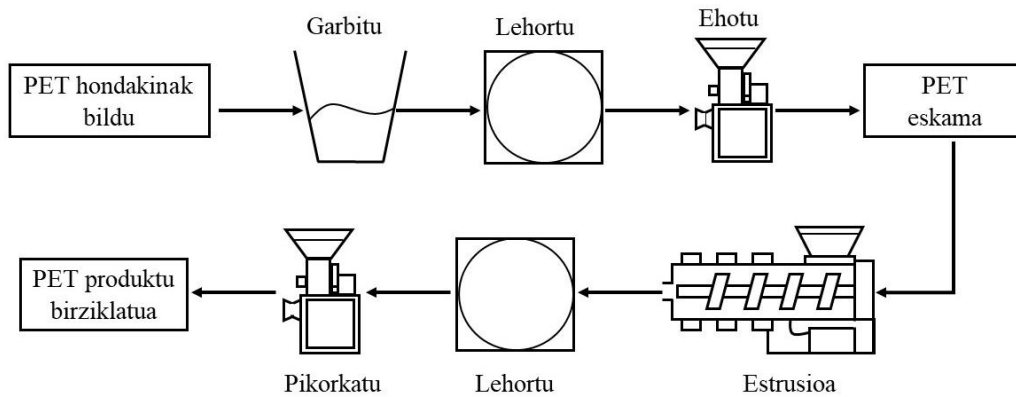
Baldintza normaletan, PET plastiko ez-biodegradagarria da, deskonposizio natural motelarekin, organismo ezagun batek ere ez baitu bere molekula handia kontsumitzen [54]. Beraz, birziklatze-prozesuak dira PET hondakinak murrizteko bidea [71].

Gaur egun, hiru dira PET hondakinak berreskuratzeko edo birziklatzeko prozesurik hedatuena: birziklatze termo-mekanikoa [72], birziklatze kimikoa [73] eta aprobetxamendu energetikoa [74].

#### 1.6.1. Birziklatze termo-mekanikoa

Birziklatze termo-mekanikoa gaur egun PET hondakinetarako gehien erabiltzen den metodoa da, bere sinpletasun eta kostu baxuagatik. Metodo hau 1977. urtean ezarri zen [54]. Prozesua hondakinen bereizketarekin, garbiketarekin, lehortzearekin eta ehotzearekin hasten da, izan ere, hauek kalitate handiko azken produktu bat lortzeko funtsezko urratsak dira [75,76]. Horrela prestatutako PET eskamak tenperatura altuan urtzen dira (250-260 °C) eta estrusora batean

nahasten dira azken material homogeen bat lortzeko, azkenik lehortu eta pikorkatzeko. Ondoren, pelletak lehengai gisa erabiltzen dira plastikozko beste produktu batzuetan. 1.11 Irudian prozesu termo-mekanikoaren eskema erakusten da [76,77].



1.11. Irudia. Birziklapen termo-mekanikoaren eskema.

Esan bezala, PETa botila-botila birziklatze motarako ontziratze polimerorik egokienetako bat da, beste materialetatik bereiztea erraza delako eta gehigarririk behar ez duelako, beste arrazoi askoren artean [78]. Gaur egun, mundu osoko hainbat enpresek kontsumo osteko PETa birziklatzen dute, batez ere botilak, ontziratze laminak edo zuntzak ekoizteko prozesamendu termo-mekanikoaren bidez [79]. Zuntzen artean, interesgarrienak 5 eta 150  $\mu\text{m}$  bitarteko diametroa dutenak dira ehungintzan erabiltzen direlako [79]. Handiagoak berriz, anorak, lozakuak eta jostailuak betetzeko erabiltzen dira. Hiriko PET hondakinek material gordinaren propietate fisikoetatik oso hurbil dauden propietate erreologikoak dituzte eta horrek prozesu mekanikoen bidez arrakastaz birziklatzeko aukera ematen du [80].

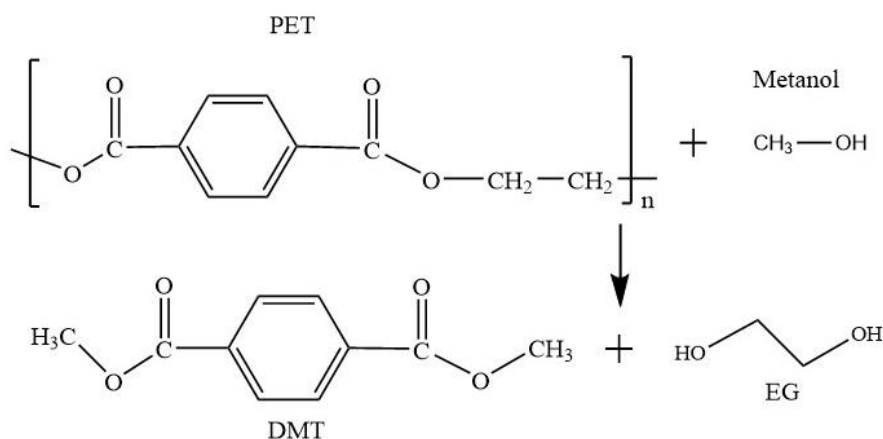
Hala eta guztiz ere, prozesu hauetan termoplastikoa tenperatura altuen, presioaren eta zizailaren eraginpean dago, eta horrek kolorazio desiragaitza eta hainbat degradazio ekar ditzake [81]. Birprozesatzean, degradazioa da arazorik garrantzitsuena. Birziklatze termo-mekanikoan gertatzen diren degradazioak degradazio termikoa, termo-oxidatzailea, hidrolisia eta mekanikoa dira [82]. Degradazioaren ondorioz, biskositatea, masa molekularra, propietate mekanikoak eta termikoak murriztu egin dira, beste aldaketa askoren artean [62,76,83,84]. Materiala etengabe prozesatzeak, tenperatura hain altuen mende jartzean, degradazioa eragiten du, kalitate gutxiagoko produktuak sortuz. Gainera, PET hondakinen konplexutasunak eta kutsadurak birziklatze termo-mekanikoa zailtzen du [75]. Beraz, birziklatu beharreko hondakinen purutasuna eta kalitatea kontuan hartu beharreko faktore garrantzitsuak dira. Hori dela eta, ondoriozta daiteke PETaren birziklatze termo-mekanikoa birziklatze sistema ona dela baina muga batzuk dituela. Birziklatze termo-mekanikoa egokia da degradazio txikiko eta purutasun handiko hondakinentzako, eta purutasun txikiagoko hondakinentzat, berriz, birziklatze kimikoa eta aprobetxamendu energetikoa gomendatzen dira [85].

### 1.6.1. Birziklapen kimikoa

PET materialak birziklatzeko beste aukera bat birziklatze kimikoa da. Horri esker, purutasun gutxiagoko PET materialak sar daitezke materialen zikloan, kalitate handiko emaitzekin despolimerizazioaren bidez [81,85]. Hala ere, alternatiba honek temperatura altuak eta energia asko kontsumitzen dituzten ekipo bereziak behar dituzte, baita disolbatzaile eta agente degradatzaile kantitateak ere [86]. Historikoki, PETa birziklatzeko metodo kimikoak honela sailkatzen dira: glikolisia [87-89], metanolisia [90], hidrolisia [91], amonolisia [92,93] eta aminolisia [92,93].

#### 1.6.2.1. Metanolisia

Metanolisia eskala komertzialean gehien aplikatzen den metodoetako bat da, metodo zaharretakoa delako [82,87]. Metanolisia termoplastikoa deskonposatzean datza, metanola temperatura altuan (180-200 °C) eta presioan (20-40 atm) erabiliz. Horrek purutasun handiko DMT eta EG sortzen ditu, hauek ere PET sintesirako lehengaiak direlarik [90,94]. 1.12 Irudian metanolisi prozesuaren eskema irudikatzen da. Gainera, metanolisiak tolerantzia handia du kutsatzaileekiko eta kalitate baxuko lehengaiak trata ditzake [95].



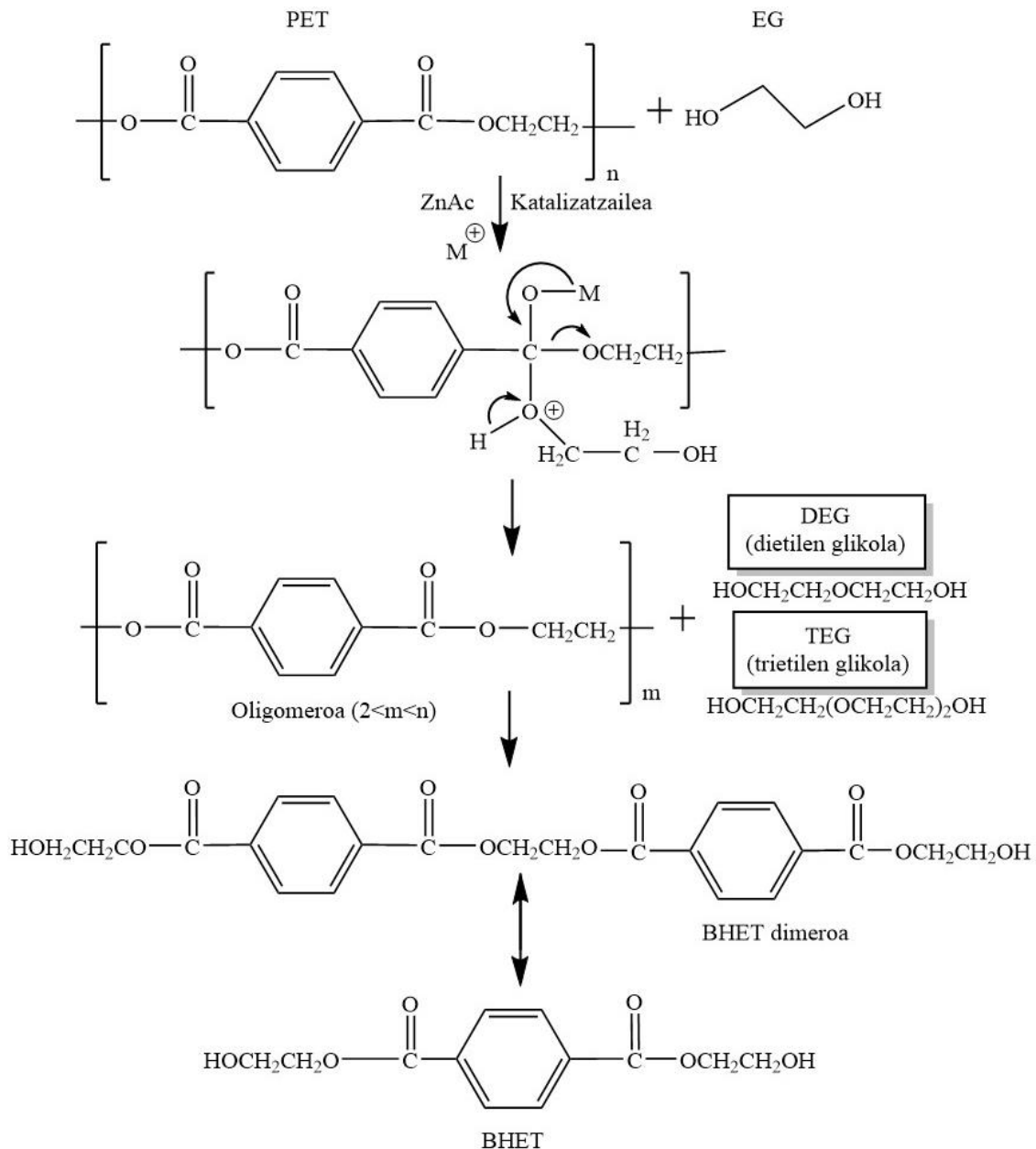
1.12. Irudia. PETaren metanolisi erreakzioa.

#### 1.6.2.2. Glikolisia

Glikolisia hondakin polimerikoen birziklatze kimikoen artean metodorik zaharrena da [96]. Bere sinpletasuna eta aldakortasuna kontuan hartuta, glikolisia da PETaren birziklatze kimikorako metodo onartuena eta ezagunena [97,98]. Gainera, metanolisiarekin alderatuta, metodo honek kostu txikiagoa duenez polimeroen despolimerizazioan gehien erabiltzen den prozesua da, hala nola poliuretanoak eta PET materialentzat [99].

Glikolisia PETaren degradazio solbolitiko bat da, non PETak EG, dietilen glikola (DEG) edo propil glikolarekin (PG) erreakzionatzen duen, besteak beste, polimero-katearen ester loturak hautsiz eta hidroxilo taldeekin ordezkaturik. Horrela, oligomero ezberdinak, dimeroak eta azkenik

BHET monomeroa lortzen dira EGaren kasuan [96,98,100]. Glikolisia 180-250 °C-tan egiten da 3-8 orduko eta katalizaturiko erreakzioetan, baldintzak erabilitako glikolaren arabera [80]. 1.13 Irudiak EGarekin burututako PET glikolisiaren eskema erakusten du [101]. Lortutako BHET monomeroa PETa produzitzeko edo polimero ezberdinak sintetizatzeko erabili daiteke, hala nola poliesterrak, poliuretanoak, binilozko esterrak edo epoxi erretxinak, besteak beste [89, 102].



1.13. Irudia. PETaren glikolisi erreakzioa [101].

BHET monomero produkzioaren erreakzio-abiadura eta errendimendua optimizatzeko, hainbat glikolisi prozesu garatu dira literaturan. Horien laburpena 1.2 Taulan erakusten dira.

## 1. Kapituluua

Baldintzak	Denbora (h)	Temperatura (°C)	Presioa (atm)	Katalizatzaile	Erlazioa PET:EG	Errendimendua (%)
Xilenoazko ingurunea [103]	1–3	170–245	-	-	1:0.5–1:3 Molarra	20
Mikrouhin-irradiazioa [51]	0.5	180–190	-	ZnAc % 0,5	1:2,1:4, 1:6 Molarra	40
Likido ionikoak [104]	5–10	160–195	1	Likido ionikoak 1–4 L	1:4 (w/w)	78
Presio erreaktorea [105]		235–275	Presio altua	ZnAc	1:1.3 (w/w)	-
Autoklabe [106]	1	260	5	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> % 1	5:86 Molarra	92,2
Presio atmosferikoa [107]	1–2	196	1	ZnAc % 1 or Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> % 1	1:7.6 Molarra	70
Potasio nitratozko bainua [108]	8	190	-	ZnAc % 0,5 CoAc % 0,5 MnAc % 0,5	1:4 Molarra	-
Presio atmosferikoa [109]	1–4	180–190	1	ZnAc % 2,35	1:4 (w/w)	91,6
Presiopean [110]	0,5–3	190–240	1–~6	-	1:1–1:4 Molarra	-
Presio atmosferikoa [111]	2–10	190	1	ZnAc % 0,25–0,75	1:4 Molarra	-
Superkritikoa [112]	0,5	450	69-148	-	-	93,5

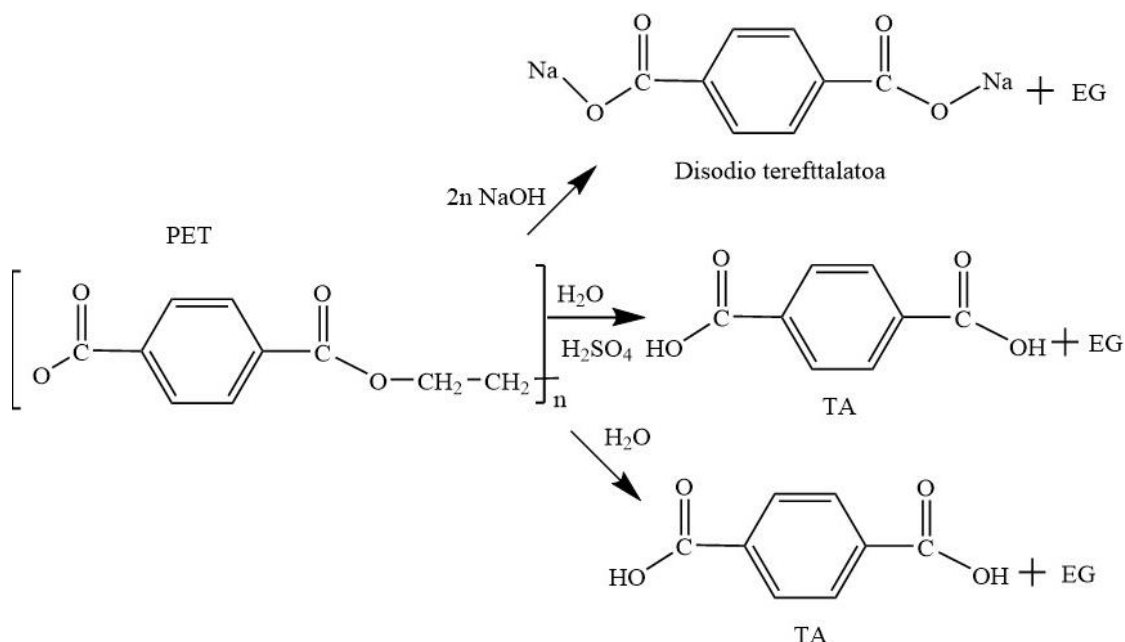
### 1.2. Taula. Glikolisi-prozedura ezberdinen baldintzak.

Aipatzekoak dira disolbatzaileak lagundutako glikolisia, non xilenoa bezalako disolbatzaile organiko bat erabiltzen den erreakzio-bitarteko gisa [103]; glikolisi superkritikoa, 450 °C eta 7 – 15 MPa presiopean [112]; mikrouhinek lagunduriko glikolisia, non 8-9 orduko berotze konbentzionalaren metodoarekin alderatuta erreakzio-denbora nabarmen laburragoa den (30 minutu), BHETaren errendimendu maximoa lortzeko [51]; eta, azkenik, erreakzio-bide gisa likido ionikoak erabiltzen dituen glikolisi katalitikoan, erreakzioak 5-10 ordu irauten du 165-190 °C-tan [104]. Aipatutako glikolisi metodoen abantailen artean, hainbat lanek zink metalean oinarritutako katalizatzaileen eraginkortasuna azpimarratzen dute [105–111]. López-Fonseca et al.-ek % 70eko errendimendua lortu zuten PET:EG 1:7,6 erlazio molarra erabiliz, presio atmosferikoan, 196 °C-tan eta ordu batean [107]. Hala ere, 1 eta 4 ordu bitartean aztertutako erreakzio-denborekin ia %

100eko konbertsioa lor daitekeela ikusi da [109]. Chen et al. [110,111] temperaturaren, PET:EG erlazioaren eta presioaren (1~6 atm artean) eragina aztertu dute. PET materialen despolimerizazioa temperatura eta PET:EG erlazioaren menpekoa dela baieztatu dute. Gainera, Campanelli et al. [113] 245 °C-tik gorako temperaturan, despolimerizazioa presio-erreaktore batean aztertu zuten, 1:2-ko PET:EG erlazioa erabiliz. Hortik, presioak PETaren despolimerizazioa areagotu egiten duela ondoriozta daiteke, BHET kopuru handiagoa lortuz. Beraz, errendimendu handia lortzeko, hainbat parametro optimizatu daitezke. Erreakzio-produktuen konposizioa ere analiza daiteke, aplikazio erabilgarriena edo eraldatzeko polimero egokiena zehazteko, erreaktibo eta baldintza egokiak erabiliz.

### 1.6.2.3. Hidrolisia

PETaren hidrolisia, katearen hausturan datza, normalean TA eta EGa lortuz. Despolimerizazioa hainbat katalizatzaile azidok susta dezake, hala nola azido sulfurikoak [91] edo azido nitrikoak [114], sodio hidroxidoa bezalako katalizatzaile alkalinoak [115] eta baita pH neutroak ere [116]. Hidrolisian polimero-kateko ester-lotura bakoitzak ur-molekula bat kontsumitzen du karboxilo eta hidroxilo talde funtzionalak osatzeko. Erreakzioa temperatura eta presio altuetan egiten da, eta erreakzio-denborak 30 minututik beherakoak izaten dira, EGarekin batera TA edo disodio tereftalatoa lortuz, pH-aren arabera. 1.14 Irudiak PET hidrolisi prozesu ezberdinak erakusten ditu [80].



1.14. Irudia. PETaren hidrolisi eskema.

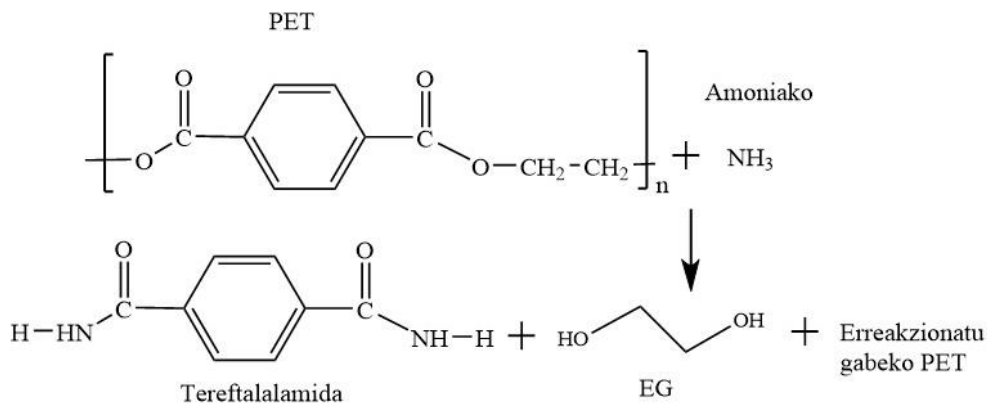
Ingurune basiko eta azidoetan hidronio ioiak eratzen dira, termodinamikoki ester taldeen hidrolisia laguntzen dutenak ester-taldearen zentro nukleofiloari protoiak emanez, horrela uraren bidezko aktibazio energia murriztuz [117,118]. Hala ere, erreaktibo azidoen edo basikoen



kontzentrazio altuak erabiltzeak arazo larriak sortzen ditu erreakzioaren korrosibotasun eta sortutako ur hondakinen kantitate handiaren azido/basiko izaerari dagokienez [118]. Gainera, erreakzio horietan erabiltzen diren katalizatzaile alkalino eta azidoak berreskuratzea eta berrerabiltzea zaila da, ekoizpen-kostua handituz [118,119]. Beraz, azken hamarkadetan pH neutroko hidrolisiak interesa irabazi du [116]. Glikolisiarekin eta metanolisiarekin alderatuta, prozesu hau industrian ez da asko erabili, TAren garbiketaren kostu handia dela eta. Hala ere, bere erabilgarritasun komertziala dela eta, industria gehienek TA monomerikoa erabiltzen dute PETaren sintesirako lehengai gisa. Beraz, hidrolisia birziklatze prozesu garrantzitsua bihurtzen ari da [80, 116, 120].

#### 1.6.2.4. Amonolisia

PETa despolimerizatzeko amoniako anhidridoa erabiltzean datza, tereftalamida sortuz [92,93]. Hau azido tereftalonitriloan bihurtu liteke, eta ondoren para-xileno diamina edo 1,4-bis (aminometil) ziklohexanoan [121]. Despolimerizazio eskema 1.15 Irudian agertzen da. Erreakzioa 120-180 °C-tan egin ohi da 1-7 ordutan 1 MPako presioan. Erreakzioaren ondoren, produktua iragazi, urarekin garbitu eta 80 °C-tan lehortzen da amida biltzeko. Emaitza oso onak lortu dira literaturan, % 99ko purutasunarekin eta % 90etik gorako errendimenduarekin [122]. Amoniakoarekin, presio baxuan etilen glikol ingurunean, 70 °C-tan, 1:6ko PET:NH<sub>3</sub> erlazio batekin, tereftalamida % 87ko errendimenduarekin lortu da [122].

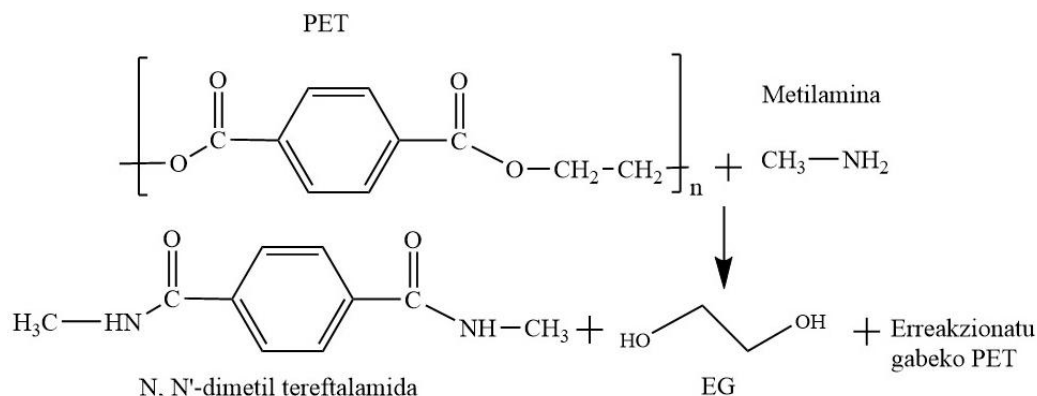


1.15. Irudia. PETaren amonolisi eskema.

#### 1.6.2.5. Aminolisis

Azkenik, PETa despolimerizatzeko aminolisiak amina primarioak erabiltzen ditu ur fase ingurunean, hala nola metilamina, etilamina eta etanolamina, besteak beste, TA diamidak eta EGA sortuz [92]. N,N dimetil tereftalamidaren eraketa PET hondakinen aminolisiaren degradazioaren ondorioz ekoizten da, metilamina urtsua erabiliz [93], 1.16 Irudian adierazten den bezala. Metilamina 10:1 proportzioan (metilamina:PET) erabiltzen da 40 °C-tan, erreakzio-denbora ezberdinetan etengabe irabiatuz eta % 17 inguruko amina balioa lortuz [93,123]. Aminolisia

erreakzio berde gisa defini badaiteke ere, ez da askotan eskala industrialean erabiltzen. Aminolisi prozesu gehienetan PET hauts edo zuntz moduan erabili da [112,123].



### 1.16. Irudia. PETaren aminolisi eskema.

Aipatutako birziklapen prozesu kimikoen artean, metanolisia eta glikolisia bakarrik erabiltzen dira eskala industrialean, nahiz eta duela gutxi hidrolisia ere sartu den. Tesi hau, PET glikolisi erreakzioaren optimizazioan zentratu da [124,125].

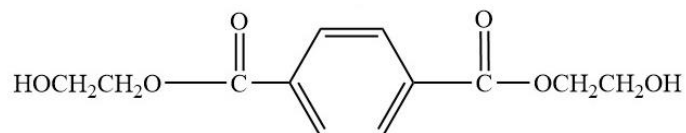
#### 1.6.2. Aprobetxamendu energetikoa

Hirugarren birziklapen-metodoa, balorizazio energetikoa, purutasun baxuko plastikoentzat gomendatzen da, hala nola itsas-ingurunetik berreskuratutako PET oso degradatuarentzat, non baldintza zorrotzak nagusitzen diren. Metodo hau PETaren erraustean datza, errekuntzan askatutako beroari etekina ateratzeko [80]. Horrela, PET erregai gisa erabiltzen da eta erre egiten da, bere izaera hidrokarbonatua aprobetxatuz, prozesuan energia askatzen da karbono dioxidoa eta ura lortzearekin batera [26]. Metodo honen abantaila nagusia PET materialaren konposizioan edo kalitatean energia berreskuratzeke mugarik ez duela da [126]. Literaturan, PET materialetarako 21,9-24,0 MJ/kg inguruko beheko berotze-ahalmenen (BBA) emaitzak aurkeztu dira [127-129].

Hala ere, berreskuratze metodo honek isuri atmosferikoak dakartza, hala nola karbono monoxidoa, gas azidoak eta partikulak, ingurumenaren aldetik onuragarriak ez direnak. Birziklatzeko metodo honen emisio gehienak erraustegiaren errekuntzarekin lotuta daude. Hala ere, nabarmendu behar da, konposatu organiko lurrunkorren iturri nagusia hondakinen bilketa dela, garraioaren ondorioz, eta aldiz, metal astunen, partikulen eta HClaren iturri nagusia gas azidoak garbitzeko erreaktiboek ekoizpena dela [126]. Beraz, ingurumen-inpaktua aztertzean, prozesu guztiak hartu behar dira kontuan, ez bakarrik errekuntza-emisioak. Beraz, aprobetxamendu energetikoa plastiko oso degradatuen alternatiba izan beharko litzateke, hau da, birziklatzeko beste metodo batzuk egokiak ez direnean. Horregatik, PETa birziklatzeko hirugarren eta azken aukera bihurtzen da.

## 1.7. BHET

BHET, PETa glikolisi erreakzioan despolimerizatu ondoren lortzen den monomeroa da, beste era batera esanda, azido tereftalikoaren eta etilen glikolaren esterra da, PETa sortzeko bitarteko monomeroa [96]. BHETaren formula molekularra  $C_{12}H_{14}O_6$  da, 254 g/mol-ko masa molekularrarekin [50,130]. Bere egitura kimikoa 1. 17. Irudian ikusi daiteke.



1.17. Irudia. BHETaren egitura kimikoa.

Monomero hau polimero ezberdinen sintesian erabil daiteke, oso propietate ezberdineko material sorta zabala lortuz.

### 1.7.1. BHET, PET ekoizpenerako lehengai gisa

Ohikoa da PETaren despolimerizaziotik datorren BHET birziklatua PETa ekoizteko erabiltzea. Beraz, erreakzio itzulgarritzat har daiteke. Literaturan glikolisiaren bidez hiriko PET hondakinetatik lortutako BHETa erabiltzen duen PETaren sintesiaren berri eman da [131]. Glikolisi bidez lortutako BHETa eta EGa polikondentsazio-erreaktoreari gehitzen zaizkio, 230 °C-tan 2 orduz. Ondoren, polikondentsazio-erreakzioari ekiteko, 260-280 °C-ra berotzen da 100 Pa-ko presioan eta 10 rpm-ko biraketarekin. Erreakzioa eteten denean, 230 °C-tan  $N_2$  gasa erabiltzen da EG soberakina kentzeko, eta hortik aurrera birsortutako PETa 90 °C-tan labean 24 orduz lehortzen da.

### 1.7.2. BHETa polimero berrien lehengai gisa

BHETa polimero berriak sintetizatzeko ere erabilia izan da [98], arruntenak, poliester asegabeak [132], binilozko esterrak [133], epoxi erretxinak [134] eta poliuretanoak [135] izanik.

Azken urteotan, hainbat ikerketek PET glikolisi-produktuak erabili dituzte poliester asegabeen (UP) sintesirako lehengai gisa [136]. UPak PETaren glikolisi produktuak eta diazido asegabeen poliesterifikazioa bidez lortzen dira eta ondoren poliester hau estireno monomeroarekin gurutzatuz [132]. Propietate fisiko-kimikoak, hala nola gelifikazio denbora eta polimerizazio maila, poliesteraren katearen izaera eta estireno:poliester erlazioa aldatuz kontrola daitezke [136]. Duque-Ingunza et al.-ek UP bat sintetizatu zuten, PETaren glikolisitik lortutako BHETa eta anhidrido maleikoa (MA) diazido asegabe baten sintesirako erabiliz, BHET (-OH taldeak):MA (-COOH taldeak) 1,1:1,0 erlazio molar konstantea erabiliz [132]. Poliesterifikazio-erreakzio tenperatura (135, 150 eta 180 °C) eta denbora (1, 4, 6 eta 8 h) aldatuz, sintetizatutako

UPen biskositatea, tenperatura eta denborarekiko proportzionala dela ondorioztatu zuten, denbora luzeetan eta tenperatura altuetan, biskositate emaitza altuak lortuz.

Beste alde batetik, Atta et al. PET glikolisitik lortutako produktuak erabiliz epoxi erretxina eta binil esterraren sintesia aztertu zuten [137]. Epoxi erretxina epiklorohidrinarekin eta PETeko glikolisi-produktuekin prestatu zuten. Sintetizatutako epoxia binil esterrak egiteko erabili zen. Epoxi kate amaierako taldeak zituen epoxi erretxinak azido akrilikoarekin edo metakrilikoarekin erreakzionatuz UPen sintesirako kate-muturretan talde akriliko edo metakriliko dituzten ester erretxinak prestatu ziren [98].

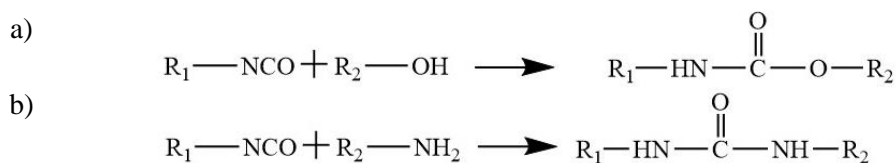
Azkenik, literaturan BHET komertziala edo birziklatze bide desberdinetatik lortutako BHETA poliuretanoen (PU) sintesirako erabiltzen duten hainbat lanen berri ematen da. Mafi et al. PU termoplastikoak sintetizatu zituzten, BHET komertziala eta diol gisa polikaprolaktona (PCL) erabiliz hainbat proportziotan, BHET edukia % 20 izatera iritsi arte [135]. Azken urteotan, PET hiri-hondakinetatik berreskuratutako BHETA oso erabilia izan da PUak garatzeko hainbat aplikaziotarako. Adibidez, Cevherrek eta Sürdemek [138] PU itsasgarriak sintetizatu zituzten, PET botilen hondakinetatik glikolisi bidez berreskuratutako BHETA erabiliz, errizino-olioarekin eta difenilmetano diisozianato (MDI) aromatikoarekin batera, gainera, hainbat proportzio ezberdin aztertu zituzten. Itsasgarrien errendimendu onena BHETaren % 20 eta errizino-olioaren % 40 edukia zuten formulazioarekin lortu zen. Jamdar et al. [139] linazi-olioan eta BHETean oinarritutako polioli ekologikoa sintetizatu zuten, elektroizpien irradiazioaren bidez birziklatutako PETetik eratorritako BHETarekin hainbat poliisozianatoekin erreakzionatuz, errendimendu altuko PU termoeogonkorren estaldurak ekoizteko. Gainera, Li Q. et al. [140] uretan oinarritutako PU bat sintetizatu zuten, kate-luzatzaile gisa PET hondakinetatik berreskuratutako BHETA erabiliz, propietate mekanikoak, propietate itsasgarriak eta egonkortasun termikoa nabarmen hobetuz, eta aldi berean uraren xurgapena murriztuz. Glikolisiaren bidez ehunen hondakinetatik birziklatutako BHETA ere erabili da PUaren bits zurrinak sintetizatzeke, difenilmetano diisozianato polimerikoa (pMDI) erabiliz [141]. Bestalde, Bhattacharyya et al.-en hainbat lanetan [142,143] intsulina kapsulatzeke eta garraiatzeke gaitasuna duten PU-alginatozko nanopartikulen sintesirako, PET hiri-hondakinetatik birziklatutako BHETA erabili da diol gisa, hexametileno diisozianatoa (HDI) bezalako isozianato alifatiko bat erabiliz da [144].

Beraz, zenbait materialen sintesirako PET glikolizatuaren monomeroa edo BHET erabili dela baieztatzen da. Haien artean, poliuretanoen ekoizpena interesgarriena eta zabalduena da, egituraren aldakortasunagatik material mota ezberdinak lor daitezkeelako. Hala eta guztiz ere, PUen kimikan BHET birziklatua sartzeari buruzko ikerketa intentsiboa egin den arren, dakigunagatik ez dago ikerketarik non, itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikotik lortutako BHETA, PUak sintetizatzeke erabiltzen dutenik.

## 1.8. Poliuretanoak

Poliuretanoak (PU) munduko plastikorik ugarienen artean aurkitzen dira, urtean 27 Mt-ko ekoizpen globala dute [16] eta zazpigarren postuan daude munduko ekoizpen sailkapenean [14]. Sintesarako errektibo ugari daudenez, egitura oso ezberdinak eta propietate anitz dituzten materialak sintetizatu daitezke [145–147]. PUa hainbat aplikaziotan erabil daiteke, hala nola biomedikuntzan, ontzigitzan, eraikuntzan, ehungintzan, automobilgintzan, isolamendu termikoan eta akustikoan [148–151]. Gainera, PUak kimikoki birzikla daitezke beren monomero edo segmentuetan, edo berri batzuetan, gero polimero berrien sintesarako erabil daitezkeenak [152–155]. Gainera, PU termoplastikoak birprozesatu daitezke.

PUak, isoizianato baten eta hidroxilo talde baten arteko gehikuntza-erreakziotik sortutako uretano talde funtzionala dute ezaugarri, 1.18a Irudian azaltzen den bezala. Normalean, hidroxilo taldeen hornitzaile gisa poliolak erabiltzen dira. Poliuretano-urea kasuan, uretanoz gain, isoizianato eta amina-taldeen erreakzioaz osatutako urea taldea ere agertzen da, 1.18b Irudian azaltzen den bezala.



1.18. Irudia. Gehikuntza-erreakzioa **a)** uretano eta **b)** urea taldeak sortzeko.

Erreaktibo ezberdinak erabil daitezke PUaren sintesian, egitura kimiko anitzekin, horrela propietate ezberdinak sortuz.

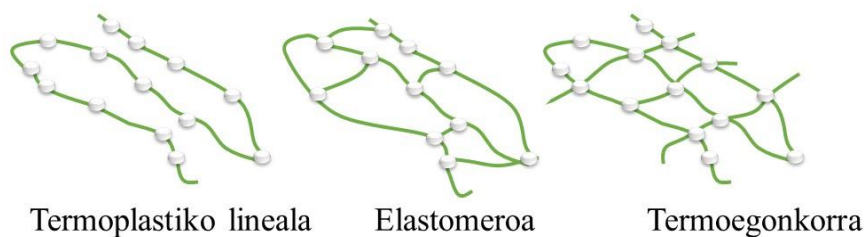
### 1.8.1. Erreaktiboak

PUak sintetizatzeko erabiltzen diren errektibo nagusiak poliola, isoizianatoa eta kate-luzatzailea dira.

#### 1.8.1.1. Poliolak

Poliolak hidroxilo talde funtzionala duten masa molekular baxuko osagaiak dira. PU sintesarako poliolak poliester eta polieter motakoak dira ohikoenak. 500-8000 g/mol arteko masa molekularra dute, eta 2-8ko funtzionalitatea. Poliolen aukeraketak ezaugarri desberdineko PU anitzen sintesia ahalbidetzen du, masa molekularrak, egiturak, kristaltasunak eta funtzionalitateak eragin handia baitute azken PUan. Polioli bifuntzional bat erabiliz, makrodiol bat, masa molekular altuko eta egitura linealeko PU termoplastikoak sintetizatu daitezke. Funtzionalitatea 3raino handituz, erretikulazio baxuko sare bat eratuko da, PU elastomero malguak sortuz. Aldiz, masa molekular baxuko (400-1000 g/mol) eta 3-8 arteko funtzionalitateko poliolarekin, PU termoegonkorrak

sintetizatzen dira, erretikulazio altuko sare bat garatuz [156]. 1.19 Irudiak polimeroen egiturak erakusten ditu.



1.19. Irudia. PU termoplastikoen, elastomeroen eta termoegonkorren egiturak [157].

Azken urteotan, ingurumen-egoera dela eta, gero eta interes handiagoa dago iturri berriztagarrietatik datozen poliolak erabiltzeko, hala nola soja-oliotik, errizino-oliotik edota beste landare-olio batzuetatik [156,158–160]. Bizi-zikloaren azterketaren ikuspuntutik, ohiko poliolak landare-olio jatorria dutenengatik ordezkatzeari ekonomia eta ingurumena errespetatzen dituen alternatiba bat da [161].

#### 1.8.1.2. Isozianatoa

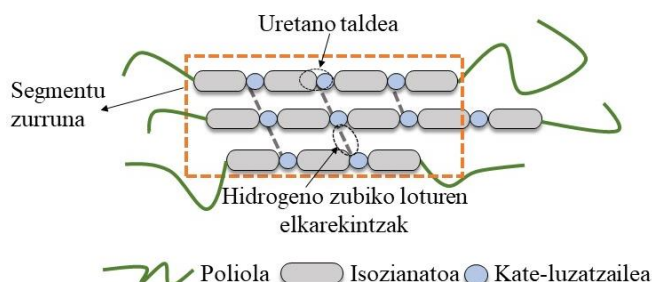
Isozianatoaren hautaketa, amaierako materialaren azken propietateen arabera izango da [148,162]. Izan ere, PU termoplastikoaren eta erretikulazio baxuko elastomeroen sintesian, diisozianato aromatikoak dira gehien erabiltzen direnak, erabilienak difenilmetano diisozianatoa (MDI) eta tolueno diisozianatoa (TDI) direlarik. Hala ere, HDI bezalako diisozianato alifatikoak ere erabiltzen dira PUak sintetizatzen [143,144], biobateragarritasun handiagoa, egonkortasun hidrolitiko eta termiko handiagoa eta, batez ere, toxikotasun txikiagoa dutelako aromatikoekin alderatuz [163,164].

Gainera, isozianatoen funtzionalitateak PUen egiturari ere eragina du. Horrela, PU termoplastikoa lortzeko diisozianato bat erabili behar da, funtzionalitate altuagoak PU termoegonkorretan erabiltzen diren bitartean. Era berean, isozianatoaren egitura kimikoa materialaren zurruntasunarekin ere erlazionatzen da, isozianato aromatikoak erabiltzen direnean, materialaren zurruntasuna areagotu egiten baita oztopo esterikoen eta kate polimerikoaren mugikortasun-murrizketen ondorioz.

#### 1.8.1.3. Kate-luzatzailea

PU termoplastikoak edo elastomeroak sintetizatzen diren kate-luzatzaileak masa molekular baxuko diolak izaten dira, isozianato aurrepolimeroarekin eta soberako isozianatoarekin erreakzionatzen dutenak, horrela uretano-taldeak PU katea luzatu egiten da [165]. Era honetan, uretano dentsitate handiko segmentuak sortzen dira, eta horiek polimero katearen segmentu zurruna osatzen dute. Gainera, alboko kateetako uretano taldeek

elkarrekintzak jardun dezakete hidrogeno-loturaren bidez, urtze-tenperatura altuko kristal-domeinuak sortzeko, 1.20 Irudia. Kate-luzatzailea kopuru txikietan gehitzen bada ere, eragin handia du PUen azken propietateetan [166].

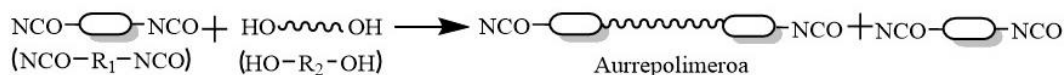


1.20. Irudia. PU segmentu zurrunak eta hidrogeno zubiko loturen elkarrekintzak.

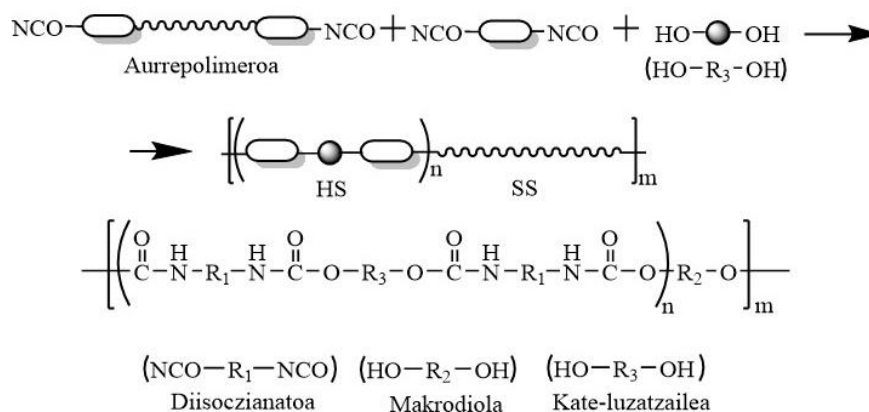
### 1.8.2. Poliuretano termoplastikoak (TPU)

TPUak blokeko kopolimeroak dira, segmentu malgu (SS) batez eta segmentu zurrun (HS) batez osatuak. Lehen azaldu bezala, HSa isozianatoaren eta kate-luzatzailearen erreakzioaren ondorioz sortzen da, eta SSak masa molekular altuko makrodiol batek osatzen du. Tenperatura baxuetan, materialen propietateak SSak kontrolatzen ditu, eta tenperatura altuetan, berriz, HSak. TPUen sintesia etapa batean edo bitan egin daiteke. Bi etapako erreakzioaren eskema orokorra 1.21. Irudian agertzen da.

#### LEHEN ETAPA



#### BIGARREN ETAPA

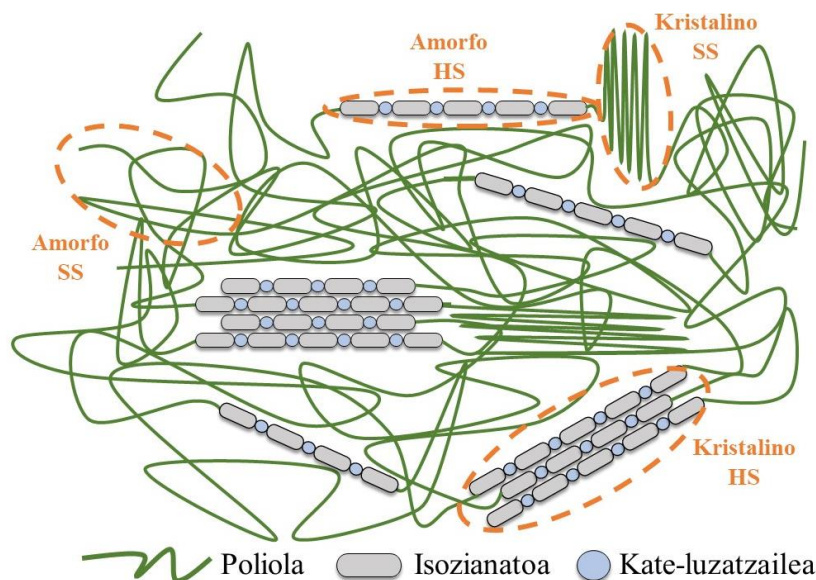


1.21. Irudia. TPUen bi etapako erreakzioaren eskema orokorra.

Lehen etapan, makrodiolak isozianatoarekin erreakzionatu ohi du, kate amaieran isozianato taldeak dituen aurrepolimero bat lortuz. Sintesisan erabiltzeko, osagaien erlazio molarraren arabera, etapa honen amaieran geratzen den isozianato kantitatea aldakorra da. Bigarren etapan,

kate-luzatzailea aurrepolimero eta erreakzionatu gabeko isozianato nahasketa homogeneousari gehitzen zaio. Horrela, kate-luzatzaileak isozianato taldeekin erreakzionatzen du, aurrepolimero kateak elkartuz segmentu zurrina eratuz eta masa molekular altuko polimero bat lortuz.

TPUak SSko domeinuak eta HSk domeinuak dituen fase bereiziko mikroegitura bat erakutsi ohi du. Banaketa hori hainbat faktoreren menpe dago, hala nola errektiboen egitura, segmentuaren luzera, segmentuaren afinitatea, kristaltasuna eta hidrogeno zubiko loturak [167]. HSak erretikulazio fisikoaz, hau da, alboko kateen N-H eta C=O taldeen hidrogeno zubiko loturen arteko elkarrekintzen bidez, fase kristalinoa sortzen dute indargarri gisa, 1.20 Irudian adierazten den bezala. Horrela, HSak egitura erdikristalinotan antola daitezke. Bestalde, SSak malgutasunaren, duktilitatearen eta berreskurapenaren arduradun dira [168]. SSA amorfoa edo erdikristalinoa izan daiteke. 1.22. Irudiak segmentu zurrinak eta malguak bereizten dituen faseetan banatutako mikroegituraren fasearen eskema erakusten du.



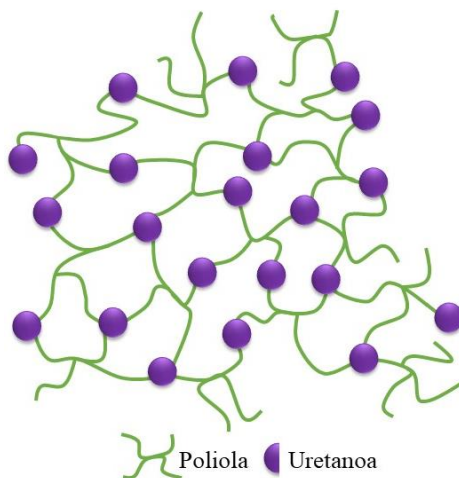
1.22. Irudia. TPUen HS eta SS banaketaren irudi eskematikoa.

### 1.8.3. Poliuretano termoeonkorrak (PU termoeonkorrak)

PU termoeonkorrak egitura saretua dute, eta normalean, ontze erreakzio batez likido izatetik solido izatera pasatzen dira. Beroa bezalako iturri aktibatzaile bat beharrezkoa da erreakzio kimikoa hasteko. TPUekin alderatuz, erabilitako poliolak funtzionalitate handiagoa du eta poliisozianato bat erabili ohi da [169]. Erreakzioa etapa bakar batean gertatzen da, eta osagaiak, poliola eta isozianatoa, nahastu ondoren hasten da. Ondu gabe, materialak ez dauzka uretano-loturarik edo lotura gutxi batzuk dauzka, aldiz, ondutako sistementzat uretano taldeen dentsitatea handia da. PU termoeonkorren saretze-maila errektiboen araberakoa da; saretze-dentsitate handia funtzionalitate handiko poliolak eta/edo isozianato polimerikoak erabiliz lortzen da, hala nola pMDI [170]. Saretze-dentsitatea ere handitu daiteke material gehigarriak erabiliz, hala nola



erretikulazio-agenteak. Oro har, erretikulazio-agenteak molekula laburrak dira, bi hidroxilo talde baino gehiago dituztena, hala nola glizerola edo trietanolamina [171].



1.23. Irudia. PU termoogonkorren egitura molekular orokorra.

## 1.9. Helburu orokorrak

Lan honen helburu nagusia itsasoko PET hondakinen birziklatzea izan da, gaur egun industrian sistematikoki birziklatzen ez den hondakin baten balorizazioa proposatzeko. Birziklatzeko hainbat metodo eta balorizazio-estrategia aztertu dira, ingurumena gehiago errespetatzen duten material berriak sortzeko, inpaktuak eta lehengaiak murrizteko, horrela ekonomia zirkularra bultzatuz.

1. Kapituluuan sarrera eta 2. Kapituluuan erabilitako material eta metodoen azalpena egin ondoren, tesi hau ondorengo kapituluetan banatzen da:

- 3. Kapituluuan hainbat PET lagin aztertu dira, hala nola PET lehengai gordina eta post-kondentsatua, eta kontsumo osteko hiri-hondakinak eta itsasoko PET hondakinak. Degradazioaren eragina aztertzeko hondakinen karakterizazioa burutu da.
- 4. Kapituluuan, itsasoko PET hondakinak balorizatzeko metodo konbentzionalenak erabili dira: birziklatze termo-mekanikoa eta aprobetxamendu energetikoa. Birziklatze termo-mekanikoan gerta litezken degradazioak ere aztertu dira.
- 5. Kapituluuan, itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikoa aztertu da, oso degradatua dagoen PETaren balorizazio alternatiba onena bezala, hots, itsas-ingurunean aurkitutako PET hondakinentzat. Birziklatze kimikoa proposatzeko, lehenik eta behin, glikolisi erreakzioa errektore itxi batean optimizatu da, errendimendu handia lortuz erreakzio-denbora oso baxuan. Itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikotik lortutako produktua

karakterizatu da.

- 6. Kapituluaren, bioinarritutako eta birziklatutako PU termoplastikoen sintesia egin da, eta, horretarako, makrodiol bioinarritu bat, 5. Kapituluaren lortutako BHET birziklatua eta HDI erabili dira. Era berean, sintetizatutako TPUen karakterizazioa egin da, BHET komertziala erabiliz sintetizatutako TPUekin alderatuz. Azkenik, sintetizatutako TPUen birziklagarritasun termo-mekanikoa zein kimikoa aztertu da.
- 7. Kapituluaren, bioinarritutako eta birziklatutako PU termoegonkorrak sintetizatu dira. Horretarako errizino-olio jatorriko poliolen baten, 5. Kapituluaren lortutako BHET birziklatuaren eta pMDIren erlazio desberdinak erabili dira. Kapituluaren helburua osagai berriztagarri/birziklatuen ehuneko handi bat duten PU termoegonkorrak sintetizatzea izan da, itsasoko PET hondakinetatik lortutako BHET birziklatuari balio erantsia emanez. Era berean, sintetizatutako PU termoegonkorren karakterizazioa egin da, haien birziklagarritasun kimikoaren azterketarekin batera.
- 8. Kapituluaren, tesi honen prozesu batzuen analisi kuantitatiboa egin da, bizi-zikloaren azterketa eginez. BHET berreskuratzeko itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikoaren eragina aztertu da (5. Kapituluaren). Gainera, tesi honetan sintetizatutako bi PUetatik baten inpaktuak aztertu dira, zehazki 6. Kapituluaren sintetizatutako TPUena, BHET komertzialarekin sintetizatutako TPUekin eta oinarri petrokimikoko TPU batekin alderatuz.
- 9. Kapituluaren, tesi honetan burutu den ikerketaren ondorio orokorrak, lortu diren argitalpenak eta etorkizunerako proposatzen diren lan-ildoak aurkezten dira.

### 1.10. Erreferentziak

- [1] J. Jiang, K. Shi, X. Zhang, K. Yu, H. Zhang, J. He, Y. Ju, J. Liu, From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review, *J Environ Chem Eng.* 10 (2022) 106867–106877. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106867>.
- [2] K.R. Vanapalli, H.B. Sharma, V.P. Ranjan, B. Samal, J. Bhattacharya, B.K. Dubey, S. Goel, Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic, *Sci Total Environ.* 750 (2021) 141514–141555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141514>.
- [3] K. Syberg, M.B. Nielsen, L.P. Westergaard Clausen, G. van Calster, A. van Wezel, C. Rochman, A.A. Koelmans, R. Cronin, S. Pahl, S.F. Hansen, Regulation of plastic from a circular economy perspective, *Curr Opin Green Sustain Chem.* 29 (2021) 100462–100469. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100462>.

- [4] PlasticsEurope, *Plastics—the Facts 2020*, (2020). <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> (accessed December 15, 2019).
- [5] D.K.A. Barnes, F. Galgani, R.C. Thompson, M. Barlaz, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, *Phil Trans R Soc B*. 364 (2009) 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>.
- [6] M.E. Iñiguez, J.A. Conesa, A. Soler, Effect of marine ambient in the production of pollutants from the pyrolysis and combustion of a mixture of plastic materials, *Mar Pollut Bull*. 130 (2018) 249–257. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2018.03.040>.
- [7] P. Benyathiar, P. Kumar, G. Carpenter, J. Brace, D.K. Mishra, Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A review, *Polymers* (2022) 2366–2395. <https://doi.org/10.3390/polym14122366>.
- [8] N.A.S. Suhaimi, F. Muhamad, N.A. Abd Razak, E. Zeimaran, Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications, *Polym Eng Sci*. 62 (2022) 2355–2375. <https://doi.org/10.1002/pen.26017>.
- [9] V. Tournier, C.M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guémard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. André, S. Duquesne, A. Marty, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*. 580 (2020) 216–219. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>.
- [10] R.R. Pasula, S. Lim, F.J. Ghadessy, B. Sana, The influences of substrates' physical properties on enzymatic PET hydrolysis: Implications for PET hydrolase engineering, *Eng Biol*. 6 (2022) 17–22. <https://doi.org/10.1049/enb2.12018>.
- [11] B. Sadeghi, Y. Marfavi, R. AliAkbari, E. Kowsari, F. Borbor Ajdari, S. Ramakrishna, Recent studies on recycled PET fibers: production and applications: a review, *Mater Circ Econ*. 3 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00014-y>.
- [12] D. Lithner, Å. Larsson, G. Dave, Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition, *Sci of The Total Environ*. 409 (2011) 3309–3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>.
- [13] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci Adv*. 3 (2017) 170078–170084. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [14] PlasticsEurope, *Plastics—the Facts 2021*, (2021). <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> (accessed June 10, 2022).

- [15] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a promising plastic: a review, *Am J Polym Sci.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [16] Z. Yuan, R. Nag, E. Cummins, Ranking of potential hazards from microplastics polymers in the marine environment, *J Hazard Mater.* 429 (2022) 128399–128418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128399>.
- [17] United Nations Environment Programme, Single-use plastics: A roadmap for sustainability, (2018). <https://www.unep.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability> (accessed September 10, 2022).
- [18] H.L. Chen, T.K. Nath, S. Chong, V. Foo, C. Gibbins, A.M. Lechner, The plastic waste problem in Malaysia: management, recycling and disposal of local and global plastic waste, *SN Appl Sci.* 3 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04234-y>.
- [19] L.D. Ellis, N.A. Rorrer, K.P. Sullivan, M. Otto, J.E. McGeehan, Y. Román-Leshkov, N. Wierckx, G.T. Beckham, Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling, *Nat Catal.* 4 (2021) 539–556. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00648-4>.
- [20] R. Nisticò, Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry, *Polym Test.* 90 (2020) 106707–106741. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- [21] L. Roager, E.C. Sonnenschein, Bacterial candidates for colonization and degradation of marine plastic debris, *Enviro Sci Technol* (2019) 11636–11643. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02212>.
- [22] L.C.M. Lebreton, J. van der Zwet, J.W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, J. Reisser, River plastic emissions to the world’s oceans, *Nat Commun.* 8 (2017) 15611–15621. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- [23] H.S. Auta, C.U. Emenike, S.H. Fauziah, Distribution and importance of microplastics in the marine environment A review of the sources, fate, effects, and potential solutions, *Environ Int.* 102 (2017) 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>.
- [24] L. Magnier, R. Mugge, J. Schoormans, Turning ocean garbage into products – Consumers’ evaluations of products made of recycled ocean plastic, *J Clean Prod.* 215 (2019) 84–98. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.12.246>.
- [25] L. Sherry, S. Opfer, A. Courtney, Marine debris monitoring and assessment: recommendations for monitoring debris trends in the marine environment, 2013. URL: <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/268>

- [26] C. Peña-Rodríguez, G. Mondragon, A. Mendoza, E. Mendiburu-Valor, A. Eceiza, G. Kortaberria, Recycling of marine plastic debris, in: *Recent Developments in Plastic Recycling*, Springer (2021) 121–141. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1_6).
- [27] B. Gewert, M.M. Plassmann, M. Macleod, Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environ Sci Process Impacts*. 17 (2015) 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>.
- [28] M.E. Iñiguez, J.A. Conesa, A. Fullana, Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment, *Waste Manage.* 79 (2018) 339–345. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.08.006>.
- [29] S. Venkatachalam, G. Shilpa, V. Jayprakash, R. Prashant, Rao. Krishna, K. Anil, Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate), in: *Polyester*, InTech, 2012: pp. 75–98. <https://doi.org/10.5772/48612>.
- [30] A. Frache, G. Camino, *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di Polimeri*, Nuova Cultura, Edizioni Nuova Cultura, Roma (Italy), 2012.
- [31] F. Dubelley, E. Planes, C. Bas, E. Pons, B. Yrieix, L. Flandin, The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer, *Eur Polym J.* 87 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.12.004>.
- [32] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT–IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym Degrad Stab.* 67 (2000) 149–158. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00104-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00104-4).
- [33] B.J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 1835–1847. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00775-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3).
- [34] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity, *J Appl Polym Sci.* 106 (2007) 1544–1549. <https://doi.org/10.1002/app.26788>.
- [35] B.D. Dean, M. Matzner, J.M. Tibbitt, Polyarylates, in: *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Oxford (1989) 317–329.
- [36] M. Day, D.M. Wiles, Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). III. determination of decomposition products and reaction mechanism, *J Appl Polym Sci.* 16 (1972) 203–215. <https://doi.org/10.1002/app.1972.070160118>.

- [37] C. Ioakeimidis, K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, M. Geraga, C. Zeri, E. Papathanassiou, F. Galgani, G. Papatheodorou, The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach, *Sci Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep23501>.
- [38] A. Ganesh Kumar, K. Anjana, M. Hinduja, K. Sujitha, G. Dharani, Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions, *Mar Pollut Bull.* 150 (2020) 110733–110741. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110733>.
- [39] S. Yoshida, K. Hiraga, T. Takehana, I. Taniguchi, H. Yamaji, Y. Maeda, K. Toyohara, K. Miyamoto, Y. Kimura, K. Oda, A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate), *Science.* 2016 1–5. [https://doi.org/DOI: 10.1126/science.aad6359](https://doi.org/DOI:10.1126/science.aad6359).
- [40] M. Mutsuga, T. Tojima, Y. Kawamura, K. Tanamoto, Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials, *Food Addit Contam.* 22 (2005) 783–789. <https://doi.org/10.1080/02652030500157593>.
- [41] P. Das, P. Tiwari, Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments, *Thermochim Acta.* 679 (2019) 178340–178347. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178340>.
- [42] E.G. El'darov, F.V. Mamedov, V.M. Gol'dberg, G.E. Zaikov, A kinetic model of polymer degradation during extrusion, *Polym Degrad Stab.* 51 (1996) 271–279. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00160-3](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00160-3).
- [43] J. Payne, P. McKeown, M.D. Jones, A circular economy approach to plastic waste, *Polym Degrad Stab.* 165 (2019) 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014>.
- [44] S. Huysman, J. de Schaepmeester, K. Ragaert, J. Dewulf, S. de Meester, Performance indicators for a circular economy: A case study on post-industrial plastic waste, *Resour Conserv Recycl.* 120 (2017) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.013>.
- [45] T. Bauwens, R. Mees, M. Gerardts, J.V. Dune, H. Friedel, C.V. Daniels, C. Teurlings, M. Brasz, M. Henry, M. Hekkert, J. Kirchherr, How circular startups can accelerate the circular economy transition, (2019). [https://assets.change.inc/downloads/DISRUPTORS\\_CIRCULAR-START-UPS\\_UU\\_E-VERSION.pdf](https://assets.change.inc/downloads/DISRUPTORS_CIRCULAR-START-UPS_UU_E-VERSION.pdf) (accessed September 26, 2022).
- [46] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, C. Schempp, P. Hirsch, Categorisation system for the circular economy: a sector-agnostic

- categorisation system for activities substantially contributing to the circular economy, Publications Office, 2020. <https://doi.org/doi/10.2777/172128>.
- [47] T.D. Nielsen, J. Hasselbalch, K. Holmberg, J. Stripple, Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle, *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ.* 9 (2020) 360–368. <https://doi.org/10.1002/wene.360>.
- [48] M.R. Johansen, T.B. Christensen, T.M. Ramos, K. Syberg, A review of the plastic value chain from a circular economy perspective, *J Environ Manage.* 302 (2022) 113975–113964. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113975>.
- [49] European Commission, A new circular economy action plan for a cleaner and more competitive Europe, (2020). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN> (accessed December 11, 2022).
- [50] J. Kirchherr, D. Reike, M. Hekkert, Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions, *Resour Conserv Recycl.* 127 (2017) 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.005>.
- [51] S. Chaudhary, P. Surekha, D. Kumar, C. Rajagopal, P.K. Roy, Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols, *J Appl Polym Sci.* 129 (2013) 2779–2788. <https://doi.org/10.1002/app.38970>.
- [52] V.G. Mihucz, G. Záray, Occurrence of antimony and phthalate esters in polyethylene terephthalate bottled drinking water, *Appl Spectrosc Rev.* 51 (2016) 163–189. <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1105243>.
- [53] S. Farah, K.R. Kunduru, A. Basu, A.J. Domb, Molecular weight determination of polyethylene terephthalate, in: *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2015: pp 143–165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31306-3.00008-7>.
- [54] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur Polym J.* 41 (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2005.02.005>.
- [55] S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: Theory, methods and applications, *J Anal Appl Pyrolysis.* 163 (2022) 105496–105517. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105496>.
- [56] M. di Serio, R. Tesser, A. Ferrara, E. Santacesaria, Heterogeneous basic catalysts for the transesterification and the polycondensation reactions in PET production from DMT, *J Mol Catal A Chem.* 212 (2004) 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.032>.

- [57] J.R. Whinfield, J.T. Dickson, UK Patent No. 578079., 578079, 1946.
- [58] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chem.* 18 (2016) 342–359. <https://doi.org/10.1039/c5gc01771h>.
- [59] P.J. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, Springer US, Boston, MA, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0603-4>.
- [60] T. Yamada, Y. Imamura, Simulation of continuous direct esterification process between terephthalic acid and ethylene glycol, *Polym Plast Technol Eng.* 28 (1989) 811–876. <https://doi.org/10.1080/03602558908049829>.
- [61] K. Dutt, R.K. Soni, A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste, *Polym Sci Ser B Polym Chem. B.* 55 (2013) 430–452. <https://doi.org/10.1134/S1560090413070075>.
- [62] M. del Mar Castro López, A.I. Ares Pernas, M.J. Abad López, A.L. Latorre, J.M. López Vilariño, M.V. González Rodríguez, Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material, *Mater Chem Phys.* 147 (2014) 884–894. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.06.034>.
- [63] S. Ubeda, M. Aznar, C. Nerín, Determination of oligomers in virgin and recycled polyethylene terephthalate (PET) samples by UPLC-MS-QTOF, *Anal Bioanal Chem.* 410 (2018) 2377–2384. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0902-4>.
- [64] T.H. Begley, J.E. Biles, C. Cunningham, O. Piringer, Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants, *Food Addit Contam.* 21 (2004) 1007–1014. <https://doi.org/10.1080/02652030400010447>.
- [65] B. Li, Z.-W. Wang, Q.-B. Lin, C.-Y. Hu, Study of the migration of stabilizer and plasticizer from polyethylene terephthalate into food simulants, *J Chromatogr Sci.* 54 (2016) 939–951. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw025>.
- [66] C.A. Chapa-Martínez, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, E. Ruiz-Ruiz, L. Maya-Treviño, J.L. Guzmán-Mar, An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Sci Total Environ.* 565 (2016) 511–518. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.04.184>.
- [67] Y.S. Hu, V. Prattipati, S. Mehta, D.A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 2685–2698. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2005.01.056>.



- [68] H. sen Wei, K.T. Liu, Y.C. Chang, C.H. Chan, C.C. Lee, C.C. Kuo, Superior mechanical properties of hybrid organic-inorganic superhydrophilic thin film on plastic substrate, *Surf Coat Technol.* 320 (2017) 377–382. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.12.025>.
- [69] Chemie, Polyethylene terephthalate (PET) Global market to 2020 - Increasing demand from carbonated soft drinks, (2020). <http://www.chemie.de/marktstudien/10877/polyethylene-terephthalate-pet-global-market-to-2020-increasing-demand-from-carbonated-soft-drinks-food-and-beer-packaging-in-bric-nations-driving-growth.html> (accessed December 20, 2019).
- [70] Plastics Recyclers Europe, Natural Mineral Waters Europe, PETCORE Europe, UNESDA Soft Drinks Europe, PET Market in Europe state of play 2022, collection and recycling, (2022). <https://www.plasticsrecyclers.eu/plastics-recyclers-publications> (accessed April 20, 2022).
- [71] M.S. Farahat, A.-A.A. Abdel-Azim, M.E. Abdel-Raowf, Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste, 1 Synthesis and curing characteristics, *Macromol Mater Eng.* 283 (2000) 1–6. [https://doi.org/1438-7492/2000/0111-0001\\$17.50+.50/0](https://doi.org/1438-7492/2000/0111-0001$17.50+.50/0).
- [72] L.K. Nait-Ali, X. Colin, A. Bergeret, Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion, *Polym Degrad Stab.* 96 (2011) 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>.
- [73] D.E. Nikles, M.S. Farahat, New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review, *Macromol Mater Eng.* 290 (2005) 13–30. <https://doi.org/10.1002/mame.200400186>.
- [74] R.M.S. Radin Mohamed, A.A. Wurochekke, G. Sanusi Misbah, A.H. bin Mohd. Kassim, Energy recovery from polyethylene terephthalate(PET) recycling process, *GSTF J of Eng Technol.* 2 (2014) 39–44. [https://doi.org/10.5176/2251-3701\\_2.4.98](https://doi.org/10.5176/2251-3701_2.4.98).
- [75] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manage.* 29 (2009) 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>.
- [76] H.J. Koo, G.S. Chang, S.H. Kim, W.G. Hahm, S.Y. Park, Effects of recycling processes on physical, mechanical and degradation properties of PET yarns, *Fibers Polym.* 14 (2013) 2083–2087. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-2083-2>.

- [77] M.P. Aznar, M.A. Caballero, J.A. Sancho, E. Francés, Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant, *Fuel Process Technol.* 87 (2006) 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.09.006>.
- [78] F. Welle, Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, *Resour Conserv Recycl.* 55 (2011) 865–875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>.
- [79] Petcore Europe, Recycled Products, (2020). <https://www.petcore-europe.org/recycled-products.html> (accessed September 14, 2020).
- [80] K. Vinnakota, A. Bryant-Friedrich, Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) and its co-polyesters with 2, 5-furandicarboxylic acid using alkaline hydrolysis, 2018 1–115.
- [81] B. Geyer, G. Lorenz, A. Kandelbauer, Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods, *Express Polym Lett.* 10 (2016) 559–586. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.53>.
- [82] S. Altun, Y. Ulcay, Improvement of waste recycling in PET fiber production, *Express Polym Lett.* 10 (2016) 559–586. <https://doi.org/DOI:10.3144/expresspolymlett.2016.53>.
- [83] R. Assadi, X. Colin, J. Verdu, Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 4403–4412. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.029>.
- [84] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, A. Ribes-Greus, The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET), *Polym Degrad Stab.* 97 (2012) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008>.
- [85] Petcore Europe, Processing, (2020). <https://www.petcore-europe.org/processing.html> (accessed September 18, 2020).
- [86] B. Geyer, S. Röhner, G. Lorenz, A. Kandelbauer, Designing oligomeric ethylene terephthalate building blocks by chemical recycling of polyethylene terephthalate, *J Appl Polym Sci.* 131 (2014) 39786–39798. <https://doi.org/10.1002/app.39786>.
- [87] D. Paszun, T. Szychaj, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), *Ind Eng Chem. Res* (1997) 1373–1383. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [88] A. Ghaderian, A.H. Haghighi, F.A. Taromi, Z. Abdeen, A. Boroomand, S.M.-R. Taheri, Characterization of rigid polyurethane foam prepared from recycling of PET waste, *Period Polytech-Chem.* 59 (2015) 296–305. <https://doi.org/10.3311/PPch.7801>.

- [89] M.Y. Abdelaal, T.R. Sobahi, M.S.I. Makki, Chemical transformation of pet waste through glycolysis, *Constr Build Mater.* 25 (2011) 3267–3271. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.03.013>.
- [90] Z.T. Laldinpuii, V. Khiangte, S. Lalmangaihzuala, C. Lalmuanpuia, Z. Pachuau, C. Lalhriatpuia, K. Vanlaldinpuia, Methanolysis of PET waste using heterogeneous catalyst of bio-waste origin, *J Polym Environ.* 30 (2022) 1600–1614. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02305-0>.
- [91] T. Yoshioka, T. Motoki, A. Okuwaki, Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model, *Ind Eng Chem Res.* 40 (2001) 75–79. <https://doi.org/10.1021/ie000592u>.
- [92] P. Gupta, S. Bhandari, Chemical depolymerization of PET bottles via ammonolysis and aminolysis, in: *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, 2019: pp. 109–134. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811361-5.00006-7>.
- [93] A. Mittal, R.K. Soni, K. Dutt, S. Singh, Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis, *J Hazard Mater.* 178 (2010) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.092>.
- [94] V. Jankauskaitė, G. Macijauskas, R. Lygaitis, Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review, *Mater Sci (Medžiagotyra)*. 14 (2008) 119–127.
- [95] M. Han, Depolymerization of PET bottle via methanolysis and hydrolysis, in: *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, 2019: pp. 85–108. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811361-5.00005-5>.
- [96] B. Shojaei, M. Abtahi, M. Najafi, Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability, *Polym Adv Technol.* 31 (2020) 2912–2938. <https://doi.org/10.1002/pat.5023>.
- [97] L. Bartolome, M. Imran, K.G. Lee, A. Sangalang, J.K. Ahn, D.H. Kim, Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET, *Green Chem.* 16 (2014) 279–286. <https://doi.org/10.1039/c3gc41834k>.
- [98] N. George, T. Kurian, Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) waste, *Ind Eng Chem Res.* (2014) 14185–17198. <https://doi.org/10.1021/ie501995m>.
- [99] X. Wang, H. Chen, C. Chen, H. Li, Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol, *Fibers Polym.* 12 (2011) 857–863. <https://doi.org/10.1007/s12221-011-0857-y>.

- [100] A.B. Raheem, Z.Z. Noor, A. Hassan, M.K. Abd Hamid, S.A. Samsudin, A.H. Sabeen, Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review, *J Clean Prod.* 225 (2019) 1052–1064. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.019>.
- [101] M. Imran, B.K. Kim, M. Han, B.G. Cho, D.H. Kim, Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 1686–1693. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.05.026>.
- [102] D.E. Nikles, M.S. Farahat, New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review, *Macromol Mater Eng.* 290 (2005) 13–30. <https://doi.org/10.1002/mame.200400186>.
- [103] G. Güçlü, A. Kasgöz, S. Özbudak, S. Özgümiş, M. Orbay, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene, *J Appl Polym Sci.* 69 (1998) 2311–2319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2311::AID-APP2>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2311::AID-APP2>3.0.CO;2-B).
- [104] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids, *Eur Polym J.* 45 (2009) 1535–1544. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.025>.
- [105] J.-W. Chen, L.-W. Chen, W.-H. Cheng, Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst, *Polym Int.* 48 (1999) 885–888. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199909\)48:9<885::AID-PI216>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199909)48:9<885::AID-PI216>3.0.CO;2-T).
- [106] M. Imran, D.H. Kim, W.A. Al-Masry, A. Mahmood, A. Hassan, S. Haider, S.M. Ramay, Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis, *Polym Degrad Stab.* 98 (2013) 904–915. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007>.
- [107] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.
- [108] S. Baliga, W.T. Wong, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles, *J Polym Sci A Polym Chem.* 27 (1989) 2071–2082. <https://doi.org/10.1002/pola.1989.080270625>.

- [109] M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction, *Chem Eng J.* 173 (2011) 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.031>.
- [110] J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu, C.C. Lin, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure, *J Appl Polym Sci.* 42 (1991) 1501–1507. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420603>.
- [111] J.-W. Chen, L.-W. Chen, The glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *J Appl Polym Sci.* 73 (1999) 35–40. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990705\)73:1<35::AID-APP4>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990705)73:1<35::AID-APP4>3.0.CO;2-W).
- [112] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, *Egyp J Pet.* 25 (2016) 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.
- [113] J.R. Campanelli, M.R. Kamal, D.G. Cooper, Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) melts, *J Appl Polym Sci.* 54 (1994) 1731–1740. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541115>.
- [114] T. Yoshioka, N. Okayama, A. Okuwaki, Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a modified shrinking-core model, *Ind Eng Chem Res.* (1998) 336–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie970459a>.
- [115] G.P. Karayannidis, A.P. Chatziavgoustis, D.S. Achilias, Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis, *Adv Polym Techn.* 21 (2002) 250–259. <https://doi.org/10.1002/adv.10029>.
- [116] M. Čolnik, Ž. Knez, M. Škerget, Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste, *Chem Eng Sci.* 233 (2021) 116389–116401. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>.
- [117] Keith. Yates, R.A. McClelland, Mechanisms of ester hydrolysis in aqueous sulfuric acids, *J Am Chem Soc.* 89 (1967) 2686–2692. <https://doi.org/10.1021/ja00987a033>.
- [118] M.J. Kang, H.J. Yu, J. Jegal, H.S. Kim, H.G. Cha, Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst, *Chem Eng J.* 398 (2020) 125655–125691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125655>.
- [119] W. Yang, R. Liu, C. Li, Y. Song, C. Hu, Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid, *Waste Manage.* 135 (2021) 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.009>.

- [120] J.J.R. Arias, W. Thielemans, Instantaneous hydrolysis of PET bottles: an efficient pathway for the chemical recycling of condensation polymers, *Green Chem.* (2021) 9945–9956. <https://doi.org/10.1039/d1gc02896k>.
- [121] T. Spychaj, Chemical recycling of PET: methods and products, in: *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley, 2002: pp. 1252–1290. <https://doi.org/10.1002/3527601961.ch27>.
- [122] K.P. Blackmon, D.W. Fox, S.J. Shafer, Process for converting PET scrap, U.S. Patent No 4,973,746, 1990.
- [123] R.K. Soni, S. Singh, Synthesis and characterization of terephthalamides from poly(ethylene terephthalate) waste, *J Appl Polym Sci.* 96 (2005) 1515–1528. <https://doi.org/10.1002/app.21502>.
- [124] E. Mendiburu-Valor, G. Mondragon, N. González, G. Kortaberria, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez, Improving the efficiency for the production of bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from the glycolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) (PET) in a pressure reactor, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1461–1474. <https://doi.org/10.3390/polym13091461>.
- [125] E. Mendiburu-Valor, G. Mondragon, N. González, G. Kortaberria, L. Martin, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez, Valorization of urban and marine PET waste by optimized chemical recycling, *Resour Conserv Recycl.* 184 (2022) 106413–106423. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106413>.
- [126] T. Chilton, S. Burnley, S. Nesaratnam, A life cycle assessment of the closed-loop recycling and thermal recovery of post-consumer PET, *Resour Conserv Recycl.* 54 (2010) 1241–1249. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.04.002>.
- [127] L. Zhao, A. Giannis, W.Y. Lam, S.X. Lin, K. Yin, G.A. Yuan, J.Y. Wang, Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value, *Sustainable Environ Res.* 26 (2016) 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.09.003>.
- [128] J. Chattopadhyay, T.S. Pathak, R. Srivastava, A.C. Singh, Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate) and product analysis, *Energy*. 103 (2016) 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.015>.
- [129] P. Kannan, A. al Shoaibi, C. Srinivasakannan, Energy recovery from co-gasification of waste polyethylene and polyethylene terephthalate blends, *Comput Fluids*. 88 (2013) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.09.004>.

- [130] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.
- [131] Y. Hu, Y. Wang, X. Zhang, J. Qian, X. Xing, X. Wang, Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber, *J Macromol Sci, Part A.* 57 (2020) 430–438. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1709498>.
- [132] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes, *J Mater Cycles Waste Manag.* 15 (2013) 256–263. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0117-x>.
- [133] A.M. Atta, M.E. Abdel-Raouf, S.M. Elsaed, A.A.A. Abdel-Azim, Curable resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) for coating applications, *Prog Org Coat.* 55 (2006) 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.004>.
- [134] A.M. Atta, A.F. El-Kafrawy, M.H. Aly, A.A.A. Abdel-Azim, New epoxy resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) as organic coatings, *Prog Org Coat.* 58 (2007) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.001>.
- [135] E.M. Maafi, F. Malek, L. Tighzert, Synthesis and characterization of new polyurethane based on polycaprolactone, *J Appl Polym Sci.* 115 (2010) 3651–3658. <https://doi.org/10.1002/app.31448>.
- [136] D.J. Suh, O.O. Park, K.H. Yoon, The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, *Polymer*, 41(2) (2000) 461–466. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00168-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00168-8).
- [137] A.M. Atta, Epoxy resin based on poly(ethylene terephthalate) waste: Synthesis and characterization, *Prog Rubber Plast Recycl.* 19 (2003) 17–40. <https://doi.org/10.1177/147776060301900102>.
- [138] D. Cevher, S. Sürdem, Polyurethane adhesive based on polyol monomers BHET and BHETA depolymerised from PET waste, *Int J Adhes Adhes.* 105 (2021) 102799–102906. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102799>.
- [139] V. Jamdar, M. Kathalewar, K.A. Dubey, A. Sabnis, Recycling of PET wastes using Electron beam radiations and preparation of polyurethane coatings using recycled material, *Prog Org Coat.* 107 (2017) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.007>.

- [140] Q. Li, H. He, C. Zhang, X. Liang, Y. Shen, Research on synthesis of polyurethane based on a new chain extender obtained from waste polyethylene terephthalate, *J Appl Polym Sci.* 139 (2022) 52402–52414. <https://doi.org/10.1002/app.52402>.
- [141] M. Li, J. Luo, Y. Huang, X. Li, T. Yu, M. Ge, Recycling of waste poly(ethylene terephthalate) into flame-retardant rigid polyurethane foams, *J Appl Polym Sci.* 131 (2014) 40857–40863. <https://doi.org/10.1002/app.40857>.
- [142] A. Bhattacharyya, D. Mukherjee, R. Mishra, P.P. Kundu, Development of pH sensitive polyurethane–alginate nanoparticles for safe and efficient oral insulin delivery in animal models, *RSC Adv.* 6 (2016) 41835–41846. <https://doi.org/10.1039/C6RA06749B>.
- [143] A. Bhattacharyya, D. Mukherjee, R. Mishra, P.P. Kundu, Preparation of polyurethane–alginate/chitosan core shell nanoparticles for the purpose of oral insulin delivery, *Eur Polym J.* 92 (2017) 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.015>.
- [144] A. Bhattacharyya, P. Mukhopadhyay, P.P. Kundu, Synthesis of a novel pH-sensitive polyurethane-alginate blend with poly(ethylene terephthalate) waste for the oral delivery of protein, *J Appl Polym Sci.* 131 (2014) 40650–40661. <https://doi.org/10.1002/app.40650>.
- [145] B. Wang, S. Ma, X. Xu, Q. Li, T. Yu, S. Wang, S. Yan, Y. Liu, J. Zhu, High-performance, biobased, degradable polyurethane thermoset and its application in readily recyclable carbon fiber composites, *ACS Sustain Chem Eng.* 8 (2020) 11162–11170. [https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C02330/SUPPL\\_FILE/SC0C02330\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C02330/SUPPL_FILE/SC0C02330_SI_001.PDF).
- [146] H. Bergmeister, N. Seyidova, C. Schreiber, M. Strobl, C. Grasl, I. Walter, B. Messner, S. Baudis, S. Fröhlich, M. Marchetti-Deschmann, M. Griesser, M. di Franco, M. Krssak, R. Liska, H. Schima, Biodegradable, thermoplastic polyurethane grafts for small diameter vascular replacements, *Acta Biomater.* 11 (2015) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.003>.
- [147] M.A. Munir, K.H. Badri, L.Y. Heng, A. Inayatullah, H.A. Badrul, E. Emelda, E. Dwinta, N. Kusumawardani, A.S. Wulandari, V. Aprilia, R.B.Y. Supriyono, Design and synthesis of conducting polymer bio-based polyurethane produced from palm kernel oil, *Int J Polym Sci.* (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2022/6815187>.
- [148] P. Singhal, W. Small, E. Cosgriff-Hernandez, D.J. Maitland, T.S. Wilson, Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications, *Acta Biomater.* 10 (2014) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.09.027>.



- [149] P.M. Kapatel, R.H. Patel, Green approach for the development of novel flame retardant waterborne polyurethanes: Synthesis and its characterizations, *Mater Today Proc.* 23 (2020) 389–399. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.058>.
- [150] H. Hao, J. Shao, Y. Deng, S. He, F. Luo, Y. Wu, J. Li, H. Tan, J. Li, Q. Fu, Synthesis and characterization of biodegradable lysine-based waterborne polyurethane for soft tissue engineering applications, *Biomater Sci.* 4 (2016) 1682–1690. <https://doi.org/10.1039/c6bm00588h>.
- [151] H. Honarkar, Waterborne polyurethanes: A review, *J Dispers Sci Technol.* 39 (2018) 507–516. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>.
- [152] P. Kopczyńska, T. Calvo-Correas, A. Eceiza, J. Datta, Synthesis and characterisation of polyurethane elastomers with semi-products obtained from polyurethane recycling, *Eur Polym J.* 85 (2016) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.063>.
- [153] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manage.* 76 (2018) 147–171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>.
- [154] G. Kiss, G. Rusu, F. Peter, I. Tănase, G. Bandur, Recovery of flexible polyurethane foam waste for efficient reuse in industrial formulations, *Polymers (Basel).* 12 (2020) 1533–1547. <https://doi.org/10.3390/polym12071533>.
- [155] L. Gausas, S.K. Kristensen, H. Sun, A. Ahrens, B.S. Donslund, A.T. Lindhardt, T. Skrydstrup, Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: from model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials, *JACS Au.* 1 (2021) 517–524. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00050>.
- [156] A. Zlatanovic, C. Lava, W. Zhang, Z.S. Petrovic, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *J Polym Sci B Polym Phys.* 42 (2004) 809–819. <https://doi.org/10.1002/polb.10737>.
- [157] A. Vashchuk, A.M. Fainleib, O. Starostenko, D. Grande, Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins, *Express Polym Lett.* 12 (2018) 898–917. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.77>.
- [158] Z.S. Petrovic, Polyurethanes from vegetable oils, *Polym Rev.* 48 (2008) 109–155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>.
- [159] C. Sharma, S. Kumar, A.R. Unni, V.K. Aswal, S.K. Rath, G. Harikrishnan, Foam stability and polymer phase morphology of flexible polyurethane foams synthesized from castor oil, *J Appl Polym Sci.* 131 (2014) 8420–8427. <https://doi.org/10.1002/app.40668>.

- [160] L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail, Vegetable oils: A source of polyols for polyurethane materials, *OCL - Oilseeds Fats Crops Lipids*. 23 (2016) D508 –D518. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016031>.
- [161] A. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs, U. Cabulis, Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production, *J Clean Prod*. 266 (2020) 121403 –12431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121403>.
- [162] M.A. Corcuera, L. Rueda, A. Saralegui, M.D. Martín, B. Fernández-D'arlas, I. Aki Mondragon, A. Eceiza, Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources, *J Appl Polym Sci*. 122 (2011) 3677–3685. <https://doi.org/10.1002/app.34781>.
- [163] H. Stripple, R. Westman, D. Holm, Development and environmental improvements of plastics for hydrophilic catheters in medical care: an environmental evaluation, *J Clean Prod*. 16 (2008) 1764–1776. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.12.006>.
- [164] B. Fernández-D'arlas, A. Alonso-Varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes, *Polym Degrad Stab*. 122 (2015) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023>.
- [165] L. Lei, L. Zhong, X. Lin, Y. Li, Z. Xia, Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink, *Chem Eng J*. 253 (2014) 518–525. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.044>.
- [166] Yu.V. Savelyev, E.R. Akhranovich, A.P. Grekov, E.G. Privalko, V.V. Korskanov, V.I. Shtompel, V.P. Privalko, P. Pissis, A. Kanapitsas, Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. I. Phase morphology, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 3425–3429. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10101-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10101-X).
- [167] K. Bagdi, K. Molnár, M. Kállay, P. Schön, J.G. Vancsó, B. Pukánszky, Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties, *Eur Polym J*. 48 (2012) 1854–1865. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.07.016>.
- [168] K. Bagdi, K. Molnár, A. Wacha, A. Bóta, B. Pukánszky, Hierarchical structure of phase-separated segmented polyurethane elastomers and its effect on properties, *Polym Int*. 60 (2011) 529–536. <https://doi.org/10.1002/pi.3003>.

- [169] D.E. Heath, S.A. Guelcher, S.L. Cooper, Polyurethanes, in: *Biomater Sci*, Elsevier, 2020: pp. 103–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00010-6>.
- [170] H. Ulrich, Polyurethanes, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2001. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst295>.
- [171] M. Chen, L.R. Dalton, L.P. Yu, Y.Q. Shi, W.H. Steier, Thermosetting polyurethanes with stable and large second-order optical nonlinearity, *Macromolecules*. 25 (1992) 4032–4035. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

# 2. Kapituluua

---

MATERIALAK ETA METODOAK



## 2. MATERIALAK ETA METODOAK

### 2.1 Edukia

Kapitulu honetan tesian zehar erabilitako PET laginak aurkezten dira, baita horiek karakterizatzeko eta birziklatzeko erabilitako materialak ere. Horretaz gain, PU termoplastikoak zein termoeogonkorrek sintetizatzeko erabilitako materialak ere deskribatzen dira. Era berean, kapitulu honetan, propietate fisiko-kimikoak, termikoak, mekanikoak, morfologikoak eta gainazalekoak aztertzeke erabilitako karakterizazio-teknikak eta baldintzak ere deskribatzen dira.

Tesi honetan bizi-zikloaren azterketarako (BZA) zenbait irizpideren hipotesiak egin dira. Beraz, SimaPro programako Ecoinvent v3.5 datu-basean eskuragarri ez zeuden sarrerak modelatu egin dira. Hori kontuan izanik, kapitulu honetan, sarrera eta irteera guztien eskemak azaltzen dira, baita sarrera/irteeren inbentarioa ere.

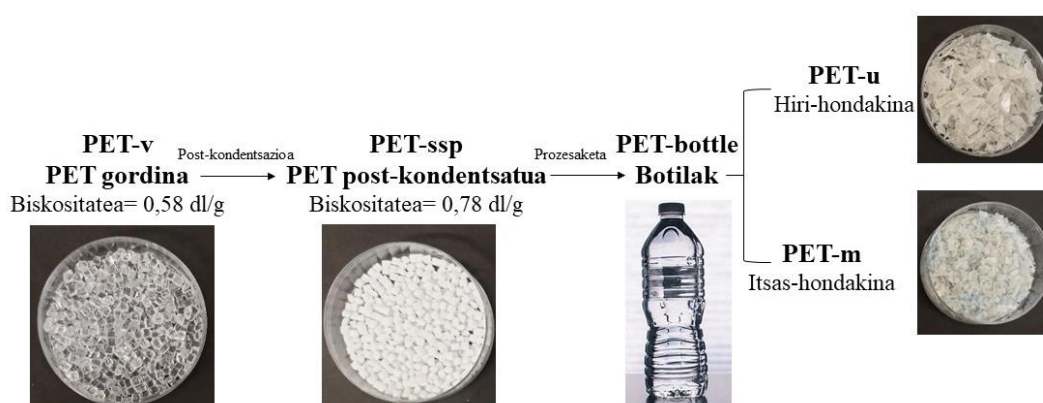
### 2.2 Materialak

#### 2.2.1. PET laginak

Lan honetan lau PET lagin erabili eta karakterizatu dira. Plastiverd enpresak (Bartzelona, Espainia) hornitutako PET gordina (PET-v), PET garden eta amorfo bat da,  $0,58 \pm 0,04$  dl/g-ko biskositatea duena. PET pellet post-kondentsatua (PET-ssp), Indoramak (Cádiz, Espainia) hornitua, PET gordin post-kondentsatu komertzial bat da, lagin kristalino eta opakoa,  $0,78 \pm 0,05$  dl/g-ko biskositatea duena. Botilak ekoizteke PETaren biskositate balioak  $0,78-0,80$  dl/g bitartean egon behar denez, PET gordina kondentsatu egiten da. Kontsumo osteko hiri-hondakinak (PET-u), udal-hondakinetatik berreskuratu eta txikitutako edari-botiletatik lortuak, Eko-Rec enpresak (Andoain, Espainia) hornitua. Laginak alderatzeko, Nestlé, Aquareleko PET botila komertzialak erabili dira. PET-v eta PET-ssp pelletak eta PET-u eskamak jaso bezala erabili dira. Kontsumo osteko itsasoko PET hondakinak (PET-m) Euskal Herriko kostaldetik jaso dira, Deba eta Zumaia (Gipuzkoa, Espainia) arteko flysch-ean. Bildutako botilak (2.1 Irudian ikusi daitezke) iturriko urarekin garbitu dira, ondoren hutsunezko labe batean 3 orduz  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan lehortu dira. Bukatzeko eskamatan txikitu dira errota batean  $1-1,5$  cm-ko tamainako eskamak lortzeko. Garrantzitsua da adieraztea hiri-hondakin eskamen eta itsasoko botilen kolorea anitza izan dela. Hezetasunak karakterizazioan eragin dezakeenez edo prozesaketa termo-mekanikoak degradazio hidrolitikoan eragin dezakeenez [1], lagin guztiak ordu batez eta  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan egokitu dira hutsunezko labean, edozein karakterizazio edo tratamenduren aurretik. 2.2 Irudiak lan honetan aztertutako PET materialak erakusten ditu.



2.1. Irudia. Itsasotik jasotako PET botilak.



2.2. Irudia. Aztertutako PET lagin ezberdinen irudi digitala.

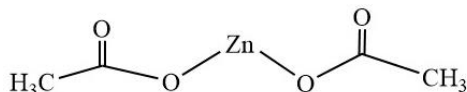
2.2.2. Birziklapen kimikorako materialak

PETaren glikolisi-prozesurako eta PU termoplastiko eta termoeonkorren birziklatze kimikorako erabilitako materialak berdinak izan dira. Erreaktore itxi batean egindako despolimerizazio-erreakzioetan, EG erabili da erreaktibo gisa eta zink azetato gordina katalizatzaile gisa, biak Sigma-Aldrichek (AEB) hornituak. Despolimerizazio-erreakzioetan erabili diren erreaktiboaren egitura 2.3 Irudian agertzen dira.

Etilen glikola: EG



Zink azetatoa: ZnAc



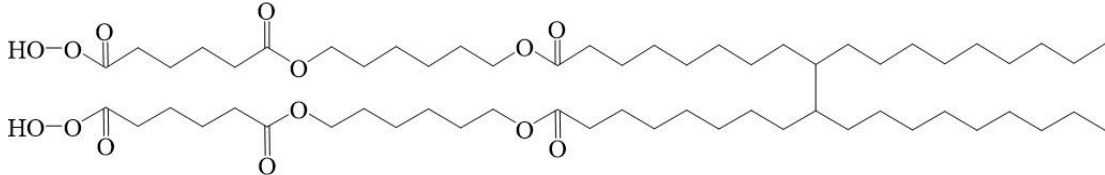
2.3. Irudia. Birziklatze kimikoko erreakzioetan erabili diren erreaktiboaren egitura.

2.2.3. TPUen sintesirako materialak

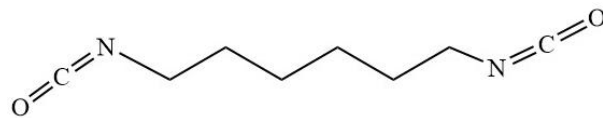
TPUen sintesian SS gisa iturri berriztagarriko makrodiol bat erabili da, karbono berriztagarriaren edukia % 38 duena, Priplast 3192 ® ( $M_w$  2000 g/mol), Crodari (Snaith, EB) erosia. Bestalde, Covestrok (Alemania) hornitutako hexametileno diisozianatoa (HDI, Desmodur H) HS osagai gisa erabili da. Makrodiola erabili aurretik 65 °C-tan hutsunean lehortu da 4 orduz. 2.4 Irudian,

sintesian erabilitako errektiboen egitura kimikoak irudikatzen dira. 5. Kapituluaren itsasoko PET hondakinen glikolizitiko lortutako BHETa kate-luzatzailea gisa, hau da, HSaren osagai gisa erabili da. Gainera, konparaziorako, Sigma-Aldrichen (San Luis, Missouri, AEB) BHET komertzial bat erabiliz TPUak ere sintetizatu dira.

**Priplast 3192<sup>®</sup>:** makrodiola



**Hexameten diisozianatoa:** HDI



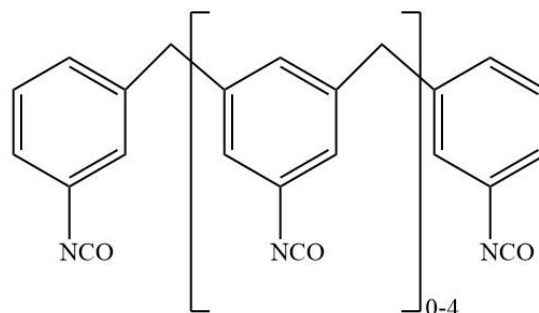
#### 2.4. Irudia. TPUen sintesian erabilitako konposatuen egitura.

##### 2.2.4. PU termoeogonkorren sintesirako materialak

Poliuretano termoeogonkorren sintesirako, Vertellus konpainiaren (Denham Springs, AEB) % 80 karbono berriztagarri edukia duen errizino-olio bat erabili da (Polycin 12, funtzionalitatea = 4, hidroxilo indizea ( $I_{OH}$ ) = 330 mg KOH/g eta biskositatea = 300 mPa s).  $I_{OH}$ -ren balioa 2.3.5 atalean azaldutako prozeduraren arabera zehaztu da.

Bestalde, isozianato aromatikoa bat erabili da, pMDI, Covestro (Alemania) (Desmodur 44 V, NCO pisu-baliokidea = 131,3 g/eq eta biskositatea = 160-240 mPa s) hornitua (2.5 Irudia). Poliola erabili aurretik 65 °C-tan lehortu da hutsean, 4 orduz. 5. Kapituluaren itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikotik lortutako BHETa, poliola partzialki ordezkatzeko erabili da.

**Difenilmetano diisozianato polimerikoa:** pMDI



#### 2.5. Irudia. PU termoeogonkorren sintesian erabilitako isozianatoaren egitura.



## 2.3 Karakterizazio fisiko-kimikoa

### 2.3.1. Fourier-en transformatu bidezko infragorri espektroskopia (FTIR)

Laginen espektroak FTIR bidez lortu dira Nicolet Nexus espektrometro baten bidez (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, AEB), MKII Golden Gate (Specac) osagarri batekin hornitua, diamantezko kristal batekin, 45 °-ko intzidentzia angeluarekin eta ZnSe lentearekin. Espektroak erabateko islapen arinduan (ATR), 4000 eta 650  $\text{cm}^{-1}$  arteko uhin-zenbakietan, 64 ekortzerekin eta 8  $\text{cm}^{-1}$ -ko bereizmenarekin lortu dira. Teknika honetan lagina maiztasun desberdineko argi infragorri batek irradiatzen du eta xurgatutako izpi bakoitzaren kopurua neurtzen da.

### 2.3.2. Gel-iragazketako kromatografia (GPC)

Bataz besteko masa molekularra, pisuan eta zenbakian,  $M_w$  eta  $M_n$ , hurrenez hurren, GPC bidez zehaztu dira, Thermo Scientific kromatografo bat erabiliz (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, AEB), Dionex UltiMate 3000 ponparekin eta RefractoMax 521 erreakzio-indize detektagailuarekin hornitua. Banaketa 30 °C-tan egin da, Phenomenexen Phenogel GPC lau zutabe erabiliz, 5  $\mu\text{m}$ -ko partikula tamainarekin eta  $10^5$ ,  $10^3$ , 100 eta 50 Å porositateekin, temperatura kontrolagailua duen UltiMate 3000 zutabe-konpartimentu batean kokatuak. Tetrahidrofuranoa (THF) fase mugikor gisa erabili da 1 mL/min-ko emarian. Laginak prestatu dira materialak THFn % 1ean disolbatuz eta 2  $\mu\text{m}$ -ko poro tamaina duen nylonezko iragazkiekin iragaziz.  $M_w$  eta  $M_n$  poliestireno monosakabanatu estandarraren kalibrazio-kurbaren arabera adierazi dira. Erabilitako THF Macron Fine Chemicals-ek (Avantor, Gliwice, Polonia) hornitu du.

### 2.3.3. Oinarrizko analisisa (EA)

EA egin da laginen konposizio-aldaketak zehazteko. Euro EA3000 oinarrizko analizatzailea (EuroVector S.p. A., Milan, Italia) C, N, O eta S elementuen kantitatea ehunekotan zehazteko erabili da. Teknika honetan, lagina erretzen da eta lortutako produktuak zutabe kromatografiko batean aztertzen dira, non eroankortasun termikoko detektagailu batek elementu bakoitzaren seinale bat ematen duen.

### 2.3.4. Protoi erresonantzia magnetiko nuklearra ( $^1\text{H}$ NMR)

BHET glikolizatuaren laginen espektroak  $^1\text{H}$  NMR Avance Bruker 500 batean (Billerica, Massachusetts, AEB) erregistratu dira, Z ardatzeko BBO zunda gradiente batekin hornitutako espektrometroa erabiliz.  $^1\text{H}$  NMR espektroak Brukerren liburutegiko  $z_g$  sekuentziarekin grabatu dira 500.13 MHz, 64k-ko denbora-eremuan eta 10000 Hz-ko espektro zabaleran. Ekorketa

kopurua 16koa izan da, 1 s-ko atzerapenarekin eta eskuratze denbora 3,2 s-koa. Laginak dimetil sulfoxido deuteratua (DMSO-d<sub>6</sub>) disolbatu dira.

### 2.3.5. Hidroxilo indizea ( $I_{OH}$ )

Lagin glikolizatuen  $I_{OH}$  balioa balorizazioz zehaztu da ASTM D 4274-05 araua jarraituz [2].  $I_{OH}$  2.1 Ekuazioaren arabera kalkulatu da.

$$I_{OH} = \frac{(V_B - V_M) \cdot N_{NaOH} \cdot 56,1^{g/eq}}{m_M} \quad (2.1 \text{ Ekuazioa})$$

Zuriarentzako eta laginarentzako NaOHren bolumena mL-tan,  $V_B$  eta  $V_M$  dira, hurrenez hurren.  $N_{NaOH}$ , NaOH-ren normaltasuna da, eta  $m_M$ , laginaren masari dagokio. Beraz, polimeroaren pisu-baliokidea ( $M_{eq}$ ) 2.2 ekuazioa erabiliz kalkulatu da.

$$M_{eq} = \frac{56,1^{g/eq}}{I_{OH}} \cdot 1000 \quad (2.2 \text{ Ekuazioa})$$

Lortutako BHET-m laginaren masa molekularra 248 g/mol dela zehaztu da bere funtzionalitatea 2 dela kontuan hartuta.

### 2.3.6. pH

PU termoplastiko eta termoeogonkorretatik lortutako polioli glikolizatuaren pH-a neurtu da, pH metro pH8 +DHS LabProcess bat erabiliz, pH 4,00 eta 7,00 buffer soluzio estandarrekin kalibratua.

## 2.4 Karakterizazio termikoa

### 2.4.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC)

Laginen propietate termikoak DSC teknika bidez zehaztu dira, Mettler Toledo DSC3+ ekipo bat erabiliz (Columbus, Ohio, USA), laginen kokapenerako robot bat eta intracooler elektriko bat hozkailu gisa dituen. Entseguak egiteko, lagina (5 eta 10 mg artean) aluminiozko kapsuletan enkapsulatu da. Analisiak nitrogeno atmosferan egin dira, 10 °C/min-ko berotze eta hozte abiadurarekin.

Horrela, lortutako termogrametatik, beirazko trantsizio tenperatura ( $T_g$ ), kristalizazioa tenperatura ( $T_c$ ) eta urtze-tenperatura ( $T_m$ ) zehaztu dira.  $T_g$ -a bero-ahalmenaren inflexio-puntuari egozten zaion. Piko exotermikoaren minimoa eta endotermikoaren maximoa  $T_c$  eta  $T_m$  gisa hartu dira, hurrenez hurren. Piko bakoitzaren azalera kristalizazio eta urtze-entalpiatzat hartu dira,  $\Delta H_c$  eta  $\Delta H_m$ , hurrenez hurren.

PET laginen propietate termikoak elkarren segidako hiru ekorketa eginez aztertu dira: lehenik

beroketa ekorketa 25 °C-tik 300 °C-ra, ondoren hozte ekorketa 300 °C-tik 25 °C-ra eta azkenik, beroketa ekorketa 25 °C-tik 300 °C-ra. Kristaltasun maila ( $X_c$ ) 2.3 Ekuazioaren bidez kalkulatu da [3].

$$X_c = \left[ \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0} \right] \cdot 100 \quad (2.3 \text{ Ekuazioa})$$

$\Delta H_0$ , % 100 kristalinoa den PETaren urtzeari dagokion erreferentziazko balioa da (135,8 J/g) [4]. PET-u eta PET-m laginen arteko aldagarritasuna kontuan hartuta, horietako bakoitzerako hiru lagin aztertu dira, batz besteko balioa eta desbideratze estandarra kalkulatu.

Produktu glikolizatuaren eta sintetizatutako PUen, bai termoplastikoen bai termoeogonkorren, propietate termikoak aztertze, ekorketa bakarra egin da. Produktu glikolizatuaren kasuan, laginari 25 °C-tik 170 °C-ra bitarteko bero ekorketa egin zaio, eta PUei, berriz, -85 °C-tik 200 °C-ra bitarteko bero ekorketa.

#### 2.4.2. Analisi termograbitmetrikoa (TGA)

PET laginen, glikolisi laginen eta sintetizatu diren PUen egonkortasun termikoa TGA bidez aztertu da, TGA/SDTA851 Mettler Toledo (Columbus, Ohio, AEB) ekipoa erabiliz. Laginak giro tenperaturatik 800 °C-ra berotu dira 10 °C-ko berotze-abiaduran eta nitrogeno atmosferan. Masa galerak eta azken hondakinen ehunekoak masaren eboluzio kurbetatik zehaztu dira. Degradazio tenperatura masa eboluzioaren lehen deribatuko pikoaren minimoari dagokion tenperaturan zehaztu da. Saiakuntza bakoitzeko 5-10 mg erabili dira.

#### 2.4.3. Analisi mekaniko dinamikoa (DMA)

TPUen portaera dinamiko mekanikoa DMA bidez aztertu da Eplexor Gabo 100 N (Netzsch, Selb, Bavaria, Alemania) analizatzaile batean tentsio moduan, % 0,50eko tentsio estatikoa, 0,5 N-ko ukipen-indarra eta 1 Hz-ko maiztasun finkoa erabiliz. Tenperatura -85 °C eta 175 °C artekoa izan da, 2 °C/min berotze-abiadurarekin. Laginak 25 mm x 5 mm x 1,5 mm-ko (luzera x zabalera x lodiera) probetetan moztu dira. Hala ere, PU termoeogonkorren portaera dinamiko mekanikoa analizatzaile bera erabiliz aztertu da baina flexio moduan. Kasu honetan, entseia 3 puntuko flexio-gailua erabiliz egin da 20 mm-ko euskarri-banaketarekin, 0,8 N-ko ukipen-indarra eta 1 Hz-ko maiztasuna baldintzekin. Tenperatura -80 °C eta 200 °C artekoa izan da, 2 °C/min berotze-abiadurarekin. PU termoeogonkorren saretze-dentsitate kautxu eremuko pilatze-moduluaren balioetik kalkulatu da 2.4 Ekuazioaren arabera [5].

$$v(\text{mol}/\text{m}^3) = \frac{E'_{T_{\alpha+50}}}{3 R (T_{\alpha+50})} \quad (2.4 \text{ Ekuazioa})$$

Non  $E'_{T_{\alpha+50}}$  kautxu eremuko pilatze-modulua den ( $T_{\alpha+50}$  °C-tan hartuta), R gasen konstante unibertsala den (8,314 J/mol · K) eta  $T_{\alpha}$  beirazko trantsizio tenperatura Kelvin unitateetan, tan  $\delta$ -ren pikoaren maximoan hartuta.

#### 2.4.4. Kalorimetria

PET laginen bero-ahalmena neurtzeko, IKA C 200 kalorimetro bat erabili da. Neurketa ISO 1815:2018 arauaren arabera egin da [6]. Saiakuntza bakoitzeko, PET laginaren  $1 \pm 0,01$  g erabili dira eta bataz besteko balioak lortzeko hiru aldiz errepikatu da. Ekipoetan lortutako emaitzak goiko berotze-ahalmenari (GBA) buruzkoak dira. Beheko berotze-ahalmena (BBA) 2.5 Ekuazioaren arabera zehaztu da [7].

$$BBA = GBA - 24,54(W + 9H) \quad (2.5 \text{ Ekuazioa})$$

Non  $W$  laginaren hezetasun-edukia den, pisu-diferentziaz zehaztua, laginak hutsean 3 orduz  $60$  °C-tan lehortu aurretik eta ondoren.  $H$ , berriz, EA bidez aztertutako hidrogeno-edukia da.

#### 2.4.5. Errauts ehunekoa

Errauts azterketa PET lagin ezberdinentzat egin da. Horretarako, 2 g PET arrago batean kokatu dira, eta labean sartu dira  $420$  °C-tan 5 orduz errekuntza egiteko. Behin denbora igarota laginak hozten utzi dira giro-tenperaturan. Hoztu ondoren, arragoa pisatu da, eta errauts ehunekoa pisu-diferentziaz zehazten da.

## 2.5 Karakterizazio mekanikoa

### 2.5.1. Trakzio-saiakuntza

Trakzio-saiakuntza mekanikoa giro-tenperaturan egin dira Instron 5697 (Instron, Norwood, MA, USA) ekipoaren bidez, 500 N-ko karga-zelula bat erabiliz. Laginak 25 mm-ko luzera, 5 mm-ko zabalera eta 1,5 mm-ko lodierako probetetan moztu dira, eta 20 mm/s-ko abiadurarekin eta 16 mm-ko euskarri-banaketarekin entseiatu dira.

Trakzio modulu elastikoa ( $E$ ), muga elastikoko trakzio erresistentzia ( $\sigma_y$ ), gehienezko deformazioa ematen den trakzio erresistentzia ( $\sigma_b$ ) eta haustura uneko deformazioa ( $\epsilon_b$ ), serie bakoitzeko bost laginen tentsio-deformazio kurbetatik lortutako balioen bataz bestekoak burutuz lortu dira.

### 2.5.2. Flexio-saiakuntza

Flexio-saiakuntza mekanikoa giro-tenperaturan egin da Instron 5697 (Instron, Norwood, MA, AEB) ekipo batekin eta 30 kN-ko karga-zelula bat erabiliz. Laginak 30 mm-ko luzera, 10 mm-ko zabalera eta 1,5 mm-ko lodierako probetetan moztu dira, eta entseia 3 puntuko flexio-gailua erabiliz egin da 20 mm-ko euskarri-banaketarekin. Flexio modulu elastikoa ( $E$ ), flexio erresistentzia ( $\sigma$ ) eta deformazioa ( $\epsilon$ ) tentsio-deformazio kurben bidez zehaztu dira. Bataz besteko balioa zehazteko, lagin bakoitzeko bost entseiu burutu dira.

## 2.6 Karakterizazio erreologikoa: urtze fluxu-indizea (MFI), biskositate intrintsekoa (IV) eta masa molekularra

PETaren eta termo-mekanikoki birziklatutako PET (RPET) laginen urtze fluxu-indize (MFI) HAAKE MeltflowLT (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, AEB) erabiliz neurtu da. Teknika honetan, lagina aurrez 280 °C-tan berotutako upelean jarri da. DIN ISO 1133 arauaren arabera, 7 g lagin jarri dira analizatzailean, ezarritako marken artean erortzeko laginak behar duen denbora neurtuz eta denbora horretan isuritako masa pisatuz. MFIaren balioa bost saiakuntzetan lortutako balioen batz bestekoa eginez zehaztu da. Esan bezala, biskositate intrintsekoarekin (IV) eta MFI balioen artean lotura dago [8]. Horregatik, PET laginen IV balioak zehazteko, kalibratuzen bat sortu da MFI eta IV balioetatik abiatuta, lagin estandar desberdinak erabiliz, erlazio hau lortuz (2.6 Ekuazioa).

$$[IV] = 1,7956 \cdot MFI^{-0,245} \quad (\text{Ekuazioa 2.6})$$

Gainera, batz besteko pisu eta zenbakizko masa molekularren balioak,  $M_w$  eta  $M_n$ , IV balioetatik abiatuta kalkulatu dira, hurrengo 2.7 eta 2.8 Ekuazioak erabiliz [8].

$$[IV] = 3,72 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,73} \quad (\text{Ekuazioa 2.7})$$

$$[IV] = 4,68 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,68} \quad (\text{Ekuazioa 2.8})$$

## 2.7 Karakterizazio morfologikoa

Sintetizatu diren TPU morfologia indar atomikozko mikroskopiaren (AFM) bidez aztertu da Bruker Dimension ICON mikroskopia bat erabiliz, Nanoscope V kontrolagailu bat duena. Horretarako, TESP-V2 motako siliziozko puntak erabili dira, 320 kHz-ko erresonantzia nominaleko frekuentzia eta 42 N/m-ko cantilever konstantea dutenak.

## 2.8 Gainazalaren hidrofilitatea

Laginen gainazal hidrofilitatea giro-tenperaturan uraren kontaktu-angelua (WCA) neurtuz determinatu da, horretarako SEO Phoenix serieko P-300 ekipoa erabili da (Kromtek Sdn Bhd, Selangor, Malaysia). Teknika honetan, ur desionizatu tanta bat laginaren gainazalean erortzen uzten da ur tantak osatzen duen kontaktu-angeluaren balioa neurtzeko, uraren eta gainazalaren arteko elkarrekintza kimikoen arabera dena. Material hidrofilikoen kasuan, kontaktu-angelua baxua da eta hidrofobitatearekin handitzen da. Horretarako, 0,4 mm-ko diametroko xiringa punta bat erabiliz, 2 µL-ko ur tanta bat materialaren gainazalean bota da. Kontaktua-angelua erorketa gertatu eta hamar segundora neurtu da. Jatorrizko PET laginetarako eta termo-mekanikoki

birziklatutako PET laginetarako, neurketak egin aurretik, laginak 10 minutuz Santec 30 prentsa hidrauliko bat erabiliz konprimitu dira 58 bar-etan eta 270 °C-tan, plaka bat lortuz. Plaka bakoitzaren gainean botatako bost ur tantekin WCA balioen batz bestekoak kalkulatu dira.

## 2.9 Espektrofotometria

Hainbat laginen kolore-parametroak, hala nola PET birziklatua eta, sintetizatutako PU termoplastiko eta termoeogonkorak, X-rite 962 espektrofotometroaren bidez (Grand Rapids, Michigan, AEB) neurtu dira.  $L^*$  (argitasuna-iluntasuna),  $a^*$  (gorri-berdea),  $b^*$  (hori-urdina) parametroak bost proba ezberdinen batz bestekoa eginez kalkulatu dira. Neurketak egiteko materialak estandar zurian jarri dira. Laginen eta estandar zuriaren arteko kolore-desberdintasuna ( $\Delta E^*$ ) eta baita zuritasun-indizea ere (WI), 2.9 eta 2.10 Ekuazioak erabiliz kalkulatu dira [9].

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.9 \text{ Ekuazioa})$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (2.10 \text{ Ekuazioa})$$

## 2.10 Bizi-zikloaren azterketa (BZA)

BZA ISO 14040 eta ISO 14044 arauen arabera burutu da. Azterketa egiteko, SimaPro 9.0 programa erabili da, Ecoinvent v3.5 datu-basea erabiliz. Horrekin, BZA ereduak sortu eta ingurumen inpaktua ebaluatu dira. Analisirako, ReCiPe 2016 Midpoint (H) metodoa erabili da, poliester bioinarritu baten analisisan erdiko puntua aztertu beharreko kategoria esanguratsua delako [10,11]. BZA azterketak arreta bereziarekin egiten dira lurraren berotze globalaren ahalmena bereziki aztertuz, hau ere aztarna klimatikoa edo aldaketa klimatikoa deitua [12]. Kasu honetan, “cut-off” arauari jarraitu zitzaion, non lehenengo bizitza eta bigarrena bereizten dituen [13].

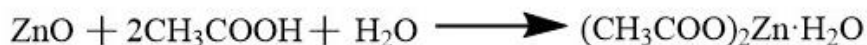
Etapa bakoitzeko energia-kontsumoa denboraren araberakoa da. Beraz, energia hurrengo ekuazioaren bidez kalkulatu da (2.11 Ekuazioa), non  $Q$  energia-kontsumoa den kWh,  $P$  makineriaren potentzia eta  $t$  denbora diren.

$$Q(kWh) = P \cdot t \quad (2.11 \text{ Ekuazioa})$$

Itsasoko PET hondakinen bilketarako PET kiloak (30 kg) eta bilketa-puntutik laborategira dagoen distantzia (31,3 km) hartu dira kontuan. Garraioa kamioi batekin egiten da eta garraioaren tkm (distantziako pisua) kalkulatu da.

Zink azetato katalizatzailea ez dago Ecoinvent v3.5 datu-basean, eta horregatik modelatu da 2.6 Irudian agertzen den formulazioa kontuan hartuta [11]. ZnAc modelatuaren eskema 2.7 Irudian

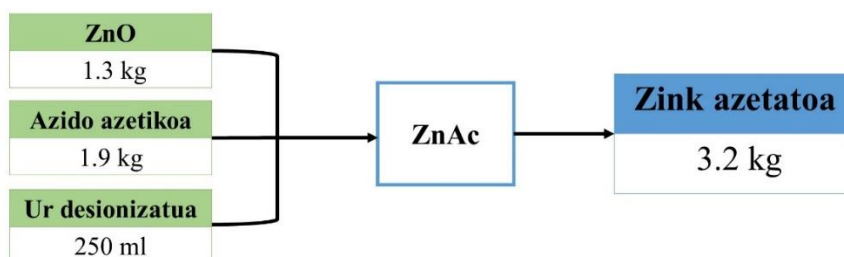
agertzen da, eta dagokion inbentarioa 2.1 Taulan. Oharrak izeneko zutabea SimaPro programak sarrerari ematen dion izena ageri da.



2.6. Irudia. Zink azetatoaren sintesi erreakzioa.

Zink azetatoa: ZnAc			
Sarrerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
Zink oxidoa	1,3	kg	Zinc oxide {GLO}  market for  APOS, U
Azido azetikoa	1,9	kg	Acetic acid, without water, in 98% solution state {GLO}  market for  APOS, U
Ura	250	mL	Water, deionized {Europe without Switzerland}  market for water, deionized   APOS, U
Irteerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
ZnAc	3,2	kg	

2.1. Taula. Modelatutako zink azetatoaren inbentarioa.



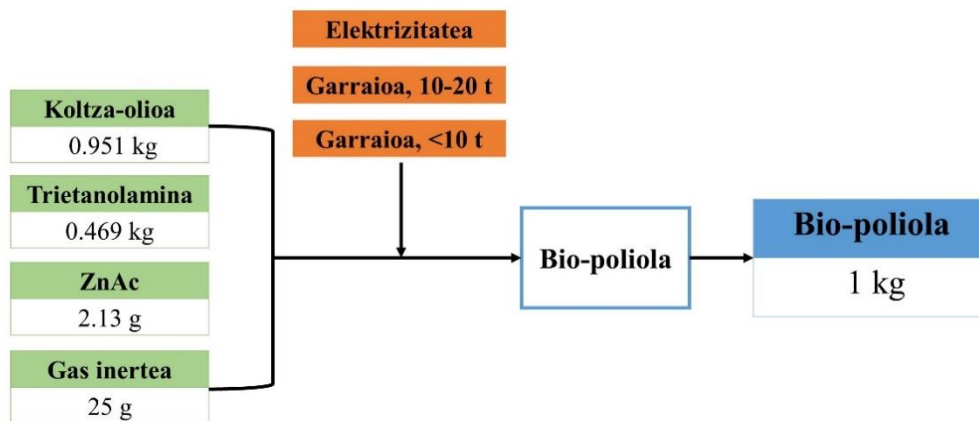
2.7. Irudia. Modelatutako zink azetatoaren eskema.

Era berean, BHET komertziala (BHET-ref) ez dago Ecoinvent v3.5 datu-basean, eta, beraz, PETaren despolimerizazio-erreakzioa erabiliz modelatu da, zeinaren inbentarioa 2.2 Taulan agertzen den. Modeloa literaturan argitaratutako hainbat eredutan oinarrituta egin da [14,15]. EGaren berreskurapena [13] eta % 80ko errendimendua estimatu da [16].

TPUen sintesirako sarrera guztiak Ecoinvent v3.5 datu basetik hartu dira, sarrerak barne ez dauden kasuak izan ezik, eta horiek bereizita modelatu dira. Adibidez, sintesirako erabilitako makrodiola, Priplast 3192, modelatua izan da. Makrodiol hau ez dago datu-baseetan eta hornitzaileek ez dute informazio nahikorik ematen hasieratik modelatzeko. Beraz, kontuan hartuta Priplast polioliol bioinarriritua dela eta % 38ko karbono berriztagarri edukia duela, 3,5 kg/eq CO<sub>2</sub> inguruko aztarnarekin, sarrera hau modelatu da. Bio-polioliol honen estimazioa Fridrihsone et al-en ereduari oinarrituta egin da [11]. Makrodiol modelatua bio-polioliol gisa izendatu da, eta BZaren eskema 2.8 Irudian azaltzen da.

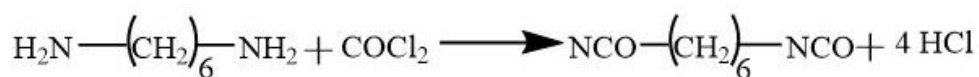
BHET-ref: BHET komertziala			
Sarrerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
Etilen glikola	3,75	kg	Ethylene glycol {GLO}  market   APOS, U
Poli(etilen tereftalato)a	1,25	kg	Polyethylene terephthalate, granulate, amorphous {Europe without Switzerland}  polyethylene terephthalate, granulate, amorphous, recycled to generic market for amorphous PET granulate   APOS, U
Zink azetatoa*	50	g	Modelatua *
Elektrizitatea	73,1	kWh	Electricity, medium voltage {ES}  market for   APOS, U
Irteerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
<b>BHET</b>	<b>1</b>	<b>kg</b>	
Berreskuratutako etilen glikola	2	kg	
Disolbatzaile hondakina	3,2	kg	Spent solvent mixture {CH}  market for spent solvent mixture   APOS, U
Ur hondakina	0,1524	L	Wastewater, average {Europe without Switzerland}  market for wastewater, average   APOS, U

2.2. Taula. Modelatutako BHET komertzialaren inbentarioa. Irteerak letra lodiz daude.



2.8. Irudia. Modelatutako bio-poliolaren eskema.

Bio-poliol kg bat ekoizteko inbentarioa, sarrera eta irteera guztiekin, 2.3 Taulan laburbiltzen da. HDI ere ez dago Ecoinvent v3.5 datu-basean. HDI hexametenodiaminaren (HMDA) eta fosgenoaren erreakzioaren ondorioz sortzen da, eta azpiproduktu gisa HDIa eta azido klorhidrikoa sortzen direlarik, 2.9 Irudian azaldutako erreakzioaren arabera.



2.9. Irudia. HDI sintesi erreakzioa.



<b>Bio-poliola</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Koltza olio	0,951	kg	Rape oil, crude {RoW}  rape oil mill operation   APOS, U
Trietanolamina	0,469	kg	Triethanolamine {GLO}  market for   APOS, U
Zink azetatoa*	2,13	g	<i>Modelatua*</i>
Gas inerte	25	g	Nitrogen, liquid {RER}  market for   APOS, U
Elektrizitatea	0,682	kWh	Electricity, medium voltage {GLO}  market group for   APOS, U
Garraioa 20t, kamioia	0,781	kWh	Transport, truck 10-20t, EURO5, 100%LF, default/GLO Mass
Garraioa 3.5-7.5t, kamioia	0,0469	tkm	Transport, truck <10t, EURO4, 100%LF, default/GLO Mass
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>Bio-poliola</b>	<b>1</b>	<b>kg</b>	

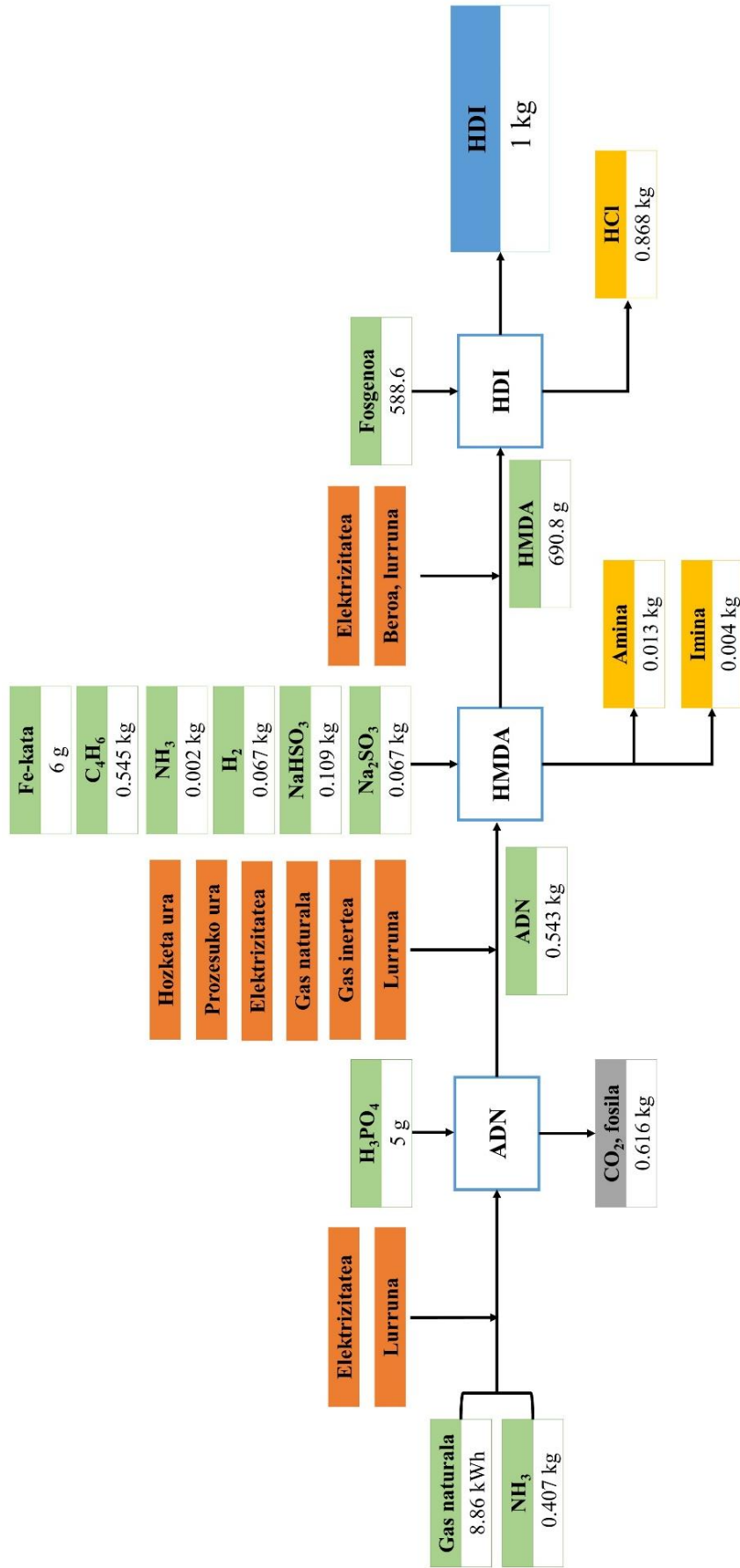
2.3. Taula. Modelatutako bio-poliolaren inbentarioa.

<b>Hexametilendiamina: HMDA</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Gas naturala, erregaia	8,86	kWh	Heat, district or industrial, natural gas {RER}  market group for   APOS, U
Amoniakoa	0,409	kg	Ammonia E
Elektrizitatea	0,46	kWh	Electricity, medium voltage {GLO}  market group for   APOS, U
Lurruna	8,99	kg	Steam, in chemical industry {RER}  market for steam, in chemical industry   APOS, U
Azido fosforikoa	5	g	Phosphoric acid, industrial grade, without water, in 85% solution state {GLO}  market for   APOS, U
Hozteko ura	0,67	m <sup>3</sup>	Water, decarbonised {RoW}  market for water, decarbonised   APOS, U
Prozesuko ura	1,44	L	Water, deionised {RoW}  market for water, deionised   APOS, U
Gas naturala, erregaia	0,05	kWh	Heat, district or industrial, natural gas {RER}  market group for   APOS, U
Gas inerteak	0,01	L	Carbon dioxide, in chemical industry {GLO}  market for carbon dioxide, in chemical industry   APOS, U
Hidrogenoa	0,067	kg	Hydrogen, gaseous {GLO}  market for hydrogen, gaseous   APOS, U
Sodio hidrogeno sulfitoa	0,109	kg	Sodium hydrogen sulfite {GLO}  market for   APOS, U
Sodio sulfitoa	0,067	kg	Sodium sulfite {GLO}  market for   APOS, U
Butadienoa	0,545	kg	Butadiene {RER}  market for butadiene   APOS, U
Fe katalizatzaile	6	g	Iron pellet {GLO}  market for   APOS, U
<b>Azpiproduktuak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Amina	0,013	kg	
Imina	0,004	kg	
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>HMDA</b>	<b>1</b>	<b>kg</b>	
Karbono dioxidoa, hondakin fosila	0,616	kg	Carbon dioxide, fossil

2.4. Taula. Modelatutako HMDAaren inbentarioa.

<b>Hexameten diisozianatoa: HDI</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<i>HMDA</i> *	690,8	g	<i>Modelatua</i> *
Fosgenoa	588,6	g	Phosgene {GLO}  market for   APOS, U
Elektrizitatea	0,1999	kWh	Electricity, medium voltage {RER}  market group for   APOS, U
Beroa, lurruna	3,149	MJ	Heat, from steam, in chemical industry {RER}  market for heat, from steam, in chemical industry   APOS, U
<b>Azpiproduktuak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Azido hidroklorikoa	0,868	kg	
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>HDI</b>	<b>1</b>	<b>kg</b>	

2.5. Taula. Modelatutako HDIaren inbentarioa.



2.10. Irudia. Modelatutako HDIaren eskema.

## 2.11 Erreferentziak

- [1] M. Abbasi, M.R.M. Mojtahedi, A. Khosroshahi, Effect of spinning speed on the structure and physical properties of filament yarns produced from used PET bottles, *J Appl Polym Sci.* 103 (2007) 3972–3975. <https://doi.org/10.1002/app.25369>.
- [2] International ASTM 4274-05, Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols, 1999.
- [3] M. Ahani, M. Khatibzadeh, M. Mohseni, Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/hyperbranched polymer nanocomposites by melt blending, *Nanocomposites.* 2 (2016) 29–36 <https://doi.org/10.1080/20550324.2016.1187966>.
- [4] H.W. Starkweather, P. Zoller, G.A. Jones, The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate), *J Polym Sci B Polym Phys.* 21 (1983) 295–299. <https://doi.org/10.1002/pol.1983.180210211>.
- [5] J. Seo, N. Yui, J.H. Seo, Development of a supramolecular accelerator simultaneously to increase the cross-linking density and ductility of an epoxy resin, *Chem Eng J.* 356 (2019) 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.020>.
- [6] Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico. UNE-EN ISO 18125:2018, (2018). <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-18125-2018-n0060319> (accessed August 10, 2022).
- [7] U.S. Environmental Protection Agency, Methodology for thermal efficiency and energy input calculations and analysis of biomass cogeneration unit characteristics, (2007). [https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl\\_biomass\\_cogen\\_TSD\\_04\\_19\\_07.pdf](https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl_biomass_cogen_TSD_04_19_07.pdf) (accessed June 30, 2022).
- [8] N.B. Sanches, M.L. Dias, E.B.A.V. Pacheco, Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET), *Polym Test.* 24 (2005) 688–693. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2005.05.006>.
- [9] J. Gomez-Hermoso-De-Mendoza, J. Gutierrez, A. Tercjak, Transparent and flexible cellulose triacetate-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with conductive and UV-shielding properties, *J Phys Chem.* 124 (2020) 4242–4251. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11298>.
- [10] S. Tortoioli, L. Paolotti, F. Romagnoli, A. Boggia, L. Rocchi, Environmental assessment of bio-oil transformation from thistle in the Italian context: an LCA study, *Enviro Clim Technol.* 24 (2020) 430–446. <https://doi.org/10.2478/rtuect-2020-0114>.

- [11] A. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs, U. Cabulis, Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production, *J Clean Prod.* 266 (2020) 121403–121431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121403>.
- [12] I. Deviatkin, M. Khan, E. Ernst, M. Horttanainen, Wooden and plastic pallets: A review of life cycle assessment (LCA) studies, *Sustainability.* 11 (2019) 5750–5767. <https://doi.org/10.3390/su11205750>.
- [13] L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel, Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling, *Resour Conserv Recycl.* 55 (2010) 34–52. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014>.
- [14] H. Sugiyama, M. Hirao, R. Mendivil, U. Fischer, K. Hungerbühler, A hierarchical activity model of chemical process design based on life cycle assessment, *Process Saf Environ Prot.* 84 (2006) 63–74. <https://doi.org/10.1205/PSEP.04142>.
- [15] E.S. Barboza, D.R. Lopez, S.C. Amico, C.A. Ferreira, Determination of a recyclability index for the PET glycolysis, *Resour Conserv Recycl.* 53 (2009) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.10.002>.
- [16] C.E. Komly, C. Azzaro-Pantel, A. Hubert, L. Pibouleau, V. Archambault, Multiobjective waste management optimization strategy coupling life cycle assessment and genetic algorithms: Application to PET bottles, *Resour Conserv Recycl.* 69 (2012) 66–81. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.08.008>.
- [17] A.B. Dros, O. Larue, A. Reimond, F. de Campo, M. Pera-Titus, Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. bio-based routes: an economic and life cycle assessment comparative study, *Green Chem.* 17 (2015) 4760–4772. <https://doi.org/10.1039/c5gc01549a>.

# 3. Kapitulua

---

JATORRI EZBERDINEKO POLI(ETILEN TEREFTALATO)

LAGINEN KARAKTERIZAZIOA



### **3. JATORRI EZBERDINEKO POLI(ETILEN TEREFTALATO) LAGINEN KARAKTERIZAZIOA**

#### **3.1. Kapituluaren helburua**

Kapitulu honetan, jatorri ezberdineko PET laginak kimikoki eta fisikoki karakterizatu dira degradazioak PET hondakinean duen eragina aztertzeko. Horretarako, lau pellet eta botila lagin bat erabili dira. Horietako bi lehengaiak dira eta beste bi kontsumitu osteko PETak. PET laginek ingurumen-baldintzengatik jasan ditzaketen degradazioak, adibidez itsas-inguruneke baldintzengatik, propietate fisiko-kimikoetan aldaketak sor ditzakete.

Aipatutako PET materialen propietateak aztertzeko, hainbat karakterizazio teknika erabili dira, hala nola FTIR, DSC, TGA, biskositatea eta masa molekularra, besteak beste.

#### **3.2. Jatorri ezberdineko PETaren karakterizazioa**

Lan honetan lau PET lagin erabili dira: PET pellet gordina (PET-v), PET pellet post-kondentsatua (PET-ssp), kontsumitu ondorengo hiri-hondakina (PET-u) eta kontsumitu ondorengo itsasoko PET hondakina (PET-m). Honetaz gain, zenbait kasutan, erreferentzia gisa PET botila (PET-bottle) batetik hartutako laginak erabili dira. Hiri-hondakinen eta itsas-hondakinen degradazioaren eragina aztertzeko laginak karakterizatu dira.

##### **3.2.1. Biskositateren, masa molekularren eta errautsen balioen zehaztea**

PET produktuak prozesatzeko biskositatea parametro kritikoa denez, laginen IV zehaztu da MFI balioak erabiliz 2. Kapituluaz azaldutako metodoari jarraituz. MFI balioak, dagozkien IV eta  $M_n$  eta  $M_w$  balioak (zenbaki eta pisuzko batz besteko masa molekularra, hurrenez hurren) 3.1 Taulan laburbiltzen dira. PET-u eta PET-m laginek MFI balio handiagoak erakutsi dituzte, hasierako PET-ssp laginarekin alderatuz eta, beraz, biskositate eta masa molekular balio txikiagoak dituzte. PET-v eta PET-ssp laginen kasuan, esperimentalki lortutako emaitzak hornitzaileak emandakoen artean daude. Gainera,  $M_n$  eta  $M_w$  balioek, 2. Kapituluako 2.7 eta 2.8 Ekuazioen arabera zehaztuak, baieztatu dute PET hondakinek masa molekular txikiagoa dutela. Ikusi daitekeenez, PET-ssp laginak biskositate eta masa molekular handiagoa du PET-v laginarekin alderatuz gero, produkzio industrialean zehar egindako post-kondentsazio prozesuaren ondorioz.

MFI balioei dagokienez, jakina da fluxu-indize balio altuak nolabaiteko degradazioarekin erlazionatu daitezkeela [1]. PET-m laginak baliorik handiena erakutsi duenez, badirudi laginik degradatuena dela, geroago baieztatuko dena.



Laginak	MFI (g/10 min)	IV (dl/g)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
PET-v	97 ± 32	0,60 ± 0,05	28228 ± 3998	37281 ± 6444
PET-ssp	39 ± 13	0,74 ± 0,08	33116 ± 6912	50833 ± 11377
PET-u	89 ± 14	0,60 ± 0,02	24780 ± 1600	37206 ± 2578
PET-m	126 ± 15	0,55 ± 0,02	21997 ± 1549	32740 ± 2475

3.1. Taula. PET lagin desberdinentzat neurtutako MFI balioak, dagozkien IV eta  $M_n$  eta  $M_w$  balioekin batera.

Bestalde, PET laginen errautsak ere zehaztu dira. Errekuntzaren ondoren lortutako errautsak 3.1. Irudian agertzen dira, non PET-v eta PET-ssp laginetan, hau da, lagin gordinetan, ez den errautsik ikusi. Errauts-edukiaren balioak 3.2. Taulan laburbiltzen dira, eta baieztatzen da laginik degradatuena, PET-u eta PET-m, errauts-portzentaje handiena erakusten dutela, itsasoko PET hondakinen kasuan purutasun baxuagoarekin erlazionatua egon daitekeena.



3.1. Irudia. PET-v, PET-ssp, PET-bottle, PET-u eta PET-m laginen errautsak ezkerretik eskumara.

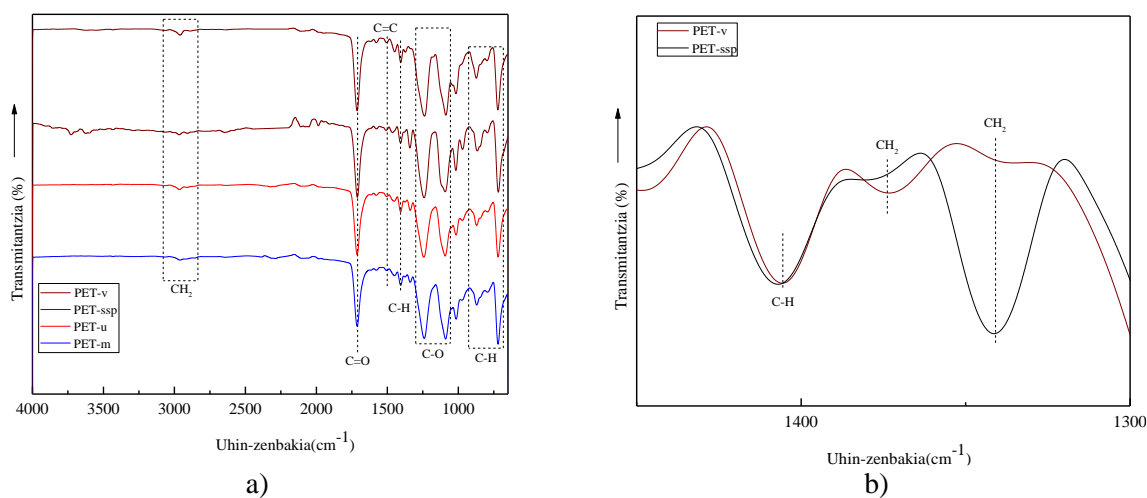
Laginak	Errautsak (%)
PET-v	0,00
PET-ssp	0,00
PET-bottle	0,02
PET-u	0,05
PET-m	0,15

3.2. Taula. PET lagin ezberdinen errauts emaitzak.

### 3.2.2. Karakterizazio fisiko-kimikoa

PET laginen talde funtzionalak FTIR bidez aztertu dira, egituraren aldaketak identifikatzeko oso teknika sentikorra dena [2]. Ingurugiroaren degradazioaren ondorioz PET laginen kristaltasunean edo kate-egituran sor daitezkeen aldaketak hainbat lanetan aztertu dira [2–4].

3.2a Irudian PET laginen FTIR espektroa aurkezten da, bentzeno-eraztunaren C-H flexio-bandarekiko normalizatua, 1410  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, banda hori konformazio-aldaketekiko sumagaitza dela adierazi baita [5,6]. Ester taldearen presentzia 1712  $\text{cm}^{-1}$  inguruko bandak, C=O tentsio-bibrazioari egotzitakoa, eta 1240 eta 1090  $\text{cm}^{-1}$  inguruko bandak, C-O tentsio-bibrazio asimetriko eta simetrikoei dagozkienak, baieztatu dute [7]. Gainera, 1500  $\text{cm}^{-1}$  inguruko bandak, eraztun aromatikoen C=C tentsio-bibrazioari egotzitakoak, eta 870 eta 720  $\text{cm}^{-1}$  ingurukoak, biak ere bentzeno eraztunaren C-H plano-kanpoko deformazio-bibrazioari egotziak, baieztatu dute PETaren *para* posizioan ordezkaturako egitura aromatikoa [2,4]. PET-v eta PET-ssp laginei dagokienez, ikusitako diferentziak masa molekular eta kristaltasun ezberdinetik etor daitezke. PETak botilak ekoizteko biskositate minimoa, urtze erresistentzia eta injekziorako propietate mekaniko egokiak izan behar ditu. Horregatik, masa molekularra handitzeko eta injekziorako behar diren propietate erreologikoak lortzeko PET-v kondentsatu egiten da, PET-v eta PET-ssp lehengaien artean kristaltasun maila ezberdina sortuz [8]. FTIR espektroan PET amorfoa eta erdikristalinoak -CH<sub>2</sub>- eskualdean ezberdintasunak erakusten dituzte, non 1370 eta 1340  $\text{cm}^{-1}$  inguruko bandak agertzen diren, *gauche* (amorfoa) eta *trans* (kristalino) konformazioekin lotuta, hurrenez hurren [9]. 3.2b Irudiak PET-v eta PET-ssp laginen espektroak erakusten ditu 1450-1300  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbaki tartean, aldaketak hobeto hautemateko.



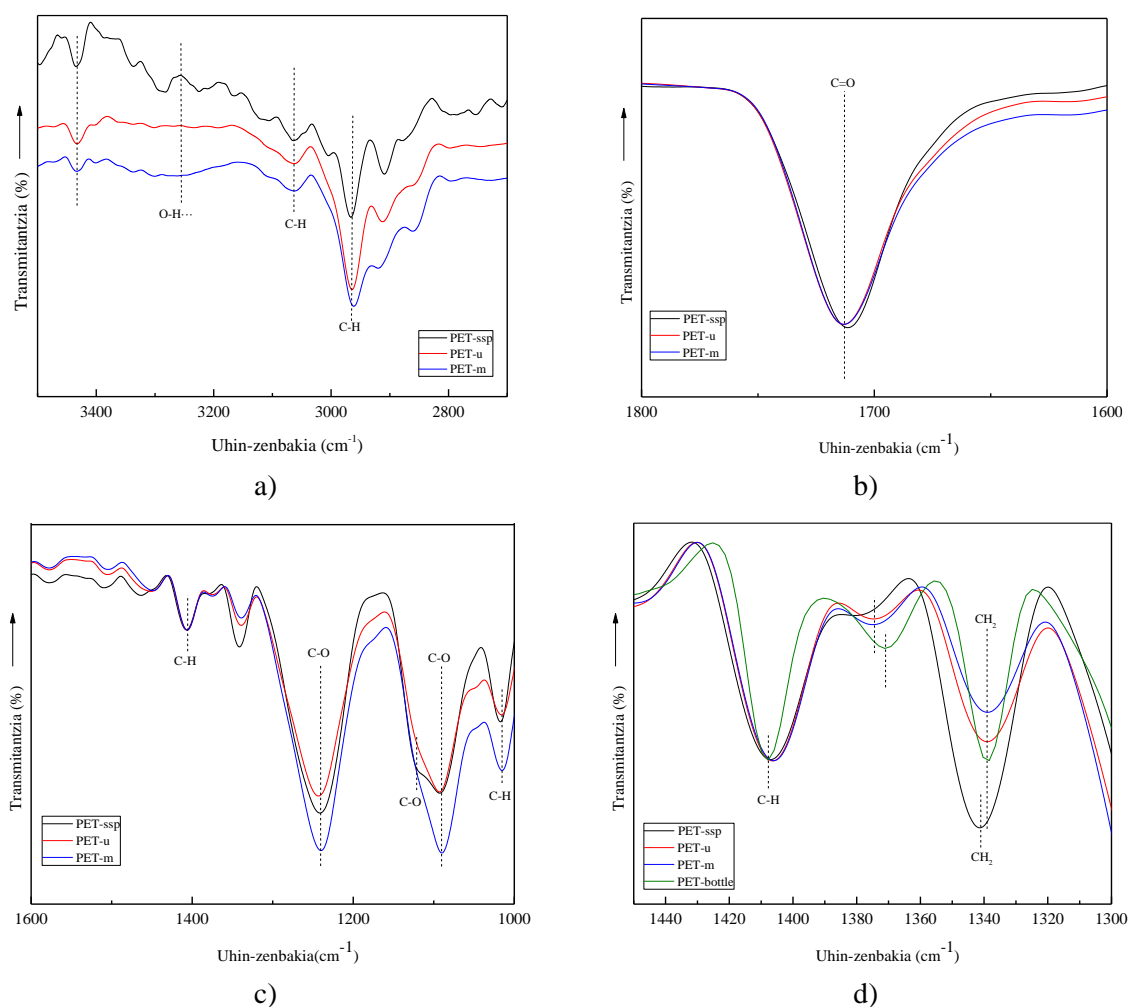
3.2. Irudia. FTIR espektroak: a) PET-v, PET-ssp, PET-u eta PET-m laginena eta b) PET-v eta PET-ssp laginena 1450-1300  $\text{cm}^{-1}$  tartean.

PET-v espektroan ikusi daitekeenez, egitura amorfoarekin erlazionaturiko banda da nagusi. PET-ssp laginarentzat, berriz, intentsitate handieneko banda egitura kristalinoarekin erlazionaturikoa da.

PET-m eta PET-u hondakinen espektroak PET-ssp espektroarekin alderatuz gero (edari-botilak fabrikatzeko erabiltzen dena), degradazio hidrolitikoarekin lotutako aldaketak espero daitezke. Uretan, nahiz eta hidrolisia oso mantsoa izan, tenperatura baxuetan gertatzen den prozesu nagusia

konideratzen da [10]. Hidrolisia uraren bidez aktibatutako ester loturen haustura da, kate amaierako talde karboxilikoaren eta hidroxiloaren eraketarekin [3,4], eta horrek polimero-kateak apurtzea eragiten du, masa molekularra gutxituz. Gainera, itsasoko ingurumen-baldintzetan, degradazio hidrolitikoaz gain, UV-k eragindako foto-oxidazioa ere degradazio-bide garrantzitsua da [11]. Izan ere, fotodegradazioak PETaren tereftalatoko ester taldeei eta  $-CH_2-$  taldeei eragiten die [12]. Fotodegradazioak ester-loturaren haustura dakar, eta horren ondorioz kate amaieran  $-COOH$  taldeak sortzen dira [11,13].

Literaturan behin baino gehiagotan azalduenez, hidrolisiak eta foto-oxidazioak antzeko degradazio mekanismoak dituzte [11,12]. Beraz, bai foto-oxidazioak eta bai hidrolisiak, FTIR espektroen  $-OH$  eta  $C=O$  taldeen tentsio-bibrazio banden eremuan aldatetak eragin ditzakete, ester taldeko  $C-O$  eta  $-CH_2-$  taldekoekin batera (3.3 Irudia).



3.3. Irudia. PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen espektroa tarte ezberdinetan: **a)**  $3500-2700\text{ cm}^{-1}$  artean, **b)**  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$  artean, **c)**  $1600-1000\text{ cm}^{-1}$  artean eta **d)** PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen espektroa PET-bottle laginarekin batera,  $-CH_2-$  taldeari dagokion tartearen ( $1450-1300\text{ cm}^{-1}$ ).

Hidroxilo taldearen bibrazioak ikusi daitezkeen tartean (3.3a Irudia),  $3450\text{ cm}^{-1}$  inguruan agertzen den bandaz gain, etilen glikolaren kate amaierako -OH taldeen tentsio-bibrazioarekin zerikusia duena [4], PET-m laginak  $3260\text{ cm}^{-1}$  inguruan banda zabala erakusten du, talde karboxilikoaren eta alkoholikoaren kate amaierako -OH taldeei lotua [3]. Literaturan azaldu denez, banda hau degradazioa dela eta zabaldu egiten da azido karboxilikoaren presentzia iradokiz [14]. PET hondakinen artean, banda honen intentsitatea handiagoa da PET-m laginaren kasuan, eta horrek iradokitzen du lagin hori degradatuagoa egon daitekeela itsas-ingurunearen hidrolisi eta fotodegradazio agresibitate handiagoaren ondorioz. Uhin-zenbaki tarte honetan, C-H aromatikoa eta alifatikoekin erlazionatutako beste tentsio-bibrazio banda batzuk ikusi daitezke,  $3060\text{ cm}^{-1}$  eta  $2970\text{ cm}^{-1}$  inguruan, hurrenez hurren. Karbonilo-taldearen tentsio-bibrazioari dakion tartean (3.3b Irudia), PET-u eta PET-m laginetan PET-ssp laginarekin alderatuta, ester-taldeko karbonilo-bandaren intentsitatea,  $1712\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, murriztu egiten da. Gainera, banda hau uhin-zenbaki txikiagotara hedatzen da, azido karboxilikoaren karbonilo taldearen tentsio-bibrazioari egotzi ohi zaiona [2]. Hirugarren tartean (3.3c Irudia), C-O ester taldearen tentsio-bibrazio bandaren intentsitatea,  $1240\text{ cm}^{-1}$ -tan, PET-u eta PET-ssp laginetan txikiagoa da. PET-ssp laginak  $1120\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian sorbalda bat erakusten du, *trans* (kristalinoa) etilen glikolari egotzi zaiona [2,15]. Sorbalda hau PET-u eta PET-m laginetan, PET-ssp laginarekin alderatuz gero, ez da ageri, haien kristaltasun txikiagoarekin bat etorritz. Gainera, C-H bentzeno-eraztunaren  $1015\text{ cm}^{-1}$ -ko banda kristaltasunarekin handitzen dela ikusi da, suberaketaren edo tentaketaren ondorioz [5,15], PET-u eta PET-m laginetan gutxituz. Lehen esan bezala, -CH<sub>2</sub>- taldeen zonaldea PETaren kristaltasuna aztertzeko baliagarria da. Zonalde horri dagokion FTIR espektroan ikusi daitekeenez (3.3d Irudia), *trans* (kristalinoa) bandaren,  $1340\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakiko banda, eta erreferentzia bezala hartutako  $1410\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakiaren bandaren intentsitateen arteko erlazioa,  $I_{1340}/I_{1410}$ , murriztu egin da bai PET-u bai PET-m laginentzat, aurreko emaitzekin bat etorritz. Hidroxiloarekin, azido karboxilikoarekin eta ester karboniloarekin lotutako bandek PET-m laginean kate haustura handiagoa gertatu dela iradokitzen duten arren, bere kristaltasuna PET-u laginarena baino txikiagoa dela dirudi. Hala ere, kontuan izan behar da edari-botilak fabrikatzeko PET-ssp laginaren injekzio bidezko moldeaketa egin ondoren erabiltzen den hozteko prozesu azkarrak kristaltasun txikiagotzen duela. 3.3d Irudiak PET botila (PET-bottle) batetik hartutako pieza baten FTIR espektroa erakusten du, aurreko laginekin batera. Ikusi daitekeenez, PET-bottle laginaren  $I_{1340}/I_{1410}$  proportzioa PET-ssp laginarena baino dezente txikiagoa da. Beraz, PET-ssp laginarekin alderatuz PET botiletatik datozen PET-u eta PET-m hondakinetan hautemandako  $I_{1340}/I_{1410}$  erlazioaren jaitsiera, botilak fabrikatzeko prozesaketarekin erlazionatu daiteke batez ere. Beraz, ondoriozta daiteke PET-u eta PET-m bezalako lagin degradatuenek PET-ssp baino kristaltasun txikiagoa dutela, baina PET-bottle laginaren antzekoa, FTIR analisisian frogatu den bezala.

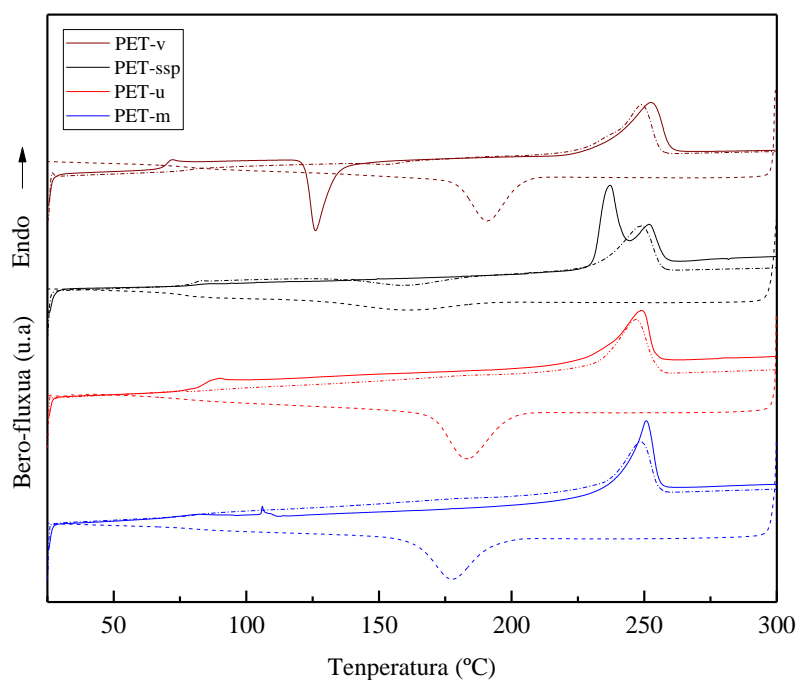
Bestalde, PET laginen EA egin da (3.3 Taula). Lortutako emaitzak prozesatutako laginetan eta hondakinetan karbono-edukia pixka bat murriztu dela erakusten dute, literaturan adierazitakoekin bat etorritik [16]. Hala ere, sufre-edukia asko handitu da PET-u (% 300) eta PET-m (% 150) laginetan PET-v laginekin alderatuta, ziurrenik lagin hauen ezpurutasunengatik.

Laginak	N %	C %	H %	O %	S %
PET-v	<0,1	67,4	4,2	33,2	0,2
PET-bottle	<0,1	62,5	4,2	33,5	0,0
PET-u	<0,1	62,8	4,3	33,0	0,8
PET-m	<0,1	62,5	4,3	33,0	0,5

3.3. Taula. Jatorri ezberdineko PET laginen EA emaitzak.

### 3.2.3. Karakterizazio termikoa

Hiriko PET hondakinen eta itsasoko PET hondakinen propietate termikoei aldaketak jasan ditzakete PET-ssp eta PET-v laginen propietateekin alderatuz gero, degradazio hidrolitikoaren ondorioz [17–20]. 3.4. Irudian PET laginen DSC termogramak agertzen dira, lehen berokuntza, hoztea eta bigarren berokuntzako ekorketei dagozkienak. Horietatik lortutako propietate termikoen balioak 3.4 Taulan laburbiltzen dira. PET hondakinen (PET-u eta PET-m) propietateak, haien heterogeneotasuna dela eta, 3 lagin desberdinetatik lortutako propietateen batz bestekoarekin lortu dira.



3.4. Irudia. Lagin ezberdinen DSC termogramak. Lehenengo beroketa ekorketa (—), hozketa ekorketa (-----) eta bigarren beroketa ekorketa (- - - - -).

		PET-v	PET-ssp	PET-u	PET-m	PET-bottle
1. Ekorketa	T <sub>g</sub> (°C)	70	81	82 ± 3	77 ± 3	80
	T <sub>c</sub> (°C)	126	-	-	-	99
	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	25	-	-	-	1
	T <sub>m</sub> (°C)	253	237, 252	250 ± 2	250 ± 1	247
	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	36	46	37 ± 6	39 ± 4	37
	X <sub>c</sub> (%)	8	34	27 ± 7	29 ± 4	27
Hozketa	T <sub>g</sub> (°C)	-	76	-	-	-
	T <sub>c</sub> (°C)	191	161	188 ± 13	185 ± 12	178
	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	30	13	38 ± 3	38 ± 4	9
	X <sub>c</sub> (%)	22	10	28 ± 3	28 ± 4	7
2. Ekorketa	T <sub>g</sub> (°C)	75	81	80 ± 1	80 ± 1	80
	T <sub>c</sub> (°C)	153	160	-	-	-
	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	1	10	-	-	-
	T <sub>m</sub> (°C)	249	248	248 ± 1	248 ± 0	243
	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	34	31	35 ± 4	34 ± 5	30
	X <sub>c</sub> (%)	24	23	26 ± 4	25 ± 6	22

3.4. Taula. PET-v, PET-ssp, PET-u, PET-m, eta PET-bottle laginen DSC termogrametatik lortutako parametro nagusiak.

Lehenengo berokuntza ekorketan, PET-v laginarentzat 70 °C-tan T<sub>g</sub> bat, 126 °C-tan kristalizazio piko exotermiko (T<sub>c</sub>) bat eta 252 °C-tan urtze piko endotermiko (T<sub>m</sub>) bat detektatu dira; PET-ssp laginerako, berriz, ez da ikusi kristalizazio piko exotermikorik, eta horrela baieztatu daiteke materiala erabat kristalizatu dela kondentsazio ondorengo hoztean [21].

Emaitza hauek bat datoz FTIR analisisian aztertutakoarekin. Gainera, PET-ssp laginak 81°C-tan T<sub>g</sub> balioa erakusten du, PET-v laginean ikusitakoa baino pixka bat handiagoa, kristaltasun altuagoak ezarritako mugikortasun eragozpenagatik. PET-ssp laginean 237 eta 252 °C-tan agertzen diren bi urtze pikoek egitura kristalino ezberdinak iradokitzen dituzte, ziur asko kondentsazio ondoren eratuak [22–24]. PET-v beroketa ekorketan zehar kristalizatu badaiteke ere, urtze-entalpia balioa PET-ssp laginarena baino txikiagoa da, honek bere kristaltasun handiagoa baieztatuz.

PET-u eta PET-m, 82 eta 77 °C-tan T<sub>g</sub> bat erakusten dute hurrenez hurren, PET-ssp laginarentzat behatutako tartean, era berean ez dute kristalizazio piko exotermikorik erakusten. Bai PET-u eta bai PET-m laginen kristaltasunari dagokionez, PET-ssp laginak baino entalpia txikiagoa erakutsi

dute, FTIRaren emaitzekin bat datorrena. Gainera, biek tenperatura altuagoan urtze piko bakarra erakutsi dute, polimeroen katearen antolaketa ezberdina iradokitzen duena. FTIR analisisian bezala, PET botila batetik hartutako pieza baten DSCa aztertu da. Trantsizio termikoen balioak 3.4. Taulan laburbiltzen dira. Emaitzek baieztatu dute PET-u eta PET-m laginen eta PET-ssp laginaren arteko kristalizazio diferentziek, degradazio hidrolitikoaz gain, prozesamenduaren eragina ere izango luketela.

Hozte termogrametan, PET-ssp laginak izan ezik gainontzeko PET laginek, PETaren kristalizazio-prozesuari egotzitako piko exotermiko nabarmen bat erakutsi dute. Degradatu gabeko PET-v eta PET-ssp laginak konparatuz gero, PET-v laginean ikusitako kristalizazio-tenperatura eta entalpia balio altuagoak, kristalizazio zinetika azkarrago bat iradokitzen dute, bere masa molekular baxuari egotzi daitekeena.

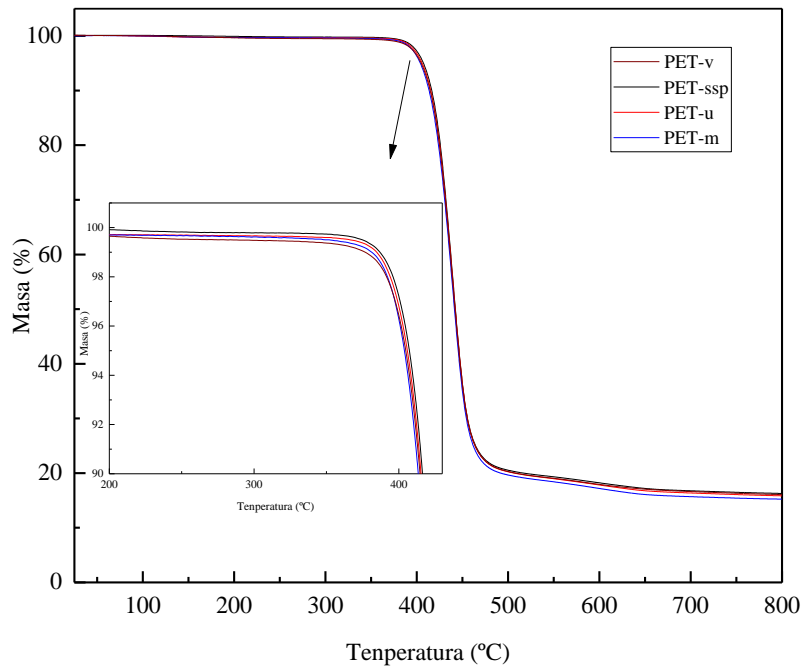
PET-u eta PET-m hondakinen hozte-termogramei dagokienez, kristalizazio-tenperaturak eta kristalizazio-entalpiak PET-ssp laginaren kasuan baino altuagoak dira, PET-bottle baino altuagoak ere, kristalizazio-prozesua sustatzen duten kateen mugikortasun handiagoaren ondorioz. Gainera, PET-ssp laginak bakarrik erakutsi du  $T_g$  argi bat  $76\text{ }^\circ\text{C}$ -ren inguruan, PETaren zati amorfoen presentziarekin zerikusia duena, bere kristalizazio zinetika geldoaren ondorioz.

Azkenik, lehenengo eta bigarren beroketa ekorketak konparatuz, aldaketa nagusiak PET-v eta PET-ssp laginetan aurkitu dira. Lehen ekorketan PET-v laginarentzat hautemandako kristalizazio pikoa ez da ia antzematen bigarrenean, PET-v laginek hozte-ekorketan ia erabat kristaltzen duela iradokiz, aldiz PET-ssp laginaren kasuan,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ -tan kristalizazio piko bat ikusten da, lehen ekorketan ikusten ez dena, bere egoera erdikristalinoa berretsiz.

Bestalde, PET-ssp laginak urtze piko bakar bat erakutsi du, izan ere, hozte-ekorketan zein bigarren berokuntza-ekorketan, laginak ez du kondentsazio osteko prozesuan lortutako kristal-egitura bera garatzea lortu. PET-bottle laginak ere kristaltasun baxuagoa erakutsi du bigarren ekorketan. Hala ere, PET-u eta PET-m laginen urtze-entalpiak eta kristalizazio mailak PET-bottle laginarekin alderatuz, PET-u eta PET-m laginentzat zertxobait altuagoak diren balioak neurtu dira historia termikoa ezabatu ondoren.

PET laginen egonkortasun termikoa ere aztertu da. PET laginen masa eboluzioa 3.5 Irudian aurkezten dira. Parametro nagusiak 3.5 Taulan laburbiltzen dira. Lagin guztietan masa galera bakarra eman da,  $438\text{ }^\circ\text{C}$ -ko degradazio maximoaren tenperaturan ( $T_d$ ), eta % 80 inguruko galera izan da. Masa galera hau PET polimeroen degradazioari egotzi dakioke, kate nagusiko ester loturen hausturak oligomero ezberdinak sortzea eragin dezake [25]. 3.5. Irudian ikusi daitekeenez, PET-m laginaren galera PET-u laginarentzat ikusitakoa baino tenperatura zertxobait baxuagoan hasten da. MFI, FTIR eta DSC emaitzen arabera, PET-m laginak degradazioaren ondorioz

polimero-kate laburragoak iradokitzen dute [26]. Azken hondarraren ehunekoa % 16 ingurukoa da lagin guztientzat, PET-m laginarentzat izan ezin % 15 dela.



*3.5. Irudia. PET-ssp, PET-v, PET-u eta PET-m laginen masaren eboluzio-kurbak.*

Laginak	T <sub>d</sub> (°C)	Hondarra (%)
PET-v	438	16
PET-ssp	438	16
PET-u	438	16
PET-m	438	15

*3.5. Taula. PET laginen TGA emaitzak.*

3.2.4. Gainazal propietateen karakterizazioa

Materialen gainazaleko propietateak konpresio termikoaren bidez lortutako plakak erabiliz gainean aztertu dira (3.6 Irudia). Ikusi daitekeenez, PET-u eta PET-m laginak ez dira PET-v eta PET-ssp laginak bezalakoak. Gainera, PET-m laginak kolore marroi bizia erakusten du, burutako konpresio prozesuan degradazio termo-oxidatzailea gertatu izana iradokitzen duena [18]. Literaturan PET laginen kolore aldaketa hainbat degradazio-prozesuri egotzen zaio, besteak beste, termo-oxidazioa [27], degradazio hidrolitikoa [11] eta foto-oxidazioa [11,28]. Gewert et al.-en arabera [11], fotodegradazioak, ester-loturaren hausturan kate amaierako azido karboxiliko eta binilozko taldeak zuzenean sortzea eragiten du, edo erradikalak sortzea, eta azkenean kate



amaierako azido karboxiliko taldeak sortzea. Kate amaierako talde horiek degradazio termo-oxidatzaile sustatzaile gisa jarduten dute, PET-m laginean gertatu bezala. Ondorioz, PET-m laginaren degradazio handiagoa baieztatzen da, FTIR analisiarekin bat egonik.



3.6. Irudia. Konpresio-moldeaketaren bidez lortutako PET laginen irudiak. Ezkerretik eskumara: PET-ssp, PET-v, PET-u eta PET-m.

Degradazioak azaleko hidrofilitatean duen eragina uraren kontaktu-angeluarekin aztertu da. Lortutako balioak, laginen gaineko ur tantari dagozkion irudiekin batera, 3.6 Taulan agertzen dira. 72 °-ko kontaktu-angelua lortu da PET-v laginerako, PET-ssp laginarentzako aldiz, 77 °-ko balioa. Kondentsazio osteko prozesuak masa molekularra handitzen du, hidrofilitatea gutxituz eta WCA handiagoa lortuz [29].

PET-v	PET-ssp	PET-u	PET-m
Kontaktu-angelua (°)			
72 ± 3	77 ± 3	71 ± 2	66 ± 3

3.6. Taula. PET lagin ezberdinen kontaktu-angeluaren balioak, eta laginen gainean ezarritako ur-tantaren irudia.

PET hondakinei dagokienez, ikusi daiteke, PETaren degradazioa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta txikiagoa dela kontaktu-angelua, batez ere PET-m laginarentzat, hidrofilitasun handiagoa erakusten baitu. Emaitza hau bat dator FTIR analitiko degradazioari buruz ateratako ondorioekin. Izan ere, degradazio hidrolitikoak eta foto-oxidatzaileak, baita konprimatutako laginek jasan dezaketen degradazio termo-oxidatzaileak ere, kateen haustura ekartzen du, -COOH eta -OH talde hidrofilikoen edukia handituz. WCAren emaitzek iradokitzen duten bezala, talde funtzional horiek ere gainazalean egon litezke eta, ondorioz, urarekin elkarrekintzak sortu, kontaktu-angelu balioa gutxituz.

FTIR, DSC, WCA eta MFIaren emaitzen arabera, PET-u eta PET-m laginek katearen haustura eragin duen degradazioa jasan dute, kristaltasuna eta hidrofilitasuna areagotuz, eta IV eta masa molekularra txikituz. Beraz, aztertutako PET-u eta PET-m laginen propietateak ez dira PETarentzat ohikoak diren aplikazioetan lehengai gisa berrerabiltzeko egokiak.

### **3.3. Ondorioak**

PET lagin desberdinak karakterizatu dira ingurune ezberdinak eragindako degradazioak propietate fisiko-kimikoetan duen eragina aztertzeko. Dirudenez, fotodegradazioa eta hidrolisia dira laginek jasaten dituzten degradazio prozesu nagusiak, eta horrek ester taldearen haustura eragiten du polimeroen katean, karboxilo eta hidroxilo kate amaierako taldeak sortuz, FTIR analisiak berresten duen bezala. FTIRak eta DSCak PET-u eta PET-m hondakinentzat eta PET-bottle laginarentzat kristaltasuna antzekoa dela baieztatu dute. Kontrara, PET kondentsatu osteko lagainak kristaltasun maila handiagoa du eta DSCan ikus daitekeen urte piko bikoitza kristal-egitura ezberdinen ondorioz da.

PET-m eta PET-u lagin degradatuenean MFI balio handiagoak erakutsi dituzte, eta, beraz, PET-ssp eta PET-v laginekin alderatuta biskositate eta masa molekular txikiagoak. TGAK, gainera, PET-m lagainaren degradazio handiagoa baieztatu du, PET-m polimeroen kate laburragoen ondorioz, gainontzeko lagainak baino tenperatura baxuagoan degradatzen hasten delako.

Emaitzek baieztatzen dute itsas-ingurune ingurumen-baldintza agresiboagoek degradazio handiagoa eragiten dutela itsasoko PET laginetan hiriko PET hondakinetan baino. PET laginen degradazio-maila aztertu ondoren, itsasoko PET laginarentzako birziklatzeko estrategiak aztertzen dira hurrengo kapituluetan

### **3.4. Erreferentziak**

- [1] R.P. de Oliveira Santos, D.O. Castro, A.C. Ruvolo-Filho, E. Frollini, Processing and thermal properties of composites based on recycled PET, sisal fibers, and renewable plasticizers, *J Appl Polym Sci.* 131 (2014) 40386–40399. <https://doi.org/10.1002/app.40386>.
- [2] F. Dubelley, E. Planes, C. Bas, E. Pons, B. Yrieix, L. Flandin, The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer, *Eur Polym J.* 87 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.12.004>.
- [3] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT–IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym Degrad Stab.* 67 (2000) 149–158. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00104-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00104-4).
- [4] B.J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer (Guildf).* 43 (2002) 1835–1847. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00775-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3).
- [5] M. Bertoldo, M. Labardi, C. Rotella, S. Capaccioli, Enhanced crystallization kinetics in

- poly(ethylene terephthalate) thin films evidenced by infrared spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 3660–3668. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2010.05.040>.
- [6] X. Zhou, C. Wang, C. Fang, R. Yu, Y. Li, W. Lei, Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate), *Waste Manage*. 85 (2019) 164–174. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.12.032>.
- [7] S. Umamaheswari, M. Murali, FTIR spectroscopic study of fungal degradation of poly(ethylene terephthalate) and polystyrene foam Plastic biodegradation by Bacteria View project, *Elixir Chem Eng*. 64 (2013) 19159–19164. <https://www.researchgate.net/publication/258316463>.
- [8] B. Gantillon, R. Spitz, T.F. McKenna, The solid state postcondensation of PET, *Macromol Mater Eng*. 289 (2004) 88–105. <https://doi.org/10.1002/mame.200300289>.
- [9] F. Dieval, F. Khoffi, R. Mir, W. Chaouch, D. le Nouen, N. Chakfe, B. Durand, Long-Term Biostability of Pet vascular prostheses, *Int J Polym Sci*. 2012 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2012/646578>.
- [10] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity, *J Appl Polym Sci*. 106 (2007) 1544–1549. <https://doi.org/10.1002/app.26788>.
- [11] B. Gewert, M.M. Plassmann, M. Macleod, Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environ Sci Process Impacts*. 17 (2015) 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>.
- [12] K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagiotti, Degradation of various plastics in the environment, in: *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, 2019: pp. 71–92. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_11](https://doi.org/10.1007/698_2017_11).
- [13] S. Venkatachalam, G. Shilpa, V. Jayprakash, R. Prashant, Rao. Krishna, K. Anil, Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate), in: *Polyester*, InTech, 2012: pp. 75–98. <https://doi.org/10.5772/48612>.
- [14] M. Edge, R. Wiles, N.S. Allen, W.A. McDonald, S.V. Mortlock, Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters—I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate), *Polym Degrad Stab*. 53 (1996) 141–151. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00081-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00081-X).
- [15] K.C. Cole, A. Ajji, É. Pellerin, New insights into the development of ordered structure in poly(ethylene terephthalate). Results from external reflection infrared spectroscopy, *Macromolecules*. 35 (2002) 770–784. <https://doi.org/10.1021/ma011492i>.

- [16] S.D. Mancini, J.A.S. Schwartzman, A.R. Nogueira, D.A. Kagohara, M. Zanin, Additional steps in mechanical recycling of PET, *J Clean Prod.* 18 (2010) 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.09.004>.
- [17] M. Abbasi, M.R.M. Mojtahedi, A. Khosroshahi, Effect of spinning speed on the structure and physical properties of filament yarns produced from used PET bottles, *J Appl Polym Sci.* 103 (2007) 3972–3975. <https://doi.org/10.1002/app.25369>.
- [18] F. Masmoudi, F. Fenouillot, A. Mehri, M. Jaziri, E. Ammar, Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET), *Environ Sci Pollut Res.* 25 (2018) 23307–23314. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2390-7>.
- [19] Y. Qin, M. Qu, J. Kaschta, D.W. Schubert, Comparing recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) melt-spun fibres, *Polym Test.* 72 (2018) 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.028>.
- [20] A. Pegoretti, A. Penati, Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites, *Polym Degrad Stab.* 86 (2004) 233–243. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.05.002>.
- [21] A. Bartolotta, G. di Marco, F. Farsaci, M. Lanza, M. Pieruccini, DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: a three phase model interpretation, *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 5771–5777. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00589-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00589-5).
- [22] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur Polym J.* 41 (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2005.02.005>.
- [23] S. Rajendran, S.P. Mishra, Chemical, structural and thermal changes in PET caused by solvent induced polymer crystallisation, *Polym Polym Compos.* 15 (2007) 103–110. <https://doi.org/10.1177/096739110701500203>.
- [24] S. Tan, A. Su, W. Li, E. Zhou, New insight into melting and crystallization behavior in semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *J Polym Sci B Polym Phys.* 38 (2000) 53–60. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000101\)38:1<53::AID-POLB6>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000101)38:1<53::AID-POLB6>3.0.CO;2-G).
- [25] N. Dimitrov, L. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić, Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography, *Polym Degrad Stab.* 98 (2013) 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013>.
- [26] E.J. Velásquez, L. Garrido, A. Guarda, M.J. Galotto, C. López de Dicastillo, Increasing the incorporation of recycled PET on polymeric blends through the reinforcement with

- commercial nanoclays, *Appl Clay Sci.* 180 (2019) 105185–105193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105185>.
- [27] D. Berg, K. Schaefer, A. Koerner, R. Kaufmann, W. Tillmann, M. Moeller, Reasons for the discoloration of postconsumer poly(ethylene terephthalate) during reprocessing, *Macromol Mater Eng.* 301 (2016) 1454–1467. <https://doi.org/10.1002/mame.201600313>.
- [28] D.E. Duvall, Environmental degradation of pet and its potential effect on long-term mechanical properties of oriented pet products, *Polym Plast Technol Eng.* 34 (1995) 227–242. <https://doi.org/10.1080/03602559508015825>.
- [29] G.P. Karayannidis, D.E. Kokkalas, D.N. Bikiaris, Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles, *J Appl Polym Sci.* 50 (1993) 2135–2142. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070501213>.

# 4. Kapitulua

---

ITSASOKO PET HONDAKINEN BALORIZAZIOA

METODO KONBENTZIONALEN BIDEZ



## **4. ITSASOKO PET HONDAKINEN BALORIZAZIOA METODO KONBENTZIONALEN BIDEZ**

### **4.1. Kapituluaren helburua**

PET hiri-hondakinak gaur egun, industrialki prozesu termo-mekaniko baten bidez birziklatzen dira duten bolumen handiagatik, baita eraginkortasunagatik eta birziklatze prozesuaren eraldaketa errazagatik ere. Hala ere, itsasoko PET hondakinak ez dira sistematikoki birziklatzen. Hori itsas-hondakinak kudeatzeko zailtasunagatik izan daiteke. Gainera, pairatutako degradazioak eragin negatiboa izan dezake industriaren birziklatze-katean. Beraz, hondakin hauen ohiko bukaera zabortegea edo errausketa da. Hala ere, metodo horiek ez dira ingurumena errespetatzen duten prozesuak, eta, beraz, beharrezkoa da itsasoko hondakinak birziklatzeko alternatibak aztertzea.

Kapitulu honen helburua, lehenik eta behin, PET hondakinen balorizaziorako industrian ohikoenak diren bi prozesuen egokitasuna aztertzea da, hala nola birziklatze termo-mekanikoa eta erraustearen bidezko aprobetxamendu energetikoa. Itsasoko PET hondakinak birziklatzeko metodoak, PET hiri-hondakinekin eta PET kondentsatu osteko hondakinekin alderatu dira.

Birziklatze termo-mekanikorako hiru PET lagin erabili dira, hala nola hiriko PET hondakinak eta itsasoko PET hondakinak, PET-u eta PET-m, hurrenez hurren, eta konparaziorako PET botilak fabrikatzeko erabilitako pellet gordina (PET-ssp) erabili da. Aurreko kapituluan aztertu den bezala, bereziki PET-m laginak degradazioaren zantzuak erakutsi ditu eta kapitulu honetan degradazio horrek produktu birziklatuaren kalitatean duen eragina aztertu da. Gainera, prozesu-aldagai desberdinak aztertu dira birziklatze termo-mekanikoaren prozesua optimizatzeko.

Azkenik, aprobetxamendu energetikoaren egokitasuna aztertu da, balorizazio energetikotik lortutako bero-ahalmena neurtuz.

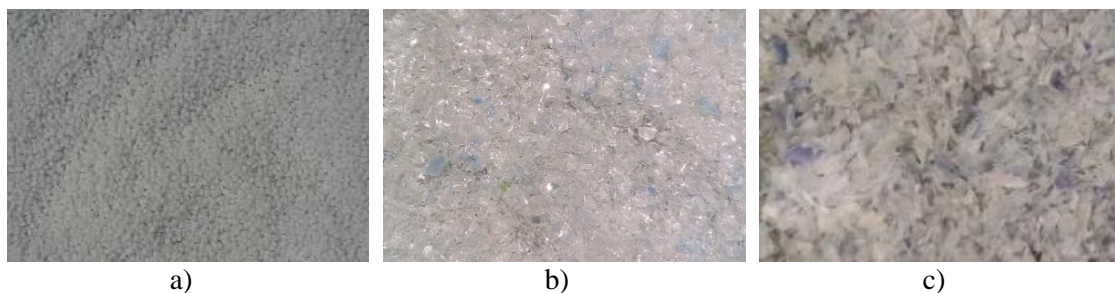
### **4.2. PET laginen birziklatze termo-mekanikoa**

Birziklatze termo-mekanikoa PET materialak birziklatzeko metodarik ohikoena eta hedatuena da. Kapitulu honetan, PET-u eta PET-m laginen birziklatze termo-mekanikoa egin da bi torlojuko estrusora batean (Haake PolyLab QC modeloa, Thermo Scientific).

Konparatzeko helburuarekin, PET-ssp materiala ere estruitu da. Estrusioan nahaste ona bermatzeko, birziklatu aurretik itsas-ingurunekeo PET laginak ehotzaile batean 1-1,5 cm-ko tamainako pelletak lortzeko ehotu dira. Laginen neurrira egokitu ondoren, materialak 65 °C-tan lehortu dira hutsunezko labe batean ordubetez. Estrusio aurretik, lagin guztiak lehorgailu batean



giro-tenperaturan gorde dira hezetasuna ekiditeko. 4.1 Irudiak erabilitako PET laginak erakusten ditu.



4.1. Irudia. Birziklatze termo-mekanikoaren aurretik egokitutako PET laginak, **a)** PET-ssp, **b)** PET-u eta **c)** PET-m.

PET materialen urtze-tenperatura, 3. Kapituluuan aztertutakoaren arabera, 250 °C ingurukoa da. Beraz, aukeratutako estrusio-tenperaturaren profila 255, 260, 265 eta 270 °C-koa da, estrusoran lagina kargatzen den gunetik bokilara.

Laginak estruitzeko, nahasketa intentsiboko torlojuak erabili dira, gehienez 10 N m-ko zizaila eta 60-75 rpm-ko torloju-abiadura erabiliz. Mekanikoki birziklatutako PETa (RPET) giro-tenperaturan hoztu da eta ondoren 0,4 mm-ko galbahe arin bat erabiliz birrindu da. RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m laginak 4.2 Irudian agertzen dira.



4.2. Irudia. Birziklatze termo-mekanikoaren ondoren txikitutako PET laginak ezkerretik eskumara: RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m.

Ikusi daitekeenez, RPET-m laginak kolore marroia erakusten du, ziurrenik birziklatze prozesu termo-mekanikoan gertatzen den degradazio termo-oxidatzailearekin lotua [1]. Degradazio-bide hori PETaren kolorazioaren arrazoi nagusia da [2]. Hala ere, hiru laginek birziklatze termo-mekaniko berdina jasan duten arren, kolorazioa RPET-m laginean baino ez da nabaritzen. Literaturan azaltzen den bezala, kutsadurak, ezpurutasunak eta aurreko degradazioak PET laginetan degradazioa eta kolorazioa areagotu dezakete [3,4]. Horrela, RPET-m laginaren kolore marroiaren eragilea jatorrizko PET-m laginaren purutasun txikia eta birziklatze termo-

mekanikoko tenperatura altuen esposizioa izan liteke.

### 4.3. Birziklatutako PET laginen karakterizazioa

#### 4.3.1. Espektrofotometria

Kolorearen analisi zehatzagoa egiteko, laginak espektrofotometro batekin aztertu dira. Emaitzak 4.1 Taulan laburbiltzen dira. Argi-iluntasunaren ( $L^*$ ) balioak alderatuz, beherakada nabarmena ikusten da RPET-m laginean, jasadako degradazioari egotzi dakiokena [5,6]. Era berean,  $b^*$  parametroaren handitzea ere degradazio termikoarekin erlazionatu daiteke [6]. Ikertutako materialen eta estandar zuriaren ( $L^* = 90,18$ ,  $a^* = -0,45$  eta  $b^* = 1,56$ ) arteko kolore-desberdintasuna ( $\Delta E^*$ ) eta zurtasun-indizea (WI) 2. Kapituluako 2.9 eta 2.10 Ekuazioak erabiliz kalkulatu dira.  $\Delta E^*$  parametroaren pixkanakako handitzea ikusten da PET-ssp eta PET hondakin prozesatuak konparatzean, RPET-m laginaren kasuan dezente handiagoa izanik. Lehen esan bezala, kolore ilunagoa degradazioaren adierazlea da, ziurrenik prozesatzean gertatzen den degradazio termo-oxidatzailearen ondorioz edo laginen purutasun txikiagoaren ondorioz [1,3].

Laginak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	WI
RPET-ssp	77,3	0,1	4,7	13,3	76,8
RPET-u	77,5	0,1	7,7	14,2	76,2
RPET-m	52,5	1,8	10,2	38,7	51,4

4.1. Taula. RPET laginen hainbat kolore-parametroren balioak.

#### 4.3.2. MFI, IV eta masa molekularra

Biskositate intrintsekoa parametro kritikoa da PETaren birziklatze termo-mekanikoa kontuan hartzen denean, PET material berria fabrikatzeko gutxieneko biskositate bat behar baita [7]. RPET laginentzat MFI balioak neurtu dira, eta dagokien biskositatea kalkulatu da 2. Kapituluaren azaldukoaren arabera (2.6 Ekuazioa). Gainera  $M_w$  eta  $M_n$ , IV balioetatik abiatuta kalkulatu dira, 2.7 eta 2.8 Ekuazioekin, 2. Kapituluaren deskribatutakoaren arabera. Lortutako balioak 4.2. Taulan laburbiltzen dira, PET lagin gordinekin lortutakoekin batera (3. Kapitulu). Ikusi daitekeenez, biskositatea eta masa molekularrak nabarmen murrizten dira birziklatutako laginetan, PET gordinekin alderatuz gero.

Literaturan azaltzen den bezala, birziklatze termo-mekanikoak kate haustura ugari gertatzea eragin dezake prozesuan jasadako degradazioaren ondorioz. Horregatik, MFIA handitu egiten da eta biskositate intrintsekoa eta,  $M_w$  eta  $M_n$  balioak txikitu egiten dira [8]. Kate hausturak erradikal polimerikoak sortzen ditu hidroxilo eta karboxilo kate amaierako taldeekin [1]. Talde hauek PETaren degradazioa erreakzio autokatalitiko bihurtzen duten, horrela degradazioa areagotuz [9–11].

Laginak	MFI (g/10min)	IV (dl/g)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
PET-ssp	39 ± 13	0,74 ± 0,08	33116 ± 6912	50833 ± 11377
PET-u	89 ± 14	0,60 ± 0,02	24780 ± 1600	37206 ± 2578
PET-m	126 ± 15	0,55 ± 0,02	21997 ± 1549	32740 ± 2475
RPET-ssp	119 ± 7	0,56 ± 0,01	22396 ± 662	33376 ± 1059
RPET-u	133 ± 12	0,54 ± 0,02	21589 ± 939	32086 ± 1499
RPET-m	178 ± 12	0,50 ± 0,01	19567 ± 606	28872 ± 960

4.2. Taula. PET eta RPET laginen, MFI, IV,  $M_n$  eta  $M_w$  balioak.

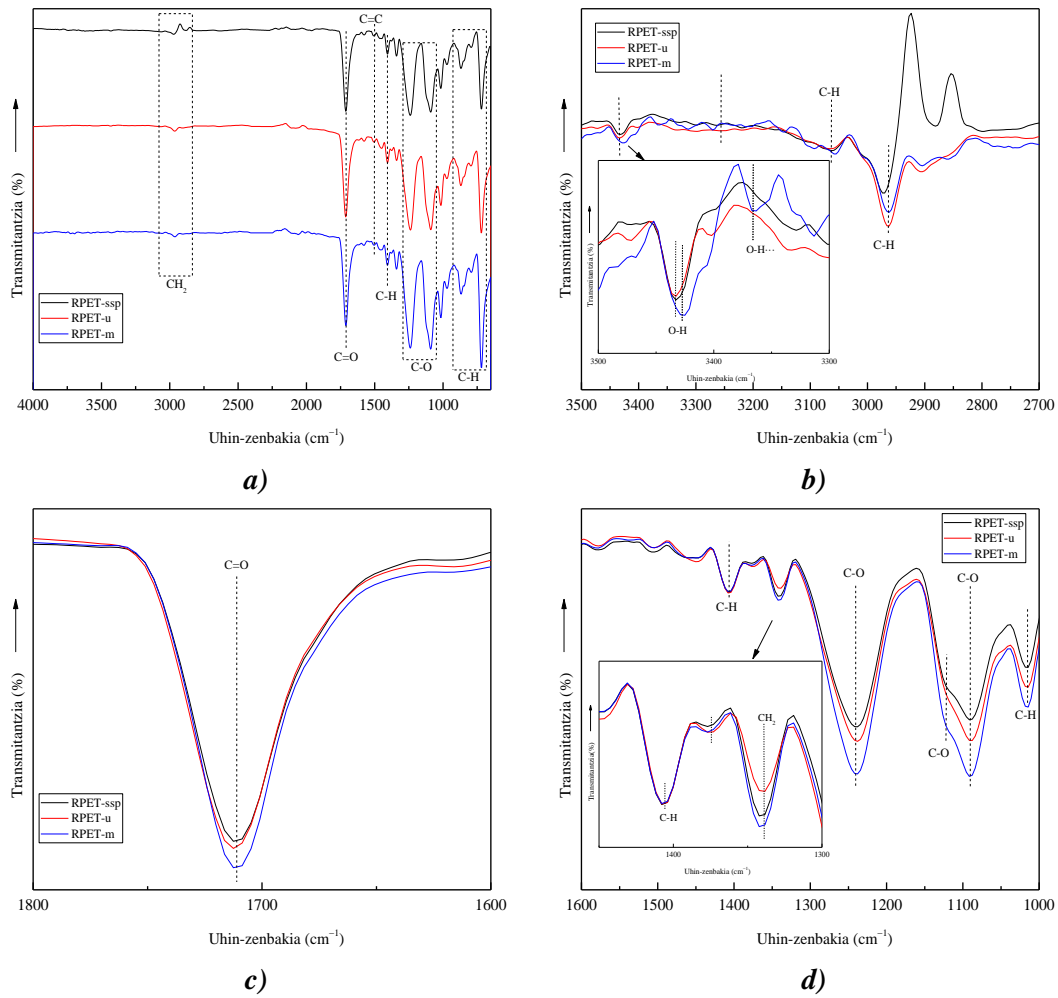
Ikusten denez, birziklatutako laginek ez dute botilak egiteko behar den biskositate minimorik, eta RPET-u eta RPET-m laginetan biskositatea txikiagoa da, PET-u eta PET-m lagin degradatuenetatik lortzen baitira.

#### 4.3.3. FTIR

Birziklatutako hiru RPET laginen FTIR espektroak 4.3. Irudian azaltzen dira. Espektroak normalizatu egin dira 1410  $\text{cm}^{-1}$ -tako bentzeno-eratzunaren banda erreferentzia gisa hartuz [12,13]. 4.3a Irudiak RPET laginen espektroak erakusten ditu, espektro guztiek 3. Kapitulan deskribatutako PETaren banda esanguratsuak erakusten dituzte.

PET gordinen espektroen (3. Kapituluako 3.2a Irudia) eta birziklatutako PET laginen arteko alde nagusia hidroxilo taldearen tentsio-bibrazioan ikusten da, 4.3b Irudia. Ikusi den bezala, 3430  $\text{cm}^{-1}$  banda, etilen glikolaren kate amaierako taldeen -OH tentsio-bibrazioarekin erlazionatua dago [14,15]. RPET-m laginean banda honen intentsitatea handiagoa da RPET-ssp eta RPET-u laginekin alderatuta, azken bi hauenak nahiko antzekoak izanik. Ester taldearen karboniloarekin erlazionatutako 1712  $\text{cm}^{-1}$ -tako absortzio-banda aztertuz (4.3c. Irudia) RPET-m laginak intentsitate handiagoa erakusten du gainontzekoekin alderatuz. 3. Kapitulan PET-m laginaren kasuan piko horren intentsitatea murriztu egiten zela ikusi zen, ester taldearen hausturarekin lotuta. Hala ere, termo-mekanikoki birziklatutako PET laginetan, C=O bandaren intentsitatea ester taldearen desagertzearen eta talde azidoen eraketaren arabera da. Bi faktore horiek kontrako aldaketak eragin baditzateke ere, RPET-m laginean degradazioaren ondorioz talde azidoen eraketa nagusitu liteke hausten diren esterrekin alderatuz; beraz, birziklatutako laginen intentsitatea handitu egiten da, PETaren degradazio termo-oxidatzaileari lotuta [16]. C-O taldeari dagozkion tentsio-bibrazio bandak, 1238  $\text{cm}^{-1}$  eta 1091  $\text{cm}^{-1}$  [17] RPET-u eta RPET-m laginetan handitu dira, 4.3d. Irudian ikusi bezala. Hala ere, RPET-m laginentzat sorbalda argi bat ikusten da 1120  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, *trans* (kristalinoa) etilen glikolari egozten zaiona [18,19]. Sorbalda hau ozta-ozta nabari da RPET-u eta RPET-ssp laginentzat, beraz, ondoriozta daiteke RPET-m laginak kristaltasun handiena duela, laginak degradatzean sortutako kateen hausturaren ondorioz

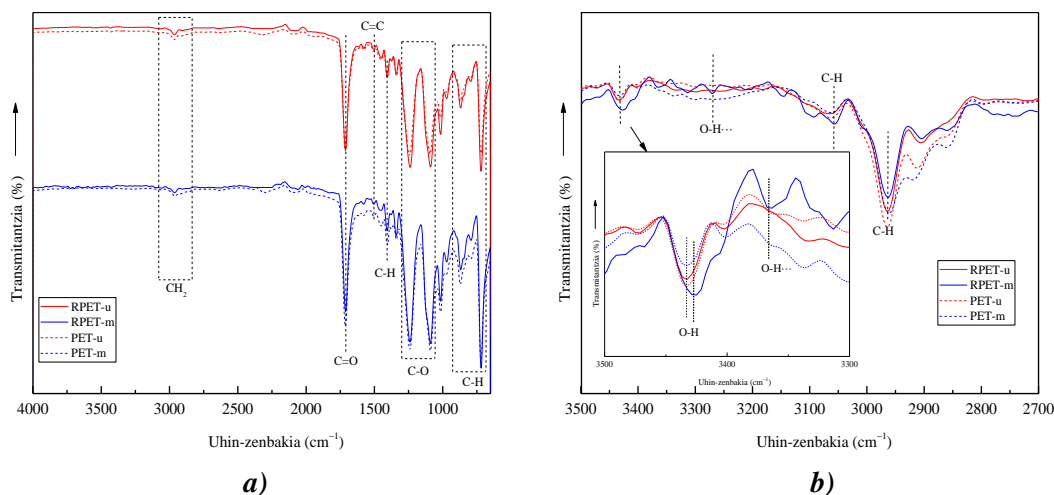
mugikortasun handiagoa baitu egitura kristalinoak sortzeko.



4.3. Irudia. RPET laginen FTIR espektroak tarte ezberdinetan: **a)** 4000-700  $\text{cm}^{-1}$  tartean, **b)** 3500-2700  $\text{cm}^{-1}$  tartean, **c)** 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  tartean eta **d)** 1600-1000  $\text{cm}^{-1}$  tartean.

Literaturaren arabera, bentzeno eraztunaren C-H planoari egozten zaion deformazio-bibraioaren banda, 1015  $\text{cm}^{-1}$ , handitu egiten da kristaltasunarekin [19,20]. 4.3d Irudian ikusten den bezala, banda hori pixka bat handitu egiten da RPET-u eta RPET-m laginetan, RPET-ssp laginarekin alderatuz. Gainera,  $-\text{CH}_2-$  taldearen bandak, 1370 eta 1340  $\text{cm}^{-1}$ , *gauche* (amorfoa) eta *trans* (kristalinoa) konformazioekin lotuta daude, hurrenez hurren [21]. *Trans* (kristalinoa) bandaren intentsitatea 1340  $\text{cm}^{-1}$ -tan erreferentziazko 1410  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbakiko bandaren intentsitatearekiko ( $I_{1340}/I_{1410}$ ) erreferitu da [12]. Erlazio hau nabarmen handitzen da RPET-m laginentzat beste bi laginekin alderatuta, PETaren degradazioak kateen ordenamenduan eragin dezakelako, erabateko kristaltasun handiagoa lortuz [22]. Beraz, RPET-m laginean, RPET-u eta RPET-ssp laginarekin alderatuz, karboxilo eta hidroxilo talde gehiago ikusten dira. Hori dela eta, PET degradatuaren karboxilo eta hidroxilo taldeek katalizatzaile gisa joka dezakete degradazio handiagoa sustatzeko, hala nola laginek jasaten duten degradazio termo-oxidatzailea birziklatze termo-mekanikoan tenperatura altuak jasaten direnean [1,23,24].

Azkenik, PET lagin gordin eta birziklatuen FTIR espektroak batera aztertu dira, 4.4. Irudia. 4.4b Irudian, hidroxilo-bandaren tentsio-bibrazio tartean RPET-m laginean,  $3430\text{ cm}^{-1}$  bandaren intentsitatea handitzen da, PET-m laginari dagokionez; PET-u eta RPET-u laginen kasuan, berriz, antzekoa da.



4.4. Irudia. Jatorrizko laginen (PET) eta birziklatutako laginen (RPET) FTIR espektroak:

a)  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  tartean eta b)  $3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  tartean.

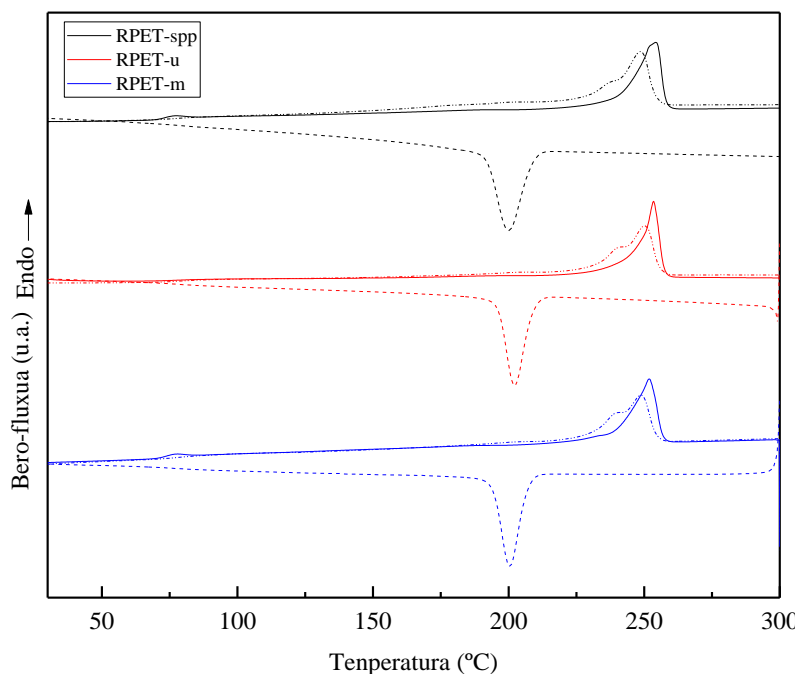
Gainera, RPET-m laginak piko argia erakusten du  $3270\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, -OH amaierako taldeekin erlazionatu daitekeena, eta degradazio maila handiagoa iradokitzen du [25]. Beraz, birziklatze prozesuaren degradazio termo-oxidatzailea eta horren ondorioz hidroxilo eta karboxilo taldeen sortzea PET-m laginarentzat nabarmen gertatzen da, eta ez horrenbeste RPET-u laginarentzat. Honen arrazoa itsasoko PETak jasaten dituen erreakzio katalitikoak izanik.

PET-m lagina, beraz, degradazioarekiko sentiberagoa da prozesu termo-mekanikoan. Estrusioaren tenperatura altuetan eta zizaila baldintzetan, kate hausturak polimero erradikalak sortzen ditu, hidroxilo eta karboxilo taldeekin [1]. Era berean, FTIRean ikusi den bezala, kristaltasuna lagin degradatuetan handitzen da, kate hausturaren ondorioz ordezkatzeko gaitasun handiagoa dutelako [22].

#### 4.3.4. DSC

Birziklatutako PET laginen portaera termikoa DSC bidez aztertu da, tenperatura kritikoak ( $T_g$ ,  $T_m$ ) eta kristaltasun maila aztertuz. 4.5 Irudiak laginen termogramak erakusten ditu. DSC analitiko lortutako balioak 4.3 Taulan laburbiltzen dira. RPET-ssp eta RPET-u laginetarako  $T_m$   $254\text{ }^\circ\text{C}$  ingurukoa da, eta RPET-m laginarentzat, berriz, apur bat baxuagoa. Oro har, kate hausturaren ondorioz biskositatea eta masa molekularra txikitzen diren heinean,  $T_m$  jaitsi egiten da [26]. Bestalde, kristalizazio-balioak aztertuta, RPET-m laginak RPET-u baino kristaltasun handiagoa erakusten du, baina RPET-ssp lagina baino txikiagoa. PET lagin degradatuagoek

kristalitate handiagoa izan dezakete, prozesu termikoak katearen haustura eta kristaltasuna handitzea eragiten baitu [27] eta, beraz, degradatutako laginek kristalizazio abiadura azkarragoa eta egitura kristalinoak errazago garatu ditzakete [26].



4.5. Irudia. RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m laginen DSC termogramak. Lehen beroketa ekorketa (—), hozketa ekorketa (-----) eta bigarren beroketa ekorketa (.....).

		RPET-ssp	RPET-u	RPET-m
1. Beroketa	$T_g$ (°C)	73	82	73
	$T_m$ (°C)	254	254	252
	$\Delta H_m$ (J/g)	42	37	39
	$X_c$ (%)	31	27	29
Hozketa	$T_c$ (°C)	200	203	201
	$\Delta H_c$ (J/g)	50	39	53
	$X_c$ (%)	37	29	39
2. Beroketa	$T_g$ (°C)	78	79	78
	$T_m$ (°C)	248	250	249
	$\Delta H_m$ (J/g)	38	36	46
	$X_c$ (%)	28	26	34

4.3. Taula. RPET laginen DSC emaitzak.

Gainera, hozte eta bigarren beroketa ekorketa lehenengoarekin alderatuz, RPET-m laginen kristaltasun-balioa handitzen da, beste bi laginek balio txikiagoa duten bitartean. Lehen esan

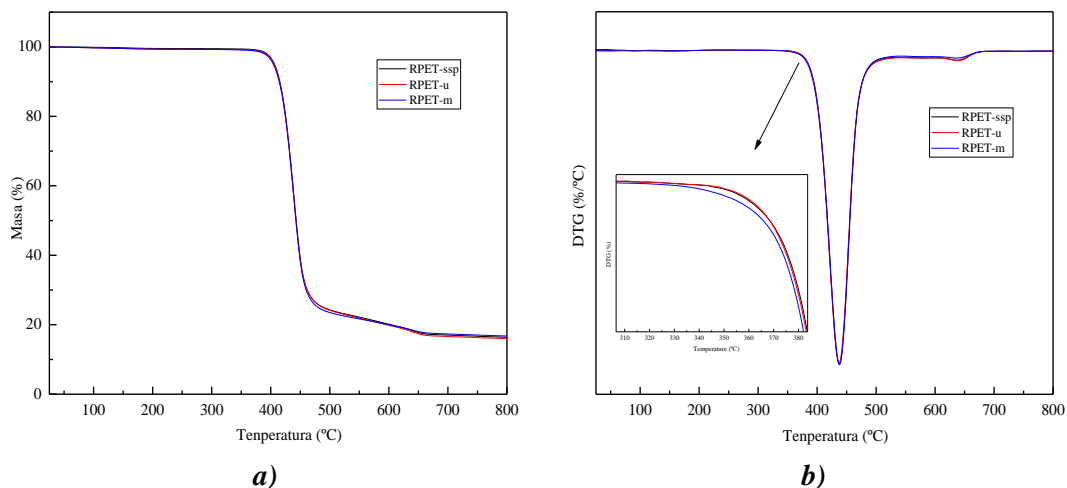
bezala, horrek zerikusia izan dezake DSC azterketan gerta daiteken itsasoko laginaren degradazio autokatalitiko azkarragoarekin [1,9,11]. Laginak tenperatura altuan daudenez, materialen degradazioa gerta daiteke, kate haustura sortuz, mugikortasuna handituz eta, beraz, kristaltasuna areagotuz [16].

Beraz, prozesu termo-mekanikoan eta DSCan gertatzen diren degradazioak kristaltasunari ere eragiten diotela baieztatu da, kateen hausturaren ondorioz mugikortasuna handiagoa baita, kateen berrantolaketa azkarragoa eraginez, eta horrek frakzio kristalinoa areagotzen du [16,28].

#### 4.3.5. TGA

Birziklatutako laginen egonkortasun termikoa ere aztertu da. 4.6 Irudiak laginen masa eboluzioa eta dagozkien kurba deribatuak erakusten ditu.

Lagin guztietan PET polimeroaren degradazioari egotzitako masa galera nagusi bat ikusten da, 434 °C-ko tenperaturan, deribatu-kurban 4.6b irudian agertzen den pikoaren minimoan hartuta, % 76ko galerarekin [29]. 4.6b Irudian ikusi daitekeenez, RPET-m lagina tenperatura pixka bat baxuagoetan degradatzen hasten da. Horrela, RPET-m laginarentzat ikusitako egonkortasun termiko txikiagoa, degradazioaren ondorioz dituen kate polimeriko laburrageoi egotzi dakioko [30]. Gainera, lagin guztietan bigarren masa galera txiki bat ikusten da, % 5 baino txikiagoa, karbonodun hondakin ezegonkorren deskonposizioarekin zerikusia izan dezakeena [31].



4.6. Irudia. RPET laginen **a)** masa eboluzio galera eta **b)** DTG kurbak.

#### 4.3.6. WCA

WCA balioak lagin baten hidrofilitatearekin erlazionatuta daude, eta baliagarriak izan daitezke laginek birziklatze termo-mekanikoan jasandako degradazioa aztertzeko. Análisi hau egiteko, lagin bakoitza Santec 30 prentsa hidrauliko bat erabiliz konprimitu da, 58 bar eta 270 °C-tan 10 minutuz. 4.7 Irudiak termo-mekanikoki birziklatutako laginen irudi digitalak erakusten ditu, konpresioaren ondoren lortutako laginekin batera. Ikusi daitekeenez, RPET-m laginek, bai

pelletek eta bai konprimituak, kolore ilunagoa erakusten dute beste bi laginekin alderatuz. RPET-u laginean ere horitza ikusten da. Horrek zerikusia izan dezake laginek 270 °C-tan konpresioan jasandako degradazio termo-oxidatzailearekin [1], degradazio-bide hori baita fundituan egiten den koloreztatzearen erantzule nagusia [2].

3. Kapituluaren ondorioztatzen denez, PET-m eta PET-u laginak RPET-ssp laginak baino degradatuagoak daude, prozesaketa termo-mekanikoan gerta daitezkeen erreakzio katalitikoaren ondorioz degradatzeko joera handiagoa izanik [1,23,24].


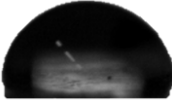
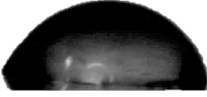


*4.7. Irudia. Beheko aldean ehotutako lakin birziklatuak eta goiko aldean horietatik abiatuta konpresio-moldeaketaz lorturiko laginak, ezkerretik eskumara RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m laginak.*

Lortutako WCA balioak, laginen gainazaleko ur-tantari dagozkion irudiekin batera, 4.4 Taulan ageri dira. Antzeko balioak neurtu dira RPET-ssp eta RPET-u laginentzat, 72 ° eta 71 °, hurrenez hurren. Hala ere, RPET-m laginak 56 °-ko kontaktu-angelua erakusten du. 3. Kapituluaren erakutsitako PET-m balioarekin alderatuz, RPET-m laginaren balioa 10 gradu baxuagoa da. Lehen esan bezala, degradazioan sortutako -OH eta -COOH taldeak hidrofilitatea handitzen dute, kontaktu-angelua murriztuz [32]. Beraz, RPET-m laginerako neurtutako balio txikiagoak berretsi egiten du itsasoko PET hondakinek prozesamendu termo-mekanikoan degradazio handiagoa garatzen dutela, aurreko FTIR eta DSC emaitzekin bat etorritik.

Hori horrela, RPET laginetan egindako karakterizazioak baieztatzen du PET hondakinek degradazioa jasan dutela prozesamendu termo-mekanikoan, batez ere PET-m laginak. RPET-m laginean antzemandako degradazio handiagoa PET-m laginean presente dauden kate amaierako taldeekin erlazionatua dago, zeintzuek prozesamenduan zehar degradazio erreakzioak katalizatzen dituzten. Beraz, lortutako RPET-m material birziklatua kalitate txikikoa da industrian PET produktu berrien fabrikazioan erabiltzeko.



RPET-ssp	RPET-u	RPET-m
Kontaktu-angelua (°)		
$72 \pm 2$	$71 \pm 2$	$56 \pm 3$
		

4.4. Taula. RPET laginen uraren kontaktu-angeluaren balioak, eta laginen gainean ezarritako ur-tantaren irudiak.

#### 4.4. Birziklapen termo-mekanikoaren optimizazioa

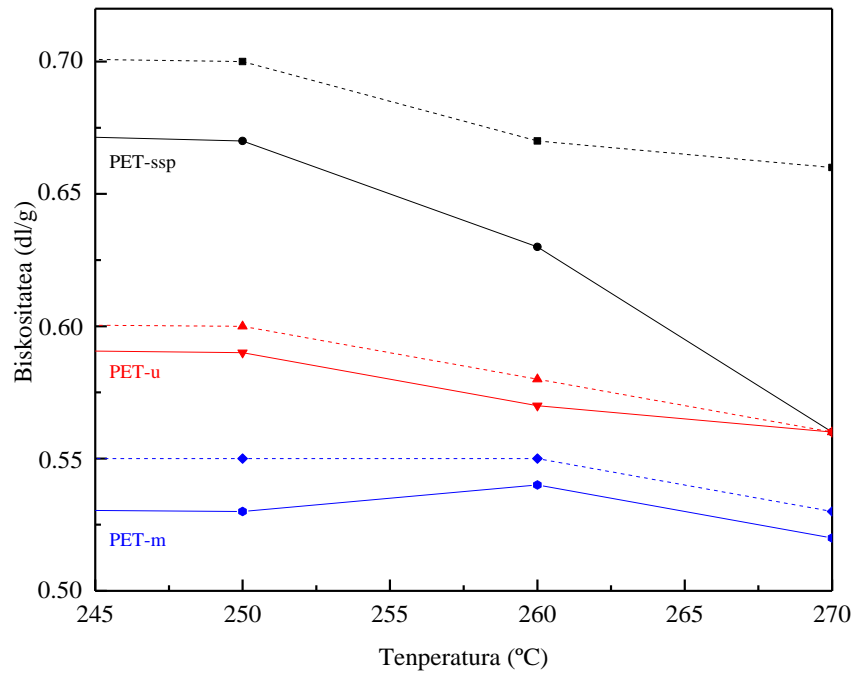
Ikusienez, RPET-u eta RPET-m laginek degradazioa jasaten dute prozesamendu termo-mekanikoan, bereziki RPET-m laginak. Hala ere, RPET-u laginak IV balio egokiak aurkezten ditu ehungintza bezalako aplikazioetarako. Horregatik PET-m laginaren balorizaziorako zenbait parametro edo aukera aztertu dira, hala nola, temperaturaren kontrola edota PET-u/PET-m nahasketa ezberdinen estrusioa.

##### 4.4.1. Temperaturaren kontrola

Temperatura altua degradazio termikorako parametro kritikoa da [1,33], beraz, temperaturaren eragina PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen degradazioan aztertu da. Horrela, erabilitako 255/260/265/270 °C-ko estrusio-temperaturak kontuan izanik, laginak 250, 260 eta 270 °C-ko temperaturan labe batean sartu dira 10 eta 20 minutuz. Laginak MFI balioetatik lortutako biskositatearen eboluzioaren ikuspegitik aztertu dira. 4.8 Irudiak temperatura eta denbora ezberdinetan neurtutako biskositate balioak aurkezten ditu.

Ikustenenez, biskositatea txikitu egiten da temperatura igo ahala. Gainera, esposizio-denborak gora egin ahala biskositatea gehiago murriztu egiten dela ikusten da. Horregatik, temperatura eta esposizio-denbora handitu ahala gertatzen den biskositatearen beherakadak laginaren degradazio handiagoa baieztatzen du [34].

Prozesu termo-mekanikoan degradazio-maila temperaturarekin igotzenenez [35], laginak temperatura baxuenean prozesatu dira. Estrusio prozesuan laginak urtzen direla bermatzeko, 3. Kapitulan zehaztutako urte-temperaturen arabera, 255 °C-ko estrusio-temperatura konstantea hautatu da. Lortutako RPTE laginak karakterizatu dira eta emaitzak 4.5. Taulan laburbiltzen dira. Ez da aldaketa esanguratsurik hauteman 4.2 Taulan jakinarazitako balioekin alderatuz gero. Biskositatean ikusi daitekeen handitze txikia ezin da esanguratsua kontsideratu.



4.8. Irudia. PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen biskositatearen eboluzioa denbora ezberdinetan, 10(-----) eta 20 (—) minututan.

Laginak	MFI (g/10min)	IV (dl/g)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
RPET-u	101	0.58	23649	35383
RPET-m	146	0.53	20902	30990

4.5. Taula. 255 °C -ko temperatura konstantean birziklatutako PET laginen MFI, IV,  $M_n$  eta  $M_w$ .

Beraz, nahiz eta temperatura PETaren degradazioan eragiten duen funtsezko parametroa izan, prozesaketa-tenperatura egokitzea ez dirudi nahikoa degradazio termikoa murrizteko eta horrela biskositate egokiak lortzeko ahaleginean.

#### 4.4.2. PET-u/PET-m nahasketen estrusio bidezko birziklapena

PET-u eta PET-m laginak nahastuz konposizio ezberdinak prestatu dira prozesaketa termomekanikorako 255 °C-tan, hala nola, 90u/10m, 80u/20m eta 70u/30m (u, PET-u eta m, PET-m, erreferentzia eginez). Ahalik eta PET-m gehien prozesatzea da helburua, nahasketetan industria-sektorerako propietate onak dituen materialak lortzeko. 4.9 Irudiak birziklatutako RPET formulazioak erakusten ditu.



4.9. Irudia. RPET laginen konposizio ezberdinak, ezkerretik eskumara 90u/10m, 80u/20m eta 70u/30m.

Ikus daitekeenez, laginen kolorea ilunagoa bihurtzen da PET-m edukia handitzen den heinean. PET-m hondakin degradatua da, eta prozesatzean are gehiago degradatzen da, birziklatutako lagina koloreztatuz [1,3], eta espektrofotometria analisiak berretsi bezala. 4.6 Taulak lortutako kolore-parametroak laburbiltzen ditu. Ikus daitekeenez,  $L^*$  parametroa (argi-iluntasuna) txikitu egiten da prozesatutako laginen itsasoko PET edukia handitzen den heinean. Kolore-diferentzia ( $\Delta E^*$ ) eta zurtasun-indizea (WI) handitu eta txikitu egiten dira, hurrenez hurren, PET-m eduki handiagoa duten laginetan.

Laginak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	WI
90u/10m	69,2	1,5	11,5	23,3	67,1
RPET 80u/20m	64,0	1,8	11,7	28,2	62,1
70u/30m	58,6	1,5	15,5	34,6	55,8

4.6. Taula. RPET eta moldeatu ondorengo laginen hainbat kolore-parametroen balioak.

MFI eta biskositate intrintsekoaren balioak,  $M_n$  eta  $M_w$  balioekin batera, 4.7. Taulan laburbiltzen dira. Ikusten denez, nahasketa guztietan PET-m sartzeak biskositate-balioak nabarmen murrizten ditu, RPET-u laginarekin alderatuz gero (4.5 Taula), eta, aurretik jakinarazi den bezala, hori PET-m laginaren degradazio autokatalitikoari egotzi dakioko [23,24]. Hala ere, RPET 80u/20m laginaren biskositatea handiagoa da beste nahasketekin alderatuta. RPET-u laginaren 4.5. Taulako emaitzekin alderatuz gero, biskositate balioak nabarmen jaitsi dira nahasketek prozesatzean, oso degradatutako PET-m lagina erabiltzeagatik.

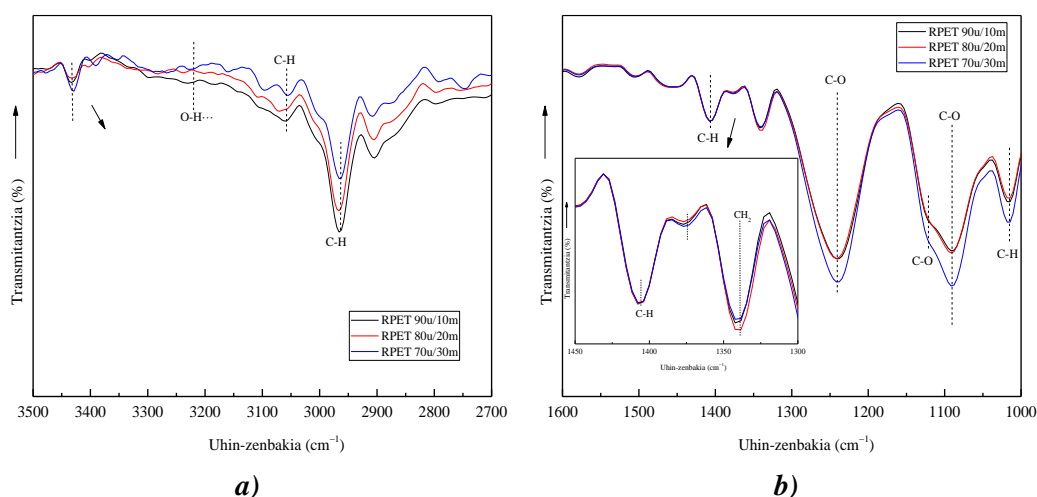
Azkenik, 4.10.b Irudian, C-O ester taldeen bandak,  $1238\text{ cm}^{-1}$  eta  $1091\text{ cm}^{-1}$ , PET-m eduki handiena duen laginean, RPET 70u/30m, nabarmen handitzen dela ikusten da. Hala ere, RPET lagin guztiek  $1120\text{ cm}^{-1}$ -tan sorbalda bat erakusten dute, *trans* (kristalinoa) etilen glikolari egozten zaiona [18,19]. Sorbalda hau PET-m birziklatzearekin agertzen da, 4.3d Irudian ikusi den bezala, beraz, zentzuzkoa da prozesatutako itsasoko eta hiriko konposizio desberdinen laginetan ere agertzea. Gainera, bentzeno-eraztunaren C-H planoan deformazio bibrazioari, egozten zaion

banda,  $1015\text{ cm}^{-1}$ -tan, handitu egiten da RPET 70u/30m laginean beste bi nahasketekin alderatuta. Banda hau kristaltasunarekin handitzen dela adierazi da [19,20], beraz, ondoriozta daiteke itsasoko PET hondakin eduki handiena duen lagina dela degradatuena, PET-m kate laburragoek egitura molekularren ordenari mesede egiten diotelako [22].

Laginak	MFI (g/10min)	IV (dl/g)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
90u/10m	$163 \pm 12$	$0,52 \pm 0,01$	$20139 \pm 722$	$29779 \pm 1146$
80u/20m	$130 \pm 13$	$0,55 \pm 0,02$	$21779 \pm 1013$	$32389 \pm 1617$
70u/30m	$176 \pm 6$	$0,51 \pm 0,01$	$19602 \pm 338$	$28927 \pm 535$

4.7. Taula. RPET nahasketen konposizio ezberdinen MFI, IV,  $M_n$  eta  $M_w$  balioak.

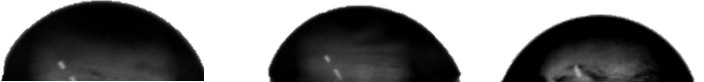
Era berean, FTIR azterketak erakusten du -OH taldeen intentsitatea handiagoa dela RPET 70u/30m laginean (4.10a Irudia), degradazio termo-oxidatiboak eragindako kate hausturaren ondorioz.



4.10. Irudia. RPET nahasketen ezberdinen FTIR espektroak a)  $3500\text{-}270\text{ cm}^{-1}$  tartean eta b)  $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  tartean.

Azkenik, degradazioa eta era berean, -OH eta -COOH taldeen eraketa gainazaleko hidrofilitatea aztertuz baieztatu da. Horretarako, laginen plakak prestatu dira 4.3.6 atalean azaldu bezala, eta kontaktu-angelua gainazalaren hainbat inguruetan neurtu da. WCAREN balioak degradazioarekin batera txikitzen dira, angelua txikitu egiten da PET-m edukia handitzen den heinean, 4.8 Taulako emaitzetan ikusi daitekeen bezala, aurreko emaitzekin bat etorritik. Talde hauen edukia (-OH eta -COOH) zenbat eta handiagoa izan, orduan eta txikiagoa da kontaktu-angelua, lagina hidrofilikoa baita [32]. Nahasketaren kontaktu-angeluaren emaitzak 4.4 Taulako RPET-u eta RPET-m laginekin konparatuz, kontaktu-angeluaren txikitze nabarmena ikusten da. PET-m

laginaren % 10ekin bakarrik, kontaktu-angelua 71 °-tik (RPET-u) 64 °-ra txikitzen da, -OH eta -COOH taldeek katalizatzaile gisa jarduten dutelako degradazio gehiago sustatuz [23,24].

90u/10m	80u/20m	70u/30m
Kontaktu-angelua (°)		
64±4	58±3	54±3
		

4.8. Taula. WCA emaitzak birziklatutako konposizio desberdinetarako.

Estrusioaren bidezko birziklatze termo-mekanikoak polimeroaren kate haustura eragiten du degradazio termo-oxidatzailearen eraginez, jariotasuna areagotuz eta biskositatea eta masa molekularra izugarri txikituz. Gainera, kate haustura jasan duten degradazio handiko materialek kristalizazio-abiadura azkarragoa eta kristaltasun handiagoa dute, kate-mugikortasunak kate-ordena susta dezakeelako [27,28]. Era berean, kate hausturak sortutako talde funtzionalek, -OH eta -COOH, birziklatutako laginak hidrofiliakoagoak bihurtzen dituzte. Gainera, talde funtzional horien presentziak PETaren degradazio autokatalitiko eragiten du, hau da, laginak errazago degradatzen dira PET-m edukia handitzean, -OH eta -COOH talde gehiago dituelako [23,24] 3. Kapitulan aipatu bezala. Beraz, ondoriozta daiteke birziklatze termo-mekanikoa ez dela bideragarria PET-m bezalako material degradatuentzat.

#### 4.5. Aprobetxamendu energetikoa

Itsasoko PET hondakinen birziklatze termo-mekanikoa baztertu ondoren, oso degradatuak eta purutasun gutxi duten laginak birziklatzeko beste metodo konbentzionala aprobetxamendu energetikoa da [36]. Energia sortzeko PETa erabiltzen da erregai gisa, bere hidrokarburo izaera aprobetxatuz, errektuntzaren amaieran karbono dioxidoa eta ura lortuz, eta, prozesuan energia askatuz [37]. Metodo honen abantaila nagusia PETaren errektuntzaren energia aprobetxatzeko konposizio- edo kalitate-murrizketarik ez dagoela da [38].

PET laginek askatu dezaketen energia zehazteko, kalorimetria erabili da eta goiko bero-ahalmena (GBA) lortu da. Beheko bero-ahalmena zehazteko (BBA), 4.1 Ekuazioa erabili da, literaturan oinarrituta [39]. GBA eta BBA balioak 4.9 Taulan laburbiltzen dira. Era berean, 4.1 Ekuazioan erabiltzen diren hezetasunaren ehunekoa ( $W$ ) eta hidrogenoaren pisua ( $H$ ) adierazten dira taulan. Literaturan, 22,1 MJ/kg inguruko beheko bero-ahalmenaren balioak aipatzen dira PET komertziala lortzeko, PET-ssp laginetarako lortutako balioekin bat datozenak [40]. Ondorioztatu daitekeenez, lagin guztiek antzeko balio kalorifikoa dute. Beraz, ezin da baieztatu degradazioak

PET laginen energia berreskuratzeko gaitasunari eragiten dionik. BBaren balio guztiak literaturan ematen diren balioen artean daude [41,42].

$$BBA = GBA - 24,54(W + 9H) \quad (4.1 \text{ Ekuazioa})$$

Laginak	GBA (MJ/kg)	W (%)	H (%)	BBA (MJ/kg)
PET-ssp	23,1 ± 0,4	1,03	4,2	22,2 ± 0,5
PET-u	22,9 ± 0,1	1,05	4,3	21,9 ± 0,2
PET-m	22,8 ± 0,0	1,08	4,3	21,8 ± 0,1

*4.9. Taula. PET laginen bero-ahalmen balioak.*

Beraz, ondoriozta daiteke aprobetxamendu energetikoa bide alternatiboa izan daitekeela oso degradatuak dauden PET laginentzat, hala nola itsasoko PET hondakinentzat.

#### **4.6. Ondorioak**

Birziklatze termo-mekanikoa, kapitulu honetan erabilitako baldintzetan, PET-m bezalako lagin degradatuetarako egokia ez dela ikusi da. Estrusio-tenperatura altuak materiala azkarrago degradatzea dakar, PET-m prozesatzean tenperatura altuetan gertatzen diren erreakzio autokatalitikoaren ondorioz [23,24]. Hasieratik, extrusioan prozesatutako PET-m laginak degradazioa jasan dutela ikusi da, degradazio termo-oxidatzailearekin lotutako koloretzatzea antzeman baita. Kolore-diferentzia hori espektrofotometroarekin aztertu da, eta baieztatu da, argitasun-iluntasun eta zurtasun indizearekin erlazionatutako parametroak, L\* eta WI parametroak, hurrenez hurren, nabarmen txikitu baitira, lagin horiek ilunagoak eta ez hain islatzaileak direla ondorioztatuz. RPET-m laginarentzako masa molekularren eta biskositatearen balioak ez dira industrian lehengai gisa erabiltzeko nahikoak. Gainera, FTIRak baieztatu du birziklatze termo-mekanikoan RPET-m laginak degradazioa jasan duela, -OH taldeei egotzitako tentsio-bibrazio banda handitu egiten baita, katearen haustura gertatu dela adieraziz, eta horrela kate amaierako talde gehiago sortzen dira degradazioaren ondorioz [14,25]. Gainera, -COOH eta -OH taldeen presentzia ere baieztatu da WCA bidez, PET-m eta RPET-m hidrofiliagoak baitira talde funtzional horien ondorioz, kontaktu-angelua nabarmen murriztuz.

Bestalde, FTIRak eta DSCak baieztatu dute degradazioak kristaltasunari ere eragiten diola, kate hausturaren ondorioz mugikortasuna altuagoa da, kateen berrantolaketa erraztuz, RPET-m laginen kristal-frakzioa handitzen duena [12,16,28]. Gainera, TGA bidez RPET-m laginaren degradazioa tenperatura baxuagoan hasten dela ikusi da, arrazoia polimero katearen hausturaren ondorioz sortutako kate laburragoak izanik [30].

Kontuan izanik tenperaturak eragina duela produktuaren degradazioan, estrusio-tenperatura jaitsi

egin da. Hala ere, ez da hobekuntza esanguratsurik ikusi estrusio tenperatura jaistean. Nahiz eta birziklatze termo-mekanikorako PET-u/PET-m nahaste ezberdinak aztertu diren, ez dira esperotako emaitzak lortu. Argi ikusten da nahasteen PET-m edukia handitzen den heinean, produktua nabarmen iluntzen dela, degradazio termo-oxidatzailearen ondorioz [1,2]. -COOH eta -OH taldeen presentzia PET-u/PET-m nahasteen laginetan, FTIR eta WCA bidez ere baieztatu da, PET-m laginak erreakzio autokatalitikoak sustatzen dituela berretsiz.

Lagin oso degradatueterako birziklatze termo-mekanikoa baztertu ondoren, beste balorizazio metodo konbentzionaltzat aztertu da, aprobeixamendu energetikoa. Lortutako, BBA eta GBA balioak literaturan aurkitutako baloreen artean aurkitzen dira, beraz metodo hau egokia litzateke PET-m laginaren balorizaziorako. Hala ere, PETaren errekuntza ez da aukerik onena ingurumenaren eta ekologiaren ikuspegitik. Beraz, hurrengo kapituluan, ingurumena gehiago errespetatzen duen beste birziklatze-bide bat aztertuko da, birziklatze kimikoa.

#### 4.7. Erreferentziak

- [1] F. Masmoudi, F. Fenouillot, A. Mehri, M. Jaziri, E. Ammar, Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET), *Environ Sci Pollut Res.* 25 (2018) 23307–23314. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2390-7>.
- [2] C.F.L. Ciolacu, N. Roy Choudhury, N.K. Dutta, Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing, *Polym Degrad Stab.* 91 (2006) 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.021>.
- [3] D. Berg, K. Schaefer, A. Koerner, R. Kaufmann, W. Tillmann, M. Moeller, Reasons for the discoloration of postconsumer poly(ethylene terephthalate) during reprocessing, *Macromol Mater Eng.* 301 (2016) 1454–1467. <https://doi.org/10.1002/mame.201600313>.
- [4] T.E. Long, J. Scheirs, *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons., 2005.
- [5] U.K. Thiele, The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation, *Int J Polym Mater.* 50 (2001) 387–394. <https://doi.org/10.1080/00914030108035115>.
- [6] S. Altun, Y. Ulcay, Improvement of waste recycling in PET fiber production, *Express Polym Lett.* 10 (2016) 559–586. <https://doi.org/DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.53>.
- [7] F. Welle, Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, *Resour Conserv Recycl.* 55 (2011) 865–875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>.

- [8] L.K. Nait-Ali, X. Colin, A. Bergeret, Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion, *Polym Degrad Stab.* 96 (2011) 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>.
- [9] H. Zimmerman, N.T. Kim, Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethyleneterephthalate), *Polym Eng Sci.* 20 (1980) 680–683. <https://doi.org/10.1002/pen.760201008>
- [10] B. Gewert, M.M. Plassmann, M. Macleod, Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environ Sci Process Impacts.* 17 (2015) 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>.
- [11] H. Zhang, I.M. Ward, Kinetics of hydrolytic degradation of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate), *Macromolecules.* 28 (1995) 7622–7629. <https://doi.org/10.1021/ma00127a006>
- [12] I. Donelli, P. Taddei, P.F. Smet, D. Poelman, V.A. Nierstrasz, G. Freddi, Enzymatic surface modification and functionalization of PET: A water contact angle, FTIR, and fluorescence spectroscopy study, *Biotechnol Bioeng.* 103 (2009) 845–856. <https://doi.org/10.1002/bit.22316>.
- [13] K.C. Cole, J. Guevremont, A. Aji, M.M. Dumoulin, Characterization of surface orientation in poly(ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy, *Appl Spectrosc.* 48 (1994) 1513–1521. [https://doi.org/0003-7028/94/4812-1513\\$2.0](https://doi.org/0003-7028/94/4812-1513$2.0).
- [14] B.J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer (Guildf).* 43 (2002) 1835–1847. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00775-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3).
- [15] M. Edge, R. Wiles, N.S. Allen, W.A. McDonald, S. v Mortlock, Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters—I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate), *Polym Degrad Stab.* 53 (1996) 141–151.
- [16] A. Ruvolo-Filho, P.S. Curti, PET recycled and processed from flakes with different amount of water uptake: characterization by DSC, TG, and FTIR-ATR, *J Mater Sci.* 43 (2008) 1406–1420. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2282-6>.
- [17] C. Ioakeimidis, K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, M. Geraga, C. Zeri, E. Papatheodorou, F. Galgani, G. Papatheodorou, The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach, *Sci Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep23501>.



- [18] F. Dubelley, E. Planes, C. Bas, E. Pons, B. Yrieix, L. Flandin, The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer, *Eur Polym J.* 87 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.12.004>.
- [19] K.C. Cole, A. Ajji, É. Pellerin, New insights into the development of ordered structure in poly(ethylene terephthalate). Results from external reflection infrared spectroscopy, *Macromolecules.* 35 (2002) 770–784. <https://doi.org/10.1021/ma011492i>.
- [20] M. Bertoldo, M. Labardi, C. Rotella, S. Capaccioli, Enhanced crystallization kinetics in poly(ethylene terephthalate) thin films evidenced by infrared spectroscopy, *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 3660–3668. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2010.05.040>.
- [21] F. Dieval, F. Khoffi, R. Mir, W. Chaouch, D. le Nouen, N. Chakfe, B. Durand, Long-term biostability of PET vascular prostheses, *Int J Polym Sci.* 2012 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2012/646578>.
- [22] M. Abbasi, M.R.M. Mojtahedi, A. Khosroshahi, Effect of spinning speed on the structure and physical properties of filament yarns produced from used PET bottles, *J Appl Polym Sci.* 103 (2007) 3972–3975. <https://doi.org/10.1002/app.25369>.
- [23] H. Fashandi, A. Zadhoush, M. Haghghat, Effect of orientation and crystallinity on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate) fibers, *Polym Eng Sci.* 48 (2008) 949–956. <https://doi.org/10.1002/pen.21043>.
- [24] G.J.M. Fechine, M.S. Rabello, R.M. Souto Maior, L.H. Catalani, Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers, *Polymer (Guildf).* 45 (2004) 2303–2308. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.003>.
- [25] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT–IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym Degrad Stab.* 67 (2000) 149–158. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00104-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00104-4).
- [26] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur Polym J.* 41 (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [27] A. Oromiehie, A. Mamizadeh, Recycling PET beverage bottles and improving properties, *Polym Int.* 53 (2004) 728–732. <https://doi.org/10.1002/pi.1389>.
- [28] D.-M. Fann, S.K. Huanc, J.-Y. Lee, Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. topographic study on thermal crystallinity of the injection-molded recycled PET, *J Appl Polym Sci.* 61 (1996) 261–271. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960711\)61:2<261::AID-APP8>3.0.CO;2-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960711)61:2<261::AID-APP8>3.0.CO;2-N).

- [29] N. Dimitrov, L. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić, Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography, *Polym Degrad Stab.* 98 (2013) 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013>.
- [30] E.J. Velásquez, L. Garrido, A. Guarda, M.J. Galotto, C. López de Dicastillo, Increasing the incorporation of recycled PET on polymeric blends through the reinforcement with commercial nanoclays, *Appl Clay Sci.* 180 (2019) 105185–10593. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105185>.
- [31] Y. Fang, X. Liu, X. Tao, Intumescent flame retardant and anti-dripping of PET fabrics through layer-by-layer assembly of chitosan and ammonium polyphosphate, *Prog Org Coat.* 134 (2019) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.010>.
- [32] H.R. Kim, W.S. Song, Lipase treatment of polyester fabrics, *Fibers Polym.* 7 (2006) 339–343. <https://doi.org/10.1007/BF02875764>.
- [33] M. Dzie, J. Trzeszczyn, Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethylene terephthalate), *J Appl Polym Sci.* 69 (1998), 2377–2381. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2377::AID-APP9>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2377::AID-APP9>3.0.CO;2-5).
- [34] S. Tate, H. Narusawa, Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight poly(ethylene terephthalate), 1996.
- [35] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity, *J Appl Polym Sci.* 106 (2007) 1544–1549. <https://doi.org/10.1002/app.26788>.
- [36] R. Nisticò, Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry, *Polym Test.* 90 (2020) 106707–10625. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- [37] C. Peña-Rodríguez, G. Mondragon, A. Mendoza, E. Mendiburu-Valor, A. Eceiza, G. Kortaberria, Recycling of marine plastic debris, in: *Recent Developments in Plastic Recycling*. Springer, 2021: pp. 121–141. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1_6).
- [38] T. Chilton, S. Burnley, S. Nesaratnam, A life cycle assessment of the closed-loop recycling and thermal recovery of post-consumer PET, *Resour Conserv Recycl.* 54 (2010) 1241–1249. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.04.002>.
- [39] U.S. Environmental Protection Agency, Methodology for thermal efficiency and energy input calculations and analysis of biomass cogeneration unit characteristics, (2007). [https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl\\_biomass\\_cogen\\_TSD\\_04\\_19\\_07.pdf](https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl_biomass_cogen_TSD_04_19_07.pdf) (accessed June 30, 2022).

- [40] P. Kannan, A. al Shoaibi, C. Srinivasakannan, Energy recovery from co-gasification of waste polyethylene and polyethylene terephthalate blends, *Comput Fluids*. 88 (2013) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.09.004>.
- [41] L. Zhao, A. Giannis, W.Y. Lam, S.X. Lin, K. Yin, G.A. Yuan, J.Y. Wang, Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value, *Sustainable Environ Res*. 26 (2016) 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.09.003>.
- [42] J. Chattopadhyay, T.S. Pathak, R. Srivastava, A.C. Singh, Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate) and product analysis, *Energy*. 103 (2016) 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.015>.

# 5. Kapitulua

---

BIRZIKLATZE KIMIKOA



## 5. BIRZIKLATZE KIMIKOA

### 5.1. Kapituluaren helburua

Hondakinek jasandako degradazioak termo-mekanikoki birziklatutako materialen propietateetan eragin kritikoa du, 4. Kapituluaz aztertu den bezala. Kapitulu honetan, PET laginen birziklatze kimikoa aztertzen da, glikolisiaren bidez, aukera ona izan baitaiteke degradatutako PET hondakinak birziklatzeko, hala nola itsasoko hondakinak.

Ikerketa honetarako, PET gordina (PET-v) EG bidezko glikolisi erreakzioa optimizatzeko erreferentziazko lagin gisa erabili da, PET:EG 1:3ko erlazioan. Glikolisia errektore itxi batean egin da 220 °C-tan 3 orduz eta erreakzioaren azken produktua hainbat teknikaren bidez karakterizatu da, hala nola FTIR, DSC, TGA eta GPC. Gainera, glikolisiaren errendimendua optimizatzeko eta erreakzioaren energia-kontsumoa murrizteko, zinetika-azterketak egin dira. Hara nola, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 eta 180 minutuko erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktu glikolizatua karakterizatu da.

Era berean, glikolisiaren erreakzio-tenperaturaren eragina aztertu da. Horretarako, glikolisia tenperatura (180, 220 eta 220 °C) eta denbora (30, 60, 90 eta 180 min) desberdinetan egin da. Erreakzio bakoitzean lortutako produktu glikolizatuak FTIR, DSC, TGA eta GPC bidez karakterizatu dira.

Azkenik, PET laginen degradazioak despolimerizazio-erreakzioan duen eragina aztertu da. Testuinguru honetan, PET laginen glikolisia aurretik optimizatutako erreakzio-baldintzetan egin da. Zehazki, 3. Kapituluaz karakterizatutako PET-v eta PET-ssp lagin gordin komertzialak, eta PET hiri-hondakina, PET-u, eta itsasoko PET hondakina, PET-m, birziklatu dira. Erreakzio bakoitzaren ondoren lortutako produktu glikolizatuaren konposizioa karakterizatu da, PET laginaren degradazioak despolimerizazio-erreakzioan duen eragina identifikatzeko.

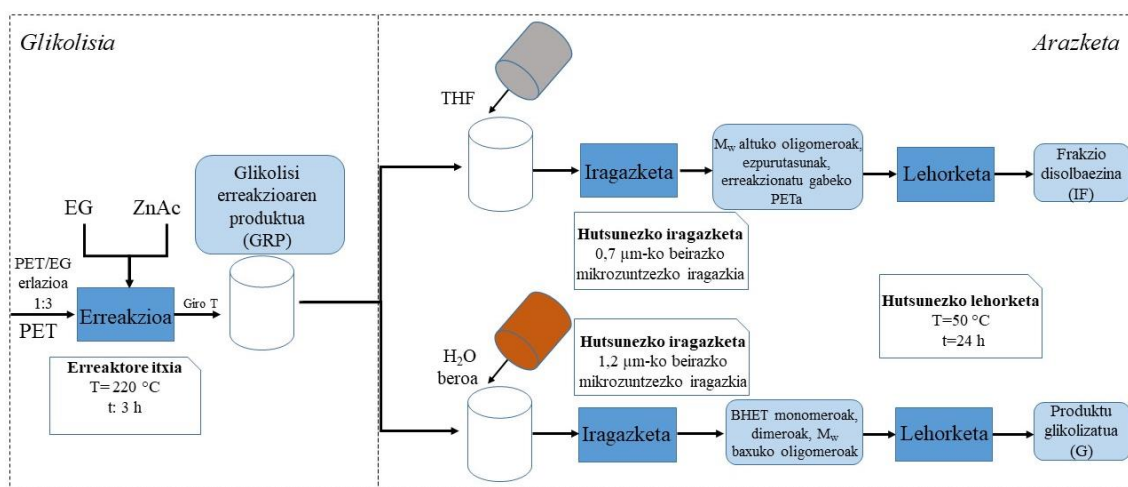
### 5.2. Glikolisi erreakzioa

Glikolisi erreakzioak, termometro, manometro eta irabiagailu mekaniko bat dituen mini errektore itxi batean egin dira, 220 °C-ko tenperaturan. 1000-1200 rpm-ko agitazio mekaniko konstantea erabili da. Bestalde, 1:3ko PET:EG pisu-erlazioa erabili da (40 g PET, 120 g EG), katalizatzaile gisa % 1-eko masako proportzioan zink azetatoa erabiliz. Gutxi gorabehera 160 mL-ko bolumena erabili da. Tenperatura lortzeko beharrezko denbora 30-45 minutukoa izan da eta horren ondoren, erreakzioa 3 orduz egin da. Erreakzioan zehar, 3 bar-eko presioa sortu da errektorearen barruan.



5.1. Irudia. Glikolisan erabilitako errektore itxia.

Erreakzio bakoitzaren amaieran lortutako nahasketa likidoa glikolisi erreakzio produktu gisa identifikatu da (GRP). Erreakzionatu gabeko PETa eta masa molekular altuko oligomeroak disolbaezinak dira THFan (frakzio disolbaezina, IF). THFan disolbaezina den frakzioa iragazketaren bidez disolbagarriak diren BHET monomerotik, dimerotatik edo masa molekular baxuko BHET oligomeroetatik bereizten dira. Bestalde, produktu glikolizatu (G) ere filtrazio bidez berreskuratzen da. Horretarako, GRPar ur beroa (mikrouhinean berotuz) kantitate handietan gehitu zaio BHET monomeroa, dimeroa eta oligomeroak disolbatzeko [1]. Ondoren, laginak 24 orduz giro-tenperaturan hozten uzten dira, eta jarraian 4 °C-tan dagoen hozkailu batean 15 minutuz sartzen dira, BHET monomeroaren kristal zurien eta beste frakzio oligomeriko batzuen prezipitazioa eragiteko [2]. Bai frakzio disolbaezina (IF) eta bai produktu glikolizatuak (G), hurrenez hurren 0,7 eta 1,2  $\mu\text{m}$ -ko poro-diametroak dituzten beirazko mikrozuuntzeko iragazkiak erabiliz huts-iragazketaren bidez banandu dira. Azkenik, iragazitako produktuak hutsean lehortzen dira, 50 °C-tan 24 orduz. Prozesua 5.1 Irudian laburbiltzen da, bi etapa ezberdinekin: glikolisia eta arazketa.



5.2. Irudia. PETaren glikolisi erreakzioa eta produktuen arazketaren eskema.

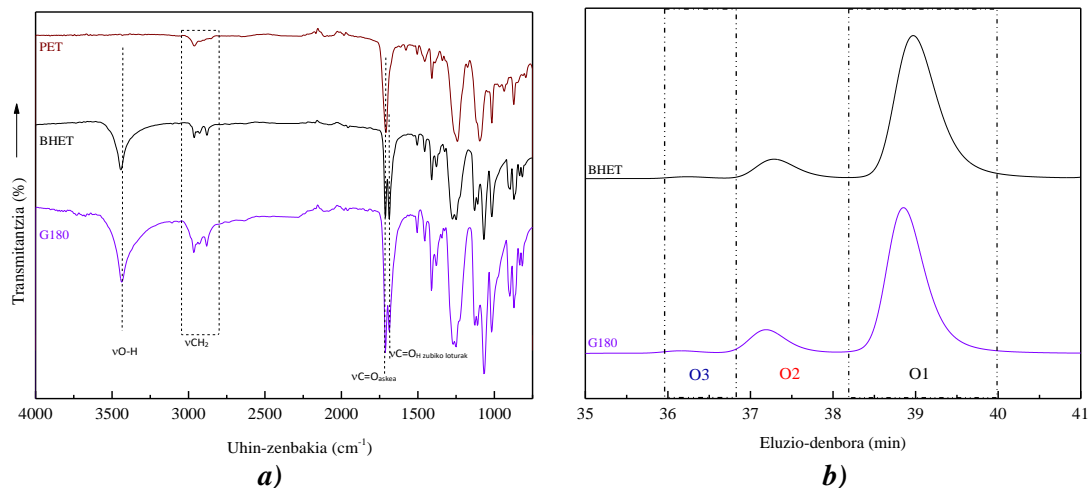
BHET errendimendua ( $\eta$ ) pisu-diferentziaz kalkulatu da, hurrengo ekuazioa erabiliz:

$$\eta(\%) = \frac{W_{\text{BHET},f}/M_{\text{W}_{\text{BHET}}}}{W_{\text{PET},0}/M_{\text{W}_{\text{PET}}}} \times 100 \quad (5.1 \text{ Ekuazioa})$$

Non  $W_{\text{PET},0}$  hasierako PETaren pisua den eta  $W_{\text{BHET},f}$  prozesuaren bukaeran lortutako BHETaren pisua den.  $M_{\text{W}_{\text{BHET}}}$  eta  $M_{\text{W}_{\text{PET}}}$  BHETaren (254 g/mol) eta PETaren unitate errepikakorren (192 g/mol) masa molekularrak dira [1,3].

### 5.2.1. BHETaren karakterizazioa

PETaren despolimerizazioa, glikolisiaren bidez, PETaren sintesirako polikondentsazio-erreakzioaren alderantzizkoa da, 1.13. Irudian azaltzen den bezala. Ondorioz, glikolisiaren produktua BHET monomeroa, dimero eta beste oligomeroen nahasketaz osatua dago. 220 °C-tan eta 3 orduko PETaren despolimerizazio-erreakziorako frakzio disolbazezina (IF) eta errendimendua ( $\eta$ ), % 6 eta % 58 ingurukoak izan dira, hurrenez hurren. Lortutako BHET frakzioa FTIR eta GPC bidez karakterizatu da.



5.3. Irudia. **a)** Lortutako glikolisi frakzioaren (G180), PETaren eta BHET komertzialaren FTIR espektroak eta **b)** G180 eta BHET komertzialaren GPC kromatogramak.

5.3a Irudian lortutako G180 laginaren, PET komertzialaren eta BHET komertzialaren FTIR espektroak irudikatu dira. Ikusi daitekeenez, G180 laginaren espektro bat dator BHET lagin komertzialarekin. Bi espektroetan, 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  tartean, absortzio-banda argi bat ikusten da -OH taldeen eraketarekin erlazionatua. Gainera, G180 eta BHET laginek ester taldearen C=O tentsio-bibraioaren absortzio-banda, 1712  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, piko bikoitza erakusten du, eta PET laginak, berriz, piko bakarra.

Bestalde, GPC bidez lortutako kromatogramak adierazten dute G180 lagina BHET monomeroa dela batez ere. 5.3b Irudiak hiru piko erakusten ditu G180 laginerako eta BHET komertzialerako. Piko nagusiak, O1, 39 minutu inguruko eluzio-denbora du, 160-171 g/mol-ko masa molekularrekin ( $M_w$ ) eta BHET monomeroarekin erlazionatuta dago [4,5]. O2 eta O3 pikoak,



36-38 minutu ingurukoak eluzio-denbora, txikiagoak dira. Piko hauek BHET oligomeroaren 2-3 unitate errepikakorrekina erlazionatuak daude, non O2 frakzioak 362-384 g/mol-ko masa molekularra duen ( $M_w$ ), eta O3 frakzioak 559-600 g/mol-ko masa molekularra ( $M_w$ ) [4,5]. Masa molekularrak poliestireno-estandarrei dagokie. 5.1. Taulan frakzio bakoitzaren edukia ageri da. Horrela, ondoriozta daiteke glikolisi erreakzioaren eta arazketaren ondoren lortutako produktua bere osotasunean ia BHET dela.

	O1	O2	O3
Laginak	$M_n = 155-167$ g/mol	$M_n = 358-379$ g/mol	$M_n = 556-595$ g/mol
	$M_w = 160-171$ g/mol	$M_w = 362-384$ g/mol	$M_w = 559-600$ g/mol
	(%)	(%)	(%)
BHET	87	12	1
G180	86	13	1

5.1. Taula. G180 eta BHET komertzialaren GPC emaitzak.

Behin 3 orduko erreakzioa egin ondoren eta lortutako produktua BHET dela baieztatuta, erreakzioaren zinetika aztertu da erreakzioaren denbora eta tenperatura aldatuz. Helburua, prozesuaren energia-kontsumoa murriztea da, horrela ingurumenaren aldetik iraunkorragoa den prozesu bat lortzeko asmoz.

### 5.3. Erreakzioaren zinetika

#### 5.3.1. Denboraren eragina glikolisi erreakzioan

Glikolisi erreakzioaren zinetika 220 °C-tan aztertu da. Zortzi erreakzio denbora ezberdinetan, 10 eta 180 minutu bitartean (10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 eta 180 minutu) lortutako produktuak karakterizatu dira, 5.2. atalean azaldutako prozedurari jarraituz.

Lehenik eta behin, erreaktiboak erreaktorean gehitzen dira 1:3 proportzian (PET:EG) eta tenperatura espezifikoa lortu arte erreaktorea berotzen da. Hortik aurrera erreakzio-denbora neurtzen da. Kasu bakoitzean, erreakzioa bi aldiz egin da, eta erreakzio-produktu bakoitzerako hiru lagin hartu dira. Frakzio disolbaezinaren eta errendimenduaren batz besteko balioak 5.2 Taulan zehazten dira.

Ikusten denez, lortutako IF eta  $\eta$  balioek ez dute eredu bat jarraitzen. Antzeko balioak lortzen dira erreakzio-denbora bakoitzeko. Hala ere, garrantzitsua da azpimarratzea bakarrik 10 minutuko erreakzioan, BHET % 55eko errendimendurekin lortzen dela. Errendimenduak gora egiten jarraitzen du lehen 30 minutuetan % 68 batz besteko errendimendua lortuz, baina gero gora-beherak erakusten ditu 90 minutuko erreakzioaren ondoren, denbora honetan errendimendu maximoa lortzen delarik.

Laginak	IF (%)	$\eta$ (%)
G10	5,8	55 $\pm$ 10
G20	8,0	60 $\pm$ 14
G30	7,4	68 $\pm$ 9
G40	5,1	58 $\pm$ 4
650	5,5	63 $\pm$ 6
G60	5,9	63 $\pm$ 3
690	4,0	71 $\pm$ 9
G180	6,4	58 $\pm$ 6

5.2. Taula. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako frakzio disolbaezinak eta errendimendu balioak 220 °C-tan.

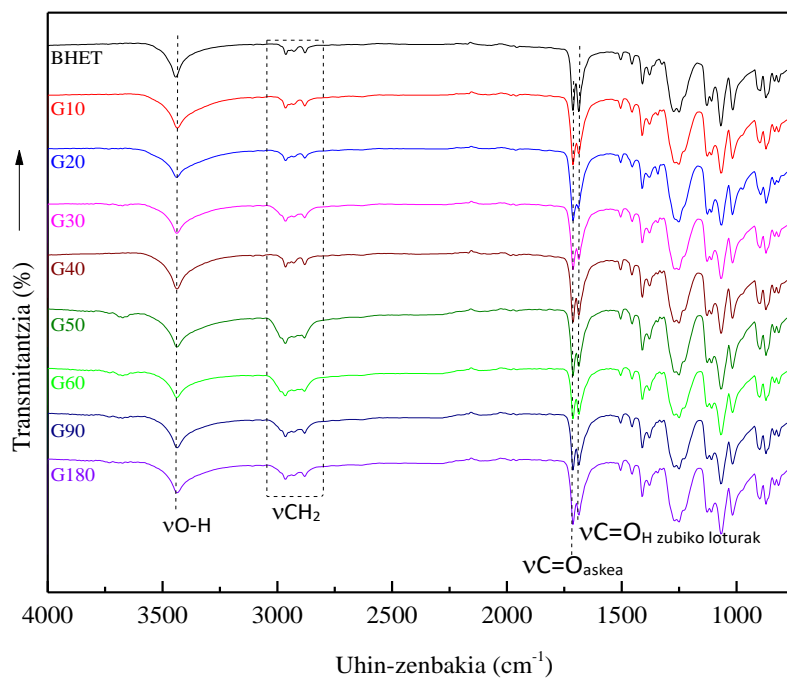
Azken produktuaren konposizioa FTIR, DSC, GPC eta TGA bidez zehaztu da. 5.4 Irudian ikusi daiteke erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktu glikolizatuaren FTIR espektroa (G frakzioa), baita erreferentziako PET eta BHET espektroak ere.

5.4a Irudian ikusi daitekeenez, denbora ezberdinetan lortutako espektroak bat datoz BHET espektroarekin. PETaren despolimerizazioak -OH taldeak sortzea dakar, 3600–3200 cm<sup>-1</sup> uhinenbakietan adierazten den bezala, non BHET komertzialean ere banda bat ikusten den [6]. Ez da aldaketa esanguratsurik ikusten materialen artean, eta ondorioztatzen da erreakzio-denbora guztietan lortutako azken produktua batez ere BHET dela.

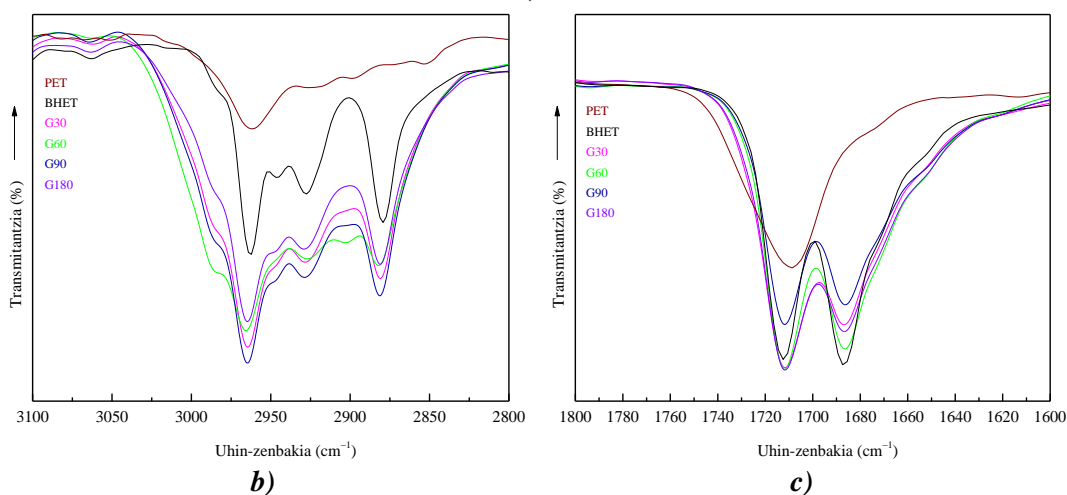
FTIR espektroak tarte ezberdinetan aurkezten dira, talde funtzional bereizgarrien banda adierazgarrienak erakutsiz. 5.4b Irudiak 3100-2800 cm<sup>-1</sup> eremuan G laginek -CH<sub>2</sub>- alifatikoari dagozkion bi banda erakusten dituzte, PETaren espektroan banda bakarria detektatzen den bitartean. Banda bikoitzaren presentzia BHET monomeroarekin erlazionatzen da, eta banda bakarria, berriz, BHET oligomeroen presentziarekin [5], PET laginean bakarrik ikusi daitekeena.

Era berean, 1712 cm<sup>-1</sup>-tako uhinenbakian ester taldearen karboniloarekin erlazionatua dagoen banda PETaren espektroan banda bakar bat bezala agertzen da, gainerako laginetarako banda bikoitza detektatzen den bitartean (5.4c Irudia).

Uhin-zenbaki txikiagoetan ikusten den banda BHET monomeroarekin erlazionatuta dago; aldiz, zenbaki handiagoetan agertzen dena bandaoligomeroekin erlazionatuta dago [7], horregatik, PET laginetan banda bakarria baino ez da agertzen, oligomeroarena.



a)



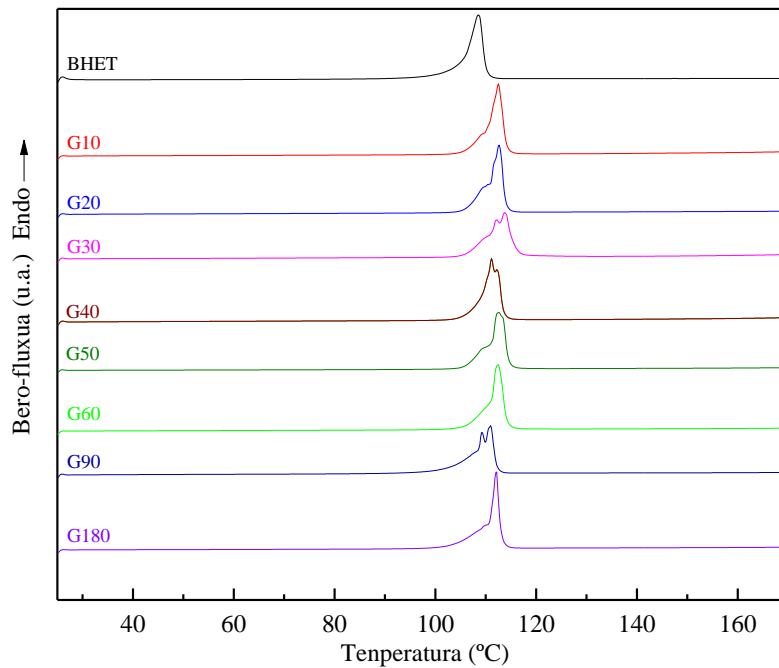
b)

c)

5.4. Irudia. PET glikolisi erreakzio-produktuen FTIR espektroak: **a)** erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktuen espektroak, erreferentziako BHETarekin batera; **b)** BHET, PET eta G produktuen espektroak 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  tartean; **c)** BHET, PET eta G produktuen espektroak 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  tartean.

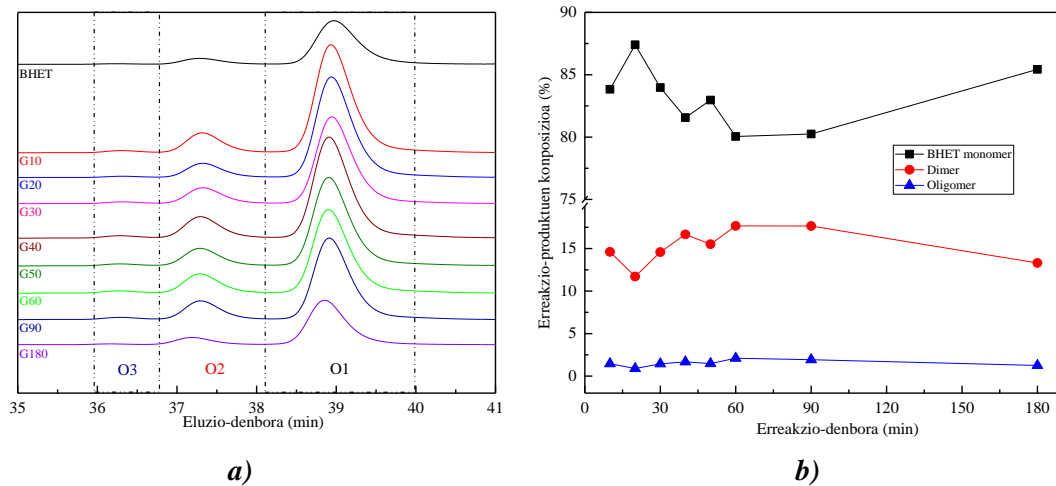
G laginen portaera termikoa DSC bidez aztertu da. Erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktuen termogramak 5.5 Irudian ikusi daitezke, 25 eta 170 °C arteko bero ekorketari dagokiona, 10 °C/min-ko berotze-abiaduran.

Termograma guztiek urtze-tenperaturari dagokion maximoa erakusten dute 100 eta 110 °C artean, literaturan BHETerako aurkitutakoarekin bat etorriz [4]. Beraz, erreakzio-denbora guztietarako lortutako produktua batez ere BHET da.



5.5. Irudia. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako produktuen DSC termogramak, erreferentziako BHET laginarekin batera.

Lortutako produktuen masa molekularren balioak GPC bidez neurtu dira. 5.6 Irudiak erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako GPC kromatogramak erakusten ditu, BHETari dagokionarekin batera.



5.6. Irudia. GPC emaitzak erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktuentzat: **a)** G laginen kromatogramak, BHET laginarekin batera, eta **b)** BHET, dimero eta oligomero frakzioen eboluzioa.

39, 37 eta 36 minutu inguruko eluzio-denbora ikus daitezkeen pikoak, O1, O2 eta O3 gisa izendatuak, BHET monomero, dimero eta oligomero frakzioei egotzi daitezke, hurrenez hurren

[4]. O1, O2 eta O3 frakzioen edukia, pikoaren azalera integratuz zehazten da, eta dagokien  $M_w$  eta  $M_n$ , 5.3 Taulan laburbiltzen dira.

	O1	O2	O3
Laginak	$M_n = 155\text{--}167$ g/mol	$M_n = 358\text{--}379$ g/mol	$M_n = 556\text{--}595$ g/mol
	$M_w = 160\text{--}171$ g/mol	$M_w = 362\text{--}384$ g/mol	$M_w = 559\text{--}600$ g/mol
	(%)	(%)	(%)
G10	$86 \pm 3$	$13 \pm 2$	$1 \pm 0$
G20	$87 \pm 0$	$12 \pm 0$	$1 \pm 0$
G30	$88 \pm 6$	$11 \pm 6$	$1 \pm 1$
G40	$87 \pm 5$	$12 \pm 4$	$1 \pm 1$
G50	$84 \pm 3$	$14 \pm 2$	$1 \pm 0$
G60	$84 \pm 7$	$14 \pm 8$	$1 \pm 1$
G90	$81 \pm 1$	$17 \pm 1$	$2 \pm 0$
G180	$86 \pm 2$	$13 \pm 2$	$1 \pm 0$

5.3. Taula. GPC bidez lortutako BHET, dimero eta oligomero edukia (%),  $M_w$  eta  $M_n$  balioekin batera.

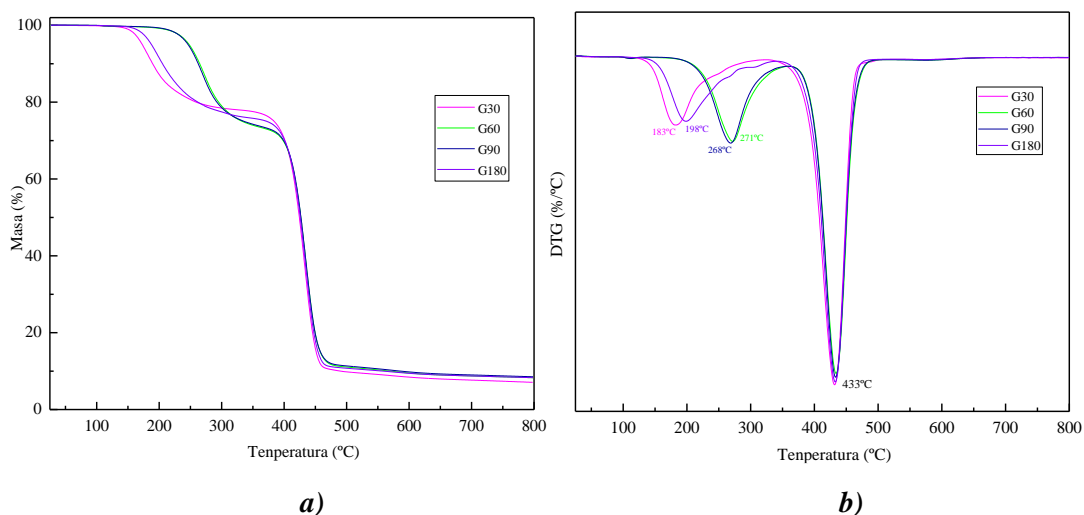
G lagin guztietarako frakzio handiena BHET monomeroari dagokio, dimero eta oligomero frakzioen edukia laginen arabera aldatzen den bitartean. Hala ere, erreakzio-denbora bakoitzean lortutako frakzioak aztertuz (5.6b Irudia), dimero edukia % 10 eta % 20 artean nahiko konstante mantentzen dela ikusten da, oligomero frakzioa ia nulua den bitartean. Hori 5.3 Taulan ere berresten da, non BHET monomero-kopuru handiena 30 minutuko erreakzioan lortzen den, nahiz eta errorea kontuan izanik beste denbora batzuetan lortutako balioen barruan egon.

BHET monomeroen eta dimeroen frakzioek ez dute joera erregular bat erakusten. Lehen aipatu bezala, PETaren glikolisia erreakzio itzulgarria da, 5.7 Irudia, denbora ezberdinetako produktuen konposizioan eragiten duena [4]. Dirudenez, PETaren despolimerizazioa denbora tarte laburrean gertatzen da, BHETean bilakatzen den dimeroaren despolimerizazio-abiadura parametro garrantzitsua izanik [4].



5.7. Irudia. PETaren glikolisi erreakzio itzulgarria.

Glikolisi frakzio desberdinen egonkortasun termikoa TGA bidez aztertu da. 5.8 Irudiak G30, G60, 690 eta G180 laginen masa eboluzioa eta dagozkien kurba deribatuak erakusten ditu, parametro nagusiak 5.4 Taulan laburbiltzen direlarik.



5.8. Irudia. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako **a)** masa eboluzioa eta **b)** DTG kurbak.

Bi masa galera nagusi ikusten dira lagin guztien termogrametan (5.8a Irudia). Masa galera, % 65 inguru, garrantzitsuena 430 °C-tan ematen da, eta TGAn ematen den BHETaren polimerizazioaren ondorioz sortzen den PETaren degradazio termikoari atxikitzen zaio [8]. Lehen masa galera, % 21-27 ingurukoa, monomero eta oligomero frakzioen degradazio termikoarekin lotuta dago [8]. 5.8b Irudian ikusi daitekeen bezala, G30 eta G180 laginek, G60 eta G90 laginek baino tenperatura baxuagoan degradatzen hasten dira. Portaera hau masa molekular baxuko dimero eta oligomeroen frakzioen edukari egotzi dakioke, izan ere, G60 eta G90 laginek dimero frakzio handiagoaren ondorioz egonkortasun termiko handiagoa erakusten dute. Beraz, 200 °C-tan gertatzen den degradazio termikoa dimero eta masa molekular baxuko oligomeroekin erlazionatua dagoena, tenperatura baxuagoetan gertatzen da, monomeroaren edukia handitzean [5,6,9].

Laginak	1. Masa galera		2. Masa galera	
	T <sub>1</sub> (°C)	Masa galera (%)	T <sub>2</sub> (°C)	Masa galera (%)
G30	183	23	432	70
G60	271	27	434	64
G90	267	27	433	65
G180	198	24	433	67

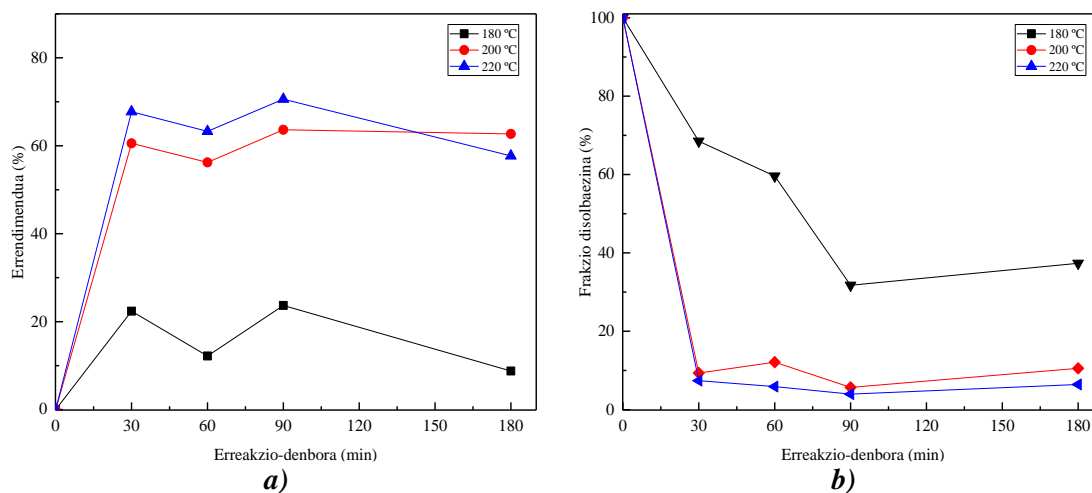
5.4. Taula. TGA bidez lortutako parametro nagusiak.

Beraz, laginen karakterizazioa egin ondoren, 10 eta 180 minutu bitartean aztertutako erreakzio-denbora guztietan, lortutako produktu glikolizatua, batez ere, BHET monomeroa dela ondoriozta daiteke. Era berean, produktu glikolizatuan lortzen den dimero frakzioa erreakzio-baldintzen

araberakoa dela baieztatzen da, erreakzioa azkarra eta itzulgarria delako.

### 5.3.2. Tenperaturaren eragina glikolisi erreakzioan

Glikolisi erreakzioan tenperaturaren eragina ere aztertu da. Despolimerizazio-erreakzioak 180, 200 eta 220 °C-tan egin dira, 30, 60, 90 eta 180 minutuz. Erreakzio-baldintzak aurretik azaldutakoen berdinak dira. Tenperatura eta erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktu glikolizatuen errendimenduak eta frakzio disolbaezinak, 5.9 Irudian agertzen dira.



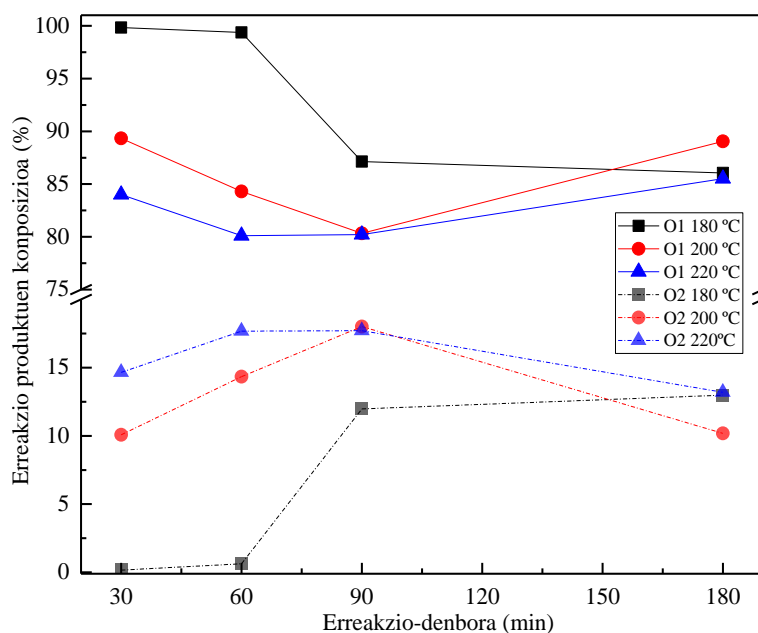
5.9. Irudia. Erreakzio-denbora desberdinetan eta 180, 200 eta 220 °C-tan **a)** erreakzioaren errendimenduak eta **b)** frakzio disolbaezinen balioak.

180 °C-tan burutu den erreakzioan errendimendu baxua % 10-25 bitartekoa, lortu da (5.9a Irudia). Tenperatura altuagoetan, errendimendua % 55-70-raino igo da. Gainera, frakzio disolbaezina % 30etik gorakoa da tenperatura baxuko erreakzioetan eta 200 eta 220 °C-tan, berriz, ez da % 10 baino handiagoa (5.9b Irudia). Zenbait autorek adierazi duten bezala, 220 °C-tan PET laginean glikolaren difusioa eraginkorra da, erreakzioaren abiadura handituz tenperatura baxuagoetan gertatzen diren erreakzioekin alderatuta [10,11].

Bestalde, 30 minutu baino erreakzio-denbora handiagoetan, errendimenduak ez du joera argirik jarraitzen, despolimerizazio-erreakzioak erreakzio kimiko itzulgarriak direlako [4]. Monomeroen, oligomeroen eta polimeroen kontzentrazioak orekaren balioetara iristen dira.

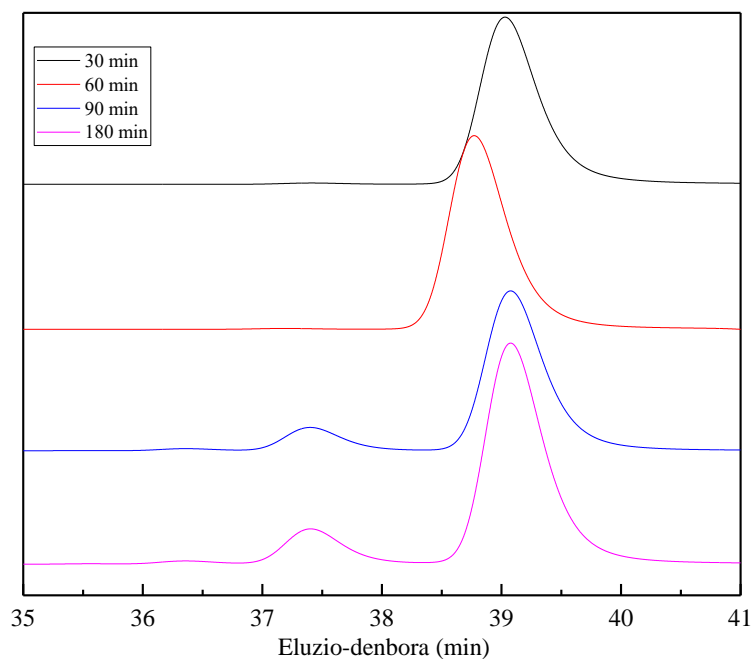
Erreakzio-produktuen distribuzioa GPC bidez aztertu da (5.10 Irudia). 180 eta 200 °C-ko laginetan, 60 minuturen ondoren dimero frakzioa (O2) handitzen da monomero edukia (O1) gutxitzen den bitartean. Bestalde, 90 minuturen ondoren O1 frakzioa % 90eraino handitzen da 200 °C-tan eta, aldez, 180 °C-tan pixkanaka handitzen da %87raino. 220 °C-tan portaera desberdina da, non dimeroaren frakzioa maximoa (% 17 inguru) 60 minuturen ondoren lortzen den, eta minimoa (% 12) 180 minuturen ondoren. Beraz, glikolisi erreakzioan polimerizazio erreakzioa ere gertatzen dela esan daiteke [4]. 180 °C-tan 30 eta 60 minututan ia BHET purua

lortu dela ere baieztatu daiteke, dimero frakzio ia arbuigarri izanik.



5.10. Irudia. GPC bidez lortutako BHET monomero (—) eta dimero (-----) frakzioen eboluzioa, erreakzio-tenperatura eta -denbora desberdinetan.

GPC bidezko analisisian 180 °C-tan glikolizatutako laginarentzat, erreakzio-denbora laburretan piko bakar bat ikusten da 39 minutu inguruko eluzio-denboran (5.11 Irudia), BHET monomeroarekin erlazionatua dagoena. Erreakzioak aurrera egin ahala, dimero frakzioa (37,5 minututako piko) handiagoa da, polimerizazio erreakzioak gertatzen ari direla baieztatuz.



5.11. Irudia. 180 °C-tan glikolisi erreakzio-denbora desberdinetan lorturiko produktuen GPC kromatogramak.



#### 5.4. PET laginen degradazioaren eragina glikolisi erreakzioan

Denbora eta tenperatura aztertu ondoren, PET lehengaiaren degradazioak glikolisi erreakzioaren zinetikan duen eragina aztertu da. Horretarako, lau PET lagin desberdinen despolimerizazioa egin da: bi lagin komertzial, PET-v eta PET-ssp eta bi hondakin, PET-u eta PET-m. Material hauek 3. Kapituluuan karakterizatu dira.

Glikolisi erreakzioa 220 °C-tan errektore itxi batean burutu da 30 minutuz, aurretik lortutako emaitzen arabera. 5.2 atalean deskribatutako lagin kopuru eta pisu-proporzio berdina erabili da (PET:EG 1:3 eta % 1 zink azetatoa). Erreaktibo guztiak errektorean sartu ondoren, erreakzioaren 30 minutuak errektoreak 220 °C-ko tenperatura lortzen duenean kontabilizatu dira.

5.12 Irudian lau laginen glikolisi erreakzio produktuak (GPR) ikusi daitezke. PET-u eta PET-m lagin degradatuenean kolore ilunagoa dute, PET eskamek erakutsi duten kolorazioaren ondorioz.

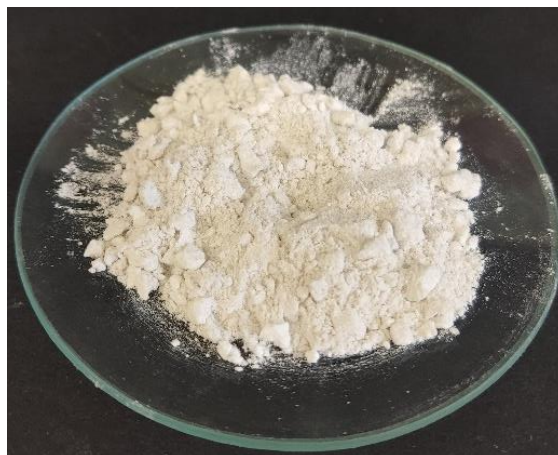


5.12. Irudia. Despolimerizazio-erreakzioetan lortutako produktu glikolizatuaren irudia, PET-v, PET-ssp, PET-u eta PET-m (ezkerretik eskumara).

##### 5.4.1. PET lagin ezberdinetatik lortutako produktu glikolizatuaren karakterizazioa

Azken produktu glikolizatu (G) 5.2. atalean deskribatutako arazketa prozedura jarraituz lortzen da. Erreakzioak bi aldiz errepikatu dira eta erreakzio produktu bakoitzaren hiru lagin aztertu dira. Errendimenduaren balioak eta desbideratze estandarra erreakzio bakoitzarentzat lortutako emaitzetatik kalkulatu dira. PET-m despolimerizaziotik lortutako G-m produktua 5.13 Irudian agertzen da. Iragazketaren bidezko arazketa prozesuan, kolore ilunaren erantzule diren frakzio gehienak (5.12 Irudia) urarekin garbitu eta EGarekin batera eliminatu dira.

Lortutako errendimendua eta frakzio disolbaezina 5.5 Taulan laburbiltzen dira. Errendimenduaren balioak antzekoak dira kasu guztietan. Horrek adieraziko luke lehengaien degradazioak ez duela eraginik monomero eta masa molekular baxuko oligomeroen ekoizpenean. Hala ere, frakzio disolbaezinaren edukia handiagoa da PET-m (G-m) laginean.



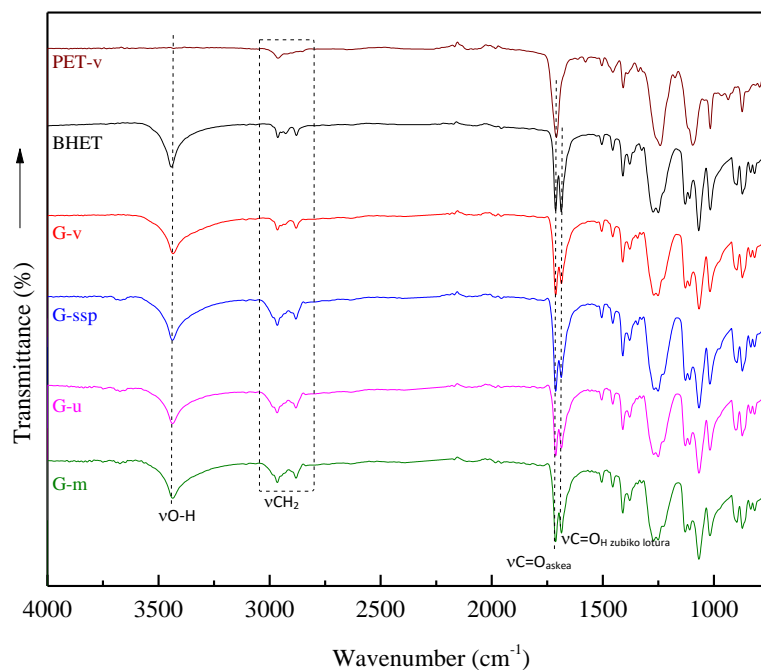
5.13. Irudia. Arazte-etaparen ondoren glikolizatutako G-m frakzioa.

Laginak	IF (%)	$\eta$ (%)
G-v	3,2	68 $\pm$ 9
G-ssp	3,6	65 $\pm$ 11
G-u	2,9	55 $\pm$ 13
G-m	4,2	63 $\pm$ 10

5.5. Taula. Frakzio disolbaezinak eta glikolisi-produktuen errendimendu-balioak PET lagin bakoitzerako.

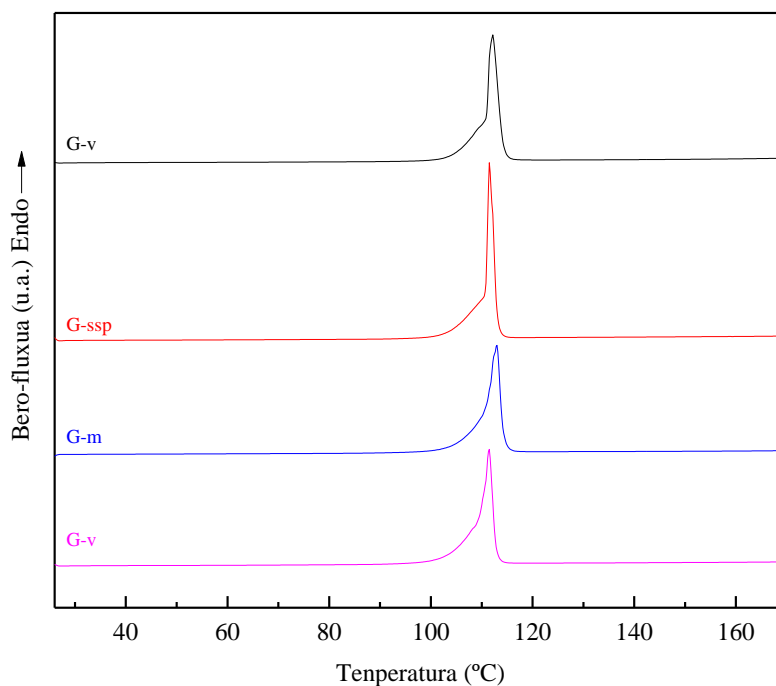
Iragazketa- eta lehortze-etapen ondoren lortutako glikolisi-produktuak FTIR, DSC eta GPC bidez entseguekin karakterizatu dira. 5.14 Irudian G laginen FTIR espektroak, eta erreferentzia gisa hartutako PET-v eta BHET laginen espektroak aurkezten dira. Ikusi daitekeenez, BHET monomeroaren espektroan  $3442\text{ cm}^{-1}$  inguruko absortzio-banda bat ikus daiteke, -OH taldeko tentsio-bibrazioarekin erlazionatua. Banda hau produktu glikolizatuen espektroetan ere ikusten da, PET-v laginean antzematen ez den bitartean [6].

Gainera, erreferentziako BHET laginaren espektroetan eta produktu glikolizatueta ester taldearen karboniloari dagokion banda ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1712\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, bikoiztua ikusten da. Banda bikoitz hau BHETari dagokio, PET laginek piko bakar bat erakusten duten bitartean [7]. Glikolisi erreakzio guztientzat, 30 minutu ondoren lortutako glikolisi-frakzioa BHETaz osatua dagoela ondoriozta daiteke.



5.14. Irudia. PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren FTIR espektroak, PET-v eta BHET komertzialei dagozkiekin batera.

5.15 Irudian PET lagin desberdinetatik lortutako produktu glikolizatuaren termogramak (G) agertzen dira.



5.15. Irudia. PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren DSC termogramak.

Lagin guztiek 100 eta 110 °C inguruko urtze piko bakarra dute, BHET monomeroaren T<sub>m</sub>-arekin erlazionatua dagoena [5]. DSC azterketatik lortutako urtze-tenperaturak eta entalpiak 5.6 Taulan

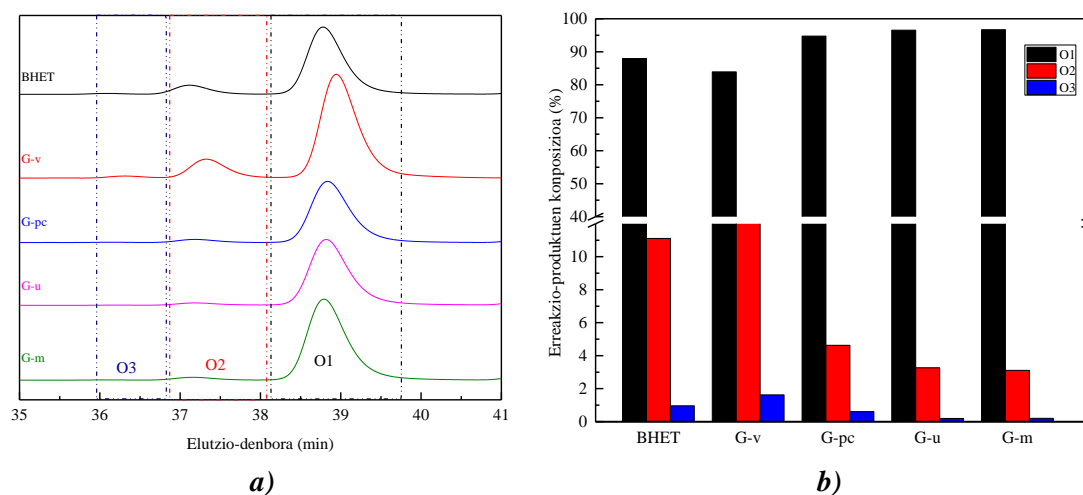
laburbiltzen dira. Ikusi daitekeenez, lagin guztiek balio oso antzekoak dituzte, eta horrek glikolisi erreakzio guztietatik lortzen den produktu glikolizatua ia bere osotasunean BHET monomeroa dela iradokitzen du.

	G-v	G-ssp	G-u	G-m
$T_m$ (°C)	111	110	112	111
$\Delta H_m$ (J/g)	111	110	105	106

5.6. Taula. DSC bidez PET lagin ezberdinetarako lortutako urtze-temperatura eta entalpiak.

Glikolisi-produktuen masa molekularren banaketa GPC bidez aztertu da. 5.16 Irudiak produktu glikolizatuaren eta BHET monomeroaren GPC kurbak erakusten ditu. Hiru piko ezberdin ikusi daitezke, O1, O2 eta O3 bezala izendatuak, BHETaren monomero, dimero eta oligomero frakzioei dagozkienak, hurrenez hurren, 39, 37 eta 36 minutu inguruko erretentzio-denborekin [5,12].

5.16b Irudiak produktu glikolizatuaren konposizioa adierazten du. Ikusi daitekeenez, O1 frakzioa, 160-171 g/mol-ko  $M_w$  batekin, erreferentziazko poliestirenozko estandarrekiko, esanguratsuen da eta BHET monomeroari egotzen zaio [12]. Intentsitate txikiagoko pikoak 36-38 minutu inguruan agertzen dira, 2-3 unitate errepikakorreko BHET oligomeroekin erlazionatuak daude, hala nola O2, 358-379 g/mol-ko  $M_w$ -arekin, eta O3, 559-600 g/mol-ko  $M_w$ -arekin, biak poliestireno estandarrekiko. Beraz, glikolisi erreakziotik lortutako produktu nagusia BHETa dela ondorioztatu daiteke. Gainera, PET-u eta PET-m lagin degradatuenean O2 dimero frakzio txikiagoa aurkezten dute, izan ere, degradazioa kate polimerikoak masa molekular baxuko oligomeroetan apurtzean datza.



5.16. Irudia. Erreferentziazko BHET eta PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren: a) GPC kromatogramak eta b) BHET monomero, dimero eta oligomero frakzioak.

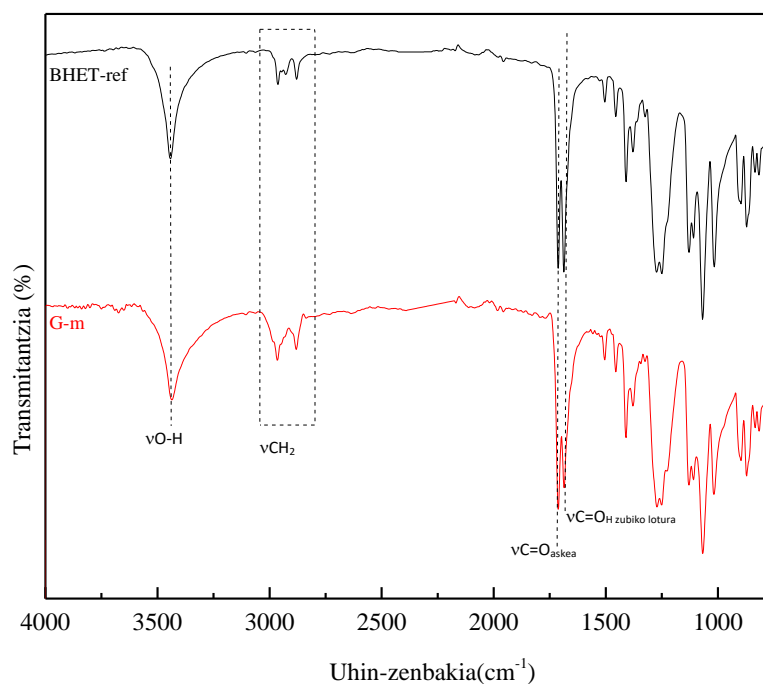
5.7 Taulan PET laginen 30 minutuko despolimerizazio-erreakzioan lortutako BHET monomero, dimero eta oligomeroaren frakzioak laburbiltzen dira. Emaitzen arabera, G-ssp, G-u eta G-m laginek G-v eta BHET komertziala baino BHET eduki handiagoa dutela ondoriozta daiteke. G-ssp, G-u eta G-m laginek antzeko konposizioa aurkezten duten arren, G-m eta G-u laginetan, degradatuagoa dagoen PETetik eratorriak, BHET edukia %2 handiagoa da. G-v laginarekin alderatuz, G-u eta G-m laginetan BHET edukia are handiagoa da, % 13 handiagoa. Beraz, degradatu gabeko PET laginen kasuan, G-ssp laginean BHET monomeroaren ehunekoa G-v laginarena baino ia % 11 handiagoa da, eta horrek zerikusia izan dezake PET-v eta PET-ssp laginen egitura ezberdinarekin. 3. Kapituluuan aztertu den bezala, PET-ssp laginak bi urtze piko ditu, kondentsazio osteko prozesuak sortutako egitura kristalino ezberdinen ondorioz [13]. Urtze-tenperatura baxuagoak PETa BHETera despolimerizatzea erraztu dezake, erreakzioa lehenago has daitekeelako, 30 minutuko erreakzioaren ondoren BHET eduki handiagoa lortuz. Hala ere, kontuan izan behar da PETa BHET monomero eta dimero bilakatzeko despolimerizazio-erreakzioa itzulgarria dela. Gainera, EGaren aurrean, monomero eta dimero kopurua minutu batzuetan aldatzen da, lehen aztertu den bezala. Emaitza horiek glikolisi bidezko despolimerizazio-erreakzioa diseinatuz PETaren bizi-zikloa optimizatu daitekeela adierazten dute. Horrela parametroak kontrolatzeaz gain, lehengaiak ere kontrolatu daitezke, beste polimero zehatz baten sintesirako.

	O1	O2	O3
Laginak	$M_n = 155-167$ g/mol	$M_n = 358-379$ g/mol	$M_n = 556-595$ g/mol
	$M_w = 160-171$ g/mol	$M_w = 362-384$ g/mol	$M_w = 559-600$ g/mol
	(%)	(%)	(%)
BHET	88	11	1
G-v	84	14	2
G-ssp	95	5	1
G-u	97	3	0
G-m	97	3	0

5.7. Taula. GPC bidez lortutako oligomero edukia (%) eta  $M_w$  eta  $M_n$  balioak.

### 5.5. BHET komertziala vs itsasoko PET hondakinetatik lortutako BHETA

Atal honetan, itsasoko PET hondakin oso degradatutik lortutako produktua, G-m lagina, eta BHET komertziala (BHET-ref) alderatu dira. FTIR, DSC eta GPC entseguetatik ondorioztatu bezala, G-m laginak BHETaren antzeko ezaugarriak ditu. 5.17 Irudiak G-m eta BHET-ref komertzialaren espektroak konparatzen ditu. G-m eta BHET-ref laginen GPC emaitzak, DSC, masa eboluzioa eta dagozkion DTG emaitzekin batera 5.18 Irudian erakusten dira. 5.17 Irudian ikusi daitekeen bezala, biek antzeko FTIR espektroa erakusten dute, eta biek talde funtzional bereizgarri berak dituztela ikuste da, lehen aztertu bezala.

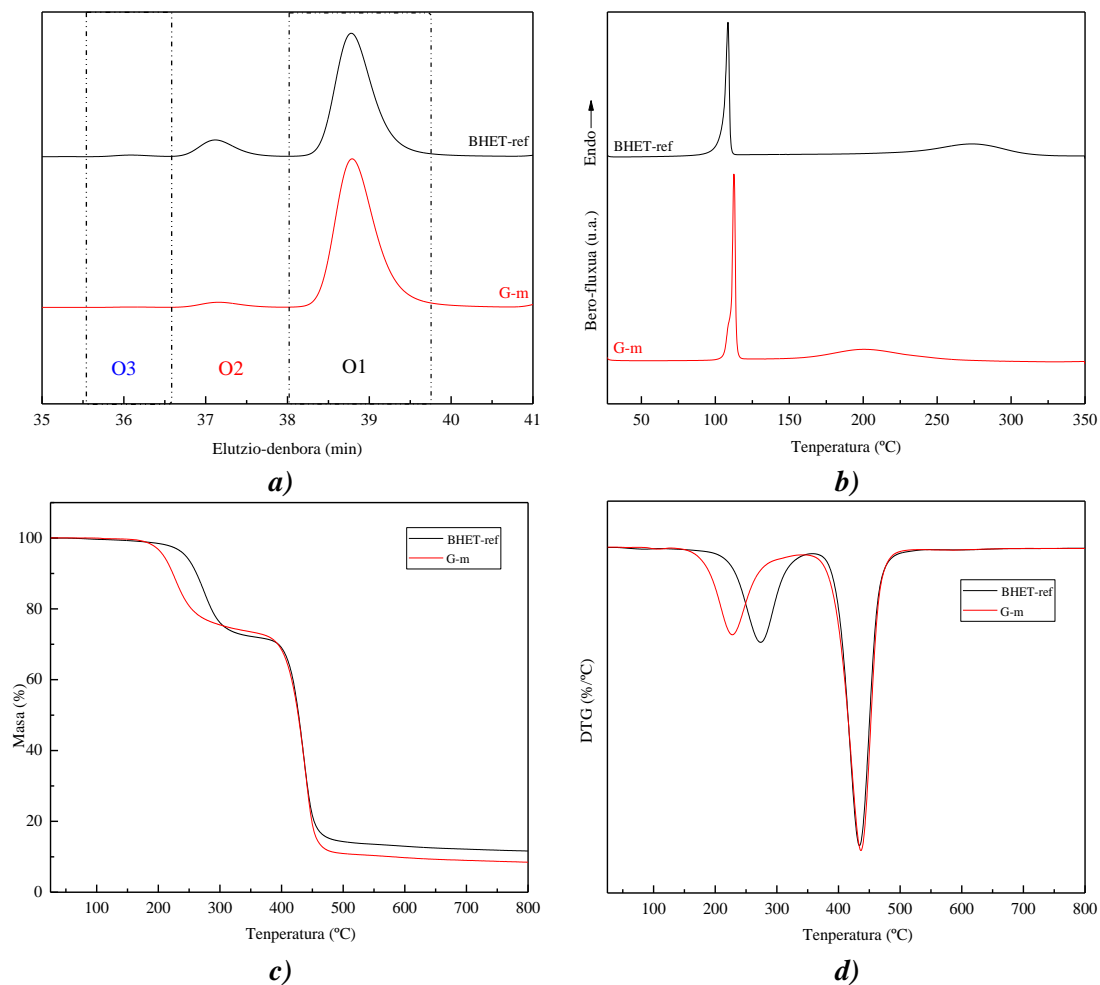


5.17. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen FTIR espektroak.

GPC bidez lorturiko emaitzei dagokionez (5.18a Irudia), bi laginek bi piko baino ez dituzte, O2 eta O1, hurrenez hurren BHET dimero eta BHET monomeroarekin erlazionatuak; BHET oligomeroarekin erlazionatutako O3, berriz, antzeman ezina da. Bi laginak nagusiki monomeroz eratuak kontsidera daitezke, nahiz eta BHET-ref laginaren kasuan dimero kopurua handiagoa den (% 11 eta % 3 BHET-ref eta G-m laginen kasuan, hurrenez hurren). Propietate termikoei dagokienez (5.18b Irudia), bi laginek BHET monomeroari egotzitako 100 °C inguruan urtze piko nabarmena erakusten dute.

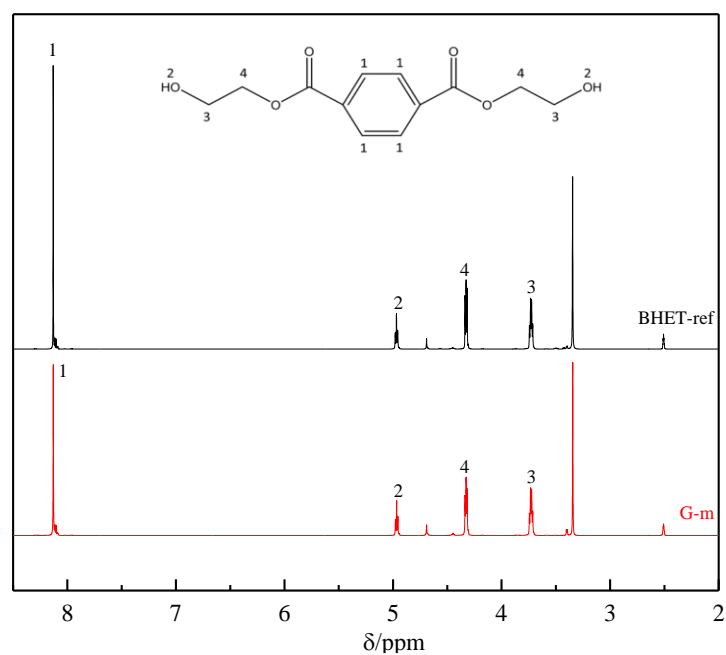
Desberdintasun nagusia temperatura altuagoan agertzen den piko endotermikoaren temperaturan dago. G-m laginak 213 °C-tan zentratutako pikoak erakusten du, aldiz BHET-ref laginaren pikoak 278 °C-tan agertzen da, BHET unitate gehiagoko kateek osatutako egitura kristalinoen presentzia iradokiaz. Datu hau TGA bidez (5.18c,d Irudiak) lortutako emaitzekin ere erlaziona daiteke, non BHET-ref laginak egonkortasun termiko handiagoa erakusten duen. Lehen masa galera monomero eta oligomeroen degradazioarekin lotuta dago, eta bigarrena, 433 °C-tan zentratua, analisi termograbimetrikoan zehar sortutako PETaren degradazioarekin [8].

Bi laginen portaera termikoaren analitiko ondorengoa ondoriozta daiteke BHET-ref laginaren dimero eta oligomero kopurua apur bat handiagoa denez,  $T_m$  handiagoko egitura kristalinoak sortzakeela, PETaren  $T_m$ -tik gertu daudenak, eta horrek atzeratu egiten duela degradazioa.



5.18. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen: **a)** GPC kromatogramak, **b)** DSC termogramak, **c)** masa eboluzioa eta **d)** DTG grafikoa.

Azkenik, egitura kimikoa  $^1\text{H}$  NMR bidez aztertu da, 5.19. Irudian ikusi daitekeen bezala.



5.19. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen  $^1\text{H}$  NMR espektroa.

BHET egituran 1, 2, 3 eta 4 gisa etiketatutako pikoak eraztun aromatikoko protoiei ( $\delta H = 8.1$  ppm, s, 4H), hidroxilo taldeko potroiari ( $\delta H = 4.95$  ppm, t, 2H), -OH taldearen alboko metileno taldearen potroei (-CH<sub>2</sub>-) ( $\delta H = 3.73$  ppm, m, 4H) eta -COO taldeen alboko metileno taldeen potroei (-CH<sub>2</sub>-) ( $\delta H = 3.73$  ppm, m, 4H) dagozkie, hurrenez hurren. 2,5 ppm inguruko pikoa DMSO-d<sub>6</sub> disolbatzaileari dagokio, eta 3,3 ppm-tako pikoa H<sub>2</sub>O arrastoei egotzi dakioke [14,15].

Beraz, teknika ezberdinez G-m eta BHET-ref laginak aztertu ondoren, G-m laginaren konposizioa BHET monomeroa dela, eta aurrerantzean BHET-m deituko zaio.

## 5.6. Ondorioak

PET despolimerizazio-prozesua erreakzio tenperaturaren eta denboraren arabera da, eta parametro horiek doitu egin behar dira prozesua optimizatzeko. Frogatu da 220 °C-tan eta presiopean 10 minutuko erreakzioaren ondoren lortutako produktua BHET dela. Hala ere, erreakzio-denbora handitu ahala, dimeroak eta masa molekular baxuko oligomeroak ere sortzen dira, PETaren despolimerizazio-erreakzioa itzulgarria dela frogatuz.

Bestalde, BHET purua 180 °C-ko errektore itxi batekin eta 30 eta 60 minutuko erreakzio-denborekin ere lortu da. Horrek despolimerizazioa tenperatura baxuagoetan ere nahiko denbora laburretan gerta daitekeela adierazten du. Erreakzio-denbora luzatuz, BHETaren errendimendua handitzen da, baina purutasuna txikiagoa da, dimero eta oligomeroen frakzioa ere handitzen baitira. BHET errendimenduaren, GPC bidez aztertutako dimero eta monomero kopuruaren eta degradazio tenperaturen artean erlazio zuzena dagoela egiaztatu da. Azken produktuan dimero frakzio handiagoa izateak degradazio tenperatura handiagoa dakar.

Gainera, itsasoko PET hondakinen glikolisia arrakastaz burutu da, BHET monomeroa erreakzio-denbora oso laburretan lortuz, frogatuz birziklatze kimikoa material degradatuentzako aukera posible bat dela. Gainera, materialaren degradazioak PETaren propietateak alda ditzakeela ikusi da, kasu honetan produktu glikolizatuan BHET monomeroaren edukia handitzea eragin du, dimero eta oligomeroen edukia murriztuz.

PET hondakinen despolimerizazio-erreakzioaren aldagaiek berebiziko garrantzia dute; izan ere, erreakzio-baldintzen arabera, hainbat konposizio eta aplikazio dituzten produktuak lor daitezke. Literaturaren arabera, presiorik gabeko PETaren glikolisiak erreakzio-denbora luzeak har ditzake, 3-8 ordu artekoak. Errektore itxi bat erabiltzeak tenperatura eta erreakzio-denbora baxuagoetan lan egitea ahalbidetzen du, prozesuan zehar kontsumitutako energia murriztuz eta, ondorioz, birziklatze kimikoaren ingurumen-inpaktuak murriztuz. PETaren jatorriari erreparatuta, BHET monomeroaren edukia hautatutako lehengaien mende dagoela frogatu da. Gainera, erreakzioaren ondoren lortutako produktu glikolizatua BHET dela baieztatu da, <sup>1</sup>H NMR bidez erreferentziatzeko



BHET komertzialarekin alderatuz. Beraz, itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikotik lortutako azken produktuari BHET-m deituko zaio hemendik aurrera.

### 5.7. Erreferentziak

- [1] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.
- [2] A. Aguado, L. Martínez, L. Becerra, M. Arieta-araunabeña, S. Arnaiz, A. Asueta, I. Robertson, Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs. glycolysis, *J Mater Cycles Waste Manag.* 16 (2014) 201–210. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0177-y>.
- [3] S. Chaudhary, P. Surekha, D. Kumar, C. Rajagopal, P.K. Roy, Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols, *J Appl Polym Sci.* 129 (2013) 2779–2788. <https://doi.org/10.1002/app.38970>.
- [4] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate, *Chemical Engineering Journal.* 168 (2011) 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.031>.
- [5] P. Fang, B. Liu, J. Xu, Q. Zhou, S. Zhang, J. Ma, X. lu, High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites, *Polym Degrad Stab.* 156 (2018) 22–31. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2018.07.004>.
- [6] A.P. Siroèiae, A. Fijaèko, Z. Hrnjak-Murgiae, Chemical recycling of postconsumer poly(ethylene-terephthalate) bottles-depolymerization study, *Chem Biochem Eng Q.* 27 (2013) 65–71.
- [7] T. Amari, Y. Ozaki, Generalized two-dimensional attenuated total reflection/infrared and near-infrared correlation spectroscopy studies of real-time monitoring of the initial oligomerization of bis(hydroxyethyl terephthalate), *Macromolecules.* 35 (2002) 8020–8028. <https://doi.org/10.1021/ma020723y>.
- [8] C.-H. Chen, Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. Further investigation, *J Appl Polym Sci.* 87 (2003) 2004–2010. <https://doi.org/10.1002/app.11694>.

- [9] Y. Geng, T. Dong, P. Fang, Q. Zhou, X. Lu, S. Zhang, Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate, *Polym Degrad Stab.* 117 (2015) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.019>.
- [10] M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction, *Chem Eng J.* 173 (2011) 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.031>.
- [11] F. Pardal, G. Tersac, Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Evolution of liquid and solid phases, *Polym Degrad Stab.* 91 (2006) 2840–2847. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.009>.
- [12] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate, *Chem Eng J.* 168 (2011) 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.031>.
- [13] S. Tan, A. Su, W. Li, E. Zhou, New insight into melting and crystallization behavior in semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *J Polym Sci B Polym Phys.* 38 (2000) 53–60. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000101\)38:1<53::AID-POLB6>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000101)38:1<53::AID-POLB6>3.0.CO;2-G).
- [14] M. Imran, B.K. Kim, M. Han, B.G. Cho, D.H. Kim, Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 1686–1693. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.05.026>.
- [15] G.R. Lima, W.F. Monteiro, R. Ligabue, R.M.C. Santana, Titanate nanotubes as new nanostructured catalyst for depolymerization of PET by glycolysis reaction, *Mater Res.* 20 (2017) 588–595. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0645>.



# 6. Kapituluua

---

BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO  
POLIURETANO TERMOPLASTIKO BERRIEN SINTESIA



## **6. BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO POLIURETANO TERMOPLASTIKO BERRIEN SINTESIA**

### **6.1. Kapituluaren helburua**

Kapitulu honen helburua itsasoko PET hondakinetatik birziklatutako BHET-m monomeroan oinarritutako material berriak ekoiztea da. Kate-luzatzaile gisa BHET-m erabiliz poliuretano termoplastikoak (TPU) sintetizatu dira, horrela jatorri petrokimikoko kate-luzatzaile komertzialen kontsumoa murriztuz. Gainera, ingurumena gehiago errespetatzen duten materialak ekoizteko, TPU berriak makrodiol biooinarritu bat erabiliz sintetizatu dira.

Lan honetan, TPUko bost konposizio ezberdin sintetizatu dira BHET-m eta isozianatoak osatzen duten segmentu zurrunaren edukia aldatuz. Horrela, sintetizatutako TPUEk % 40 baino gehiago material berriztagarri eta birziklatuaz osatua dago, eta itsasoko BHET-m birziklatuaren edukia % 30 izatera iristen da. Horrela, karbono-aztarna txikiagoa duten TPUEk sintetizatu dira, material horien ekonomia zirkularra sustatuz. BHET komertziala (BHET-ref) erabiliz ere, TPUEk sintetizatu dira, BHET-ref eta BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUEn artean konparaketak egin ahal izateko, kate-luzatzailearen jatorriak eraginik duen ala ez jakiteko.

Sintesia bi etapatan eman da. Lehen etapan, aurrepolimeroa sortu da; bigarreanean, berriz, katearen luzapena egin da konpresio-prentsa batean, TPU plaka lortuz. TPUEn egitura kimikoa FTIR bidez aztertu da, eta kolore desberdintasunak espektrofotometriaren bidez aztertu dira. Trantsizio termikoak eta egonkortasuna, baita propietate termo-mekanikoak eta mekanikoak ere, DSC, TGA, DMA eta trakzio-saiakuntzen bidez aztertu dira. Plaken azaleraren hidrofilitatea uraren kontaktu-angeluaren neurketen bidez aztertu da.

Azkenik, TPU berrien birziklagarritasun-azterketa injekzio bidezko birziklatze termo-mekanikoaren bidez egin da, eta baita glikolisi bidezko birziklatze kimikoaren bidez. Birziklatutako produktuak ere karakterizatu dira.

### **6.2. TPUEn errektiboak eta erreakzioak**

TPUEk sintetizatzekeko SS gisa, landare-oliotik eratorritako makrodiol bat erabili da (Priplast 3192®). Hexametileno diisozianatoa (HDI, Desmodur H) isozianato gisa erabili da. TPUEk katalizatzaile eta disolbatzaile organikorik gabe sintetizatu dira, ingurumena errespetatzen duen prozesu bati jarraitzeko. Sintesia bi etapako prozedura baten bidez egin da, 250 mL-ko edukiera duen bost lepoko errektore batean, irabiagailu mekaniko batez eta nitrogeno atmosferapean burutuz. Lehenengo etapan, makrodiolak eta HDIak 110 °C-tan erreakzionatzen dute 2 orduz,

aurrepolimeroa. Bigarren etapan, BHET gehitzen da eta abiadura handiaz irabiatzen da nahasketa homogeneo bat lortu arte. Ondoren nahastea 1,5 mm tartearen tefloiez estalitako bi metalezko xafilen artean isurtzen da. Jarraian, 10 orduz, 100 °C-ko tenperaturan eta 50 bar-eko presiopean prozesatzen da, eta azkenean giro-tenperaturaraino prentsan hozten uzten da. NCO eta -OH taldeen arteko erlazio molarra konstante 1,0 mantendu da. TPU ezberdinak makrodiol:HDI:BHET-m erlazio molarra aldatuz sintetizatu dira, baita HS purua HDI:BHET-m ere sintetizatu da. Bestalde, BHET-ref erabiliz erreferentziatzeko TPUak sintetizatu dira (BHET-m kasuko erlazio molar minimo eta maximoetan) eta baita HS purua, HDI:BHET-ref ere. Sintetizatutako TPU konposizioak, HS edukia eta erabilitako BHET edukia, 6.1 Taulan laburbiltzen dira. Laginak BHET mota (BHET-m edo BHET-ref) eta osagaien erlazio molarra adieraziz izendatu dira.

Lagin kodea	Erlazio molarra Makrodiol:HDI:BHET	HS (%)	BHET (%)
HDI:BHET-m	0:1:1	100	60
BHET-m 1:2:1	1:2:1	23	10
BHET-m 1:3:2	1:3:2	33	17
BHET-m 1:4:3	1:4:3	42	22
BHET-m 1:5:4	1:5:4	48	26
BHET-m 1:6:5	1:6:5	53	30
HDI:BHET-ref	0:1:1	100	60
BHET-ref 1:2:1	1:2:1	23	10
BHET-ref 1:6:5	1:6:5	53	30

6.1. Taula. Sintetizatutako TPU termoplastiko ezberdinen izendapena, osagai erlazio molarra eta HS eta BHET edukiak.

### 6.3. Sintetizatutako TPUn karakterizazioa

#### 6.3.1. Espektrofotometria

Lehenik eta behin, kate-luzatzailearen, BHET-m edo BHET-ref, izaeraren eragina aztertu da, eta baita osagai ezberdinen edukiaren eragina lortutako TPU laginetan. 6.1 Irudian sintetizatutako TPUn plakak ikusi daitezke. BHETaren izaera edozein dela ere, TPUn opakutasuna handitu egiten da HSaren edukia handitzen den heinean. Bestalde, birziklatutako PETetik eratorritako BHET-m duten TPUn kolorea marroia da, eta hori biziagoa da TPU formulazioan BHET-m edukia handitzen den heinean. HSren eduki gero eta handiagoak laginen opakutasunean eta kolorean duen eragina sakonago aztertu da espektrofotometria bidezko kolore-parametroak aztertuz, 6.2 Taula. Argitasun-iluntasunarekin erlazioatutako L\* parametroari dagokienez,

HSaren edukia handitu ahala txikitu egiten da, eta horrek berretsi egiten du begi hutsez ikusitako joera. Bestalde,  $a^*$  eta  $b^*$  parametroei dagokienez, ez da joera argia ikusten; WI parametroari dagokionez, berriz, txikitu egiten da BHET-m edukia handitzen den heinean, laginak lagin zuri estandarretik aldentzen direlako. Kolore-aldaketekin zerikusia duen  $\Delta E^*$  parametroari dagokienez, HS edukia handitu ahala gradualki handitzen dela ikusten da. Hala ere, aldakuntza hauek nabarmenagoak dira BHET-m kate-luzatzailearekin sintetizatutako TPUen kasuan, ziurrenik birziklatutako BHET-m honen kolore ilunagoagatik.



6.1. Irudia. TPU ezberdinen irudi digitala, BHET-m seriea (goian) eta BHET-ref seriea (behean) kate-luzatzaile gisa erabiliz.

Laginak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	WI
BHET-m 1:2:1	78,4	1,2	20,8	23,9	70,0
BHET-m 1:3:2	58,9	3,4	22,2	41,3	53,1
BHET-m 1:4:3	53,9	4,3	18,3	44,6	50,2
BHET-m 1:5:4	52,0	4,6	16,0	45,8	49,2
BHET-m 1:6:5	48,3	4,2	13,1	48,8	46,5
BHET-ref 1:2:1	85,1	0,1	10,4	12,3	81,8
BHET-ref 1:6:5	80,5	-2,4	1,7	15,5	80,3

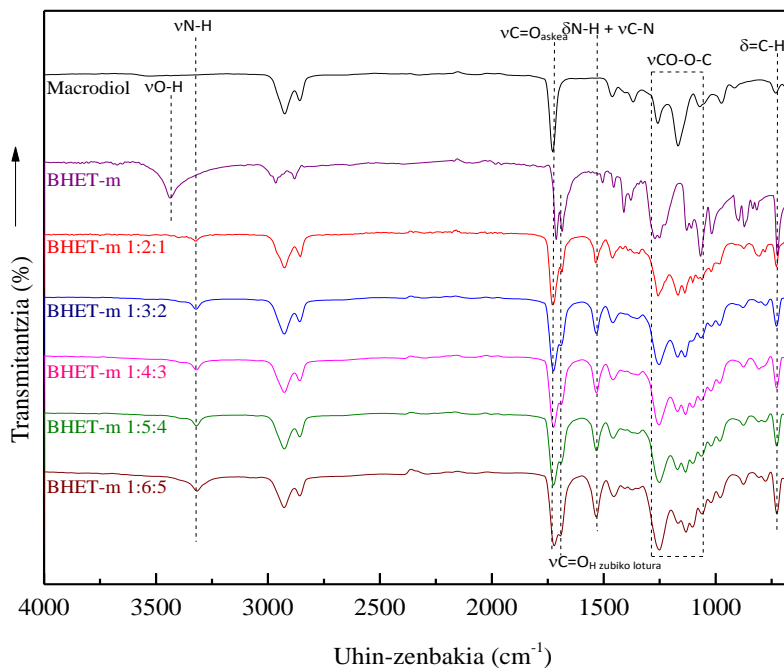
6.2. Taula. TPU laginen  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E^*$  eta WI balioak.

### 6.3.2. FTIR

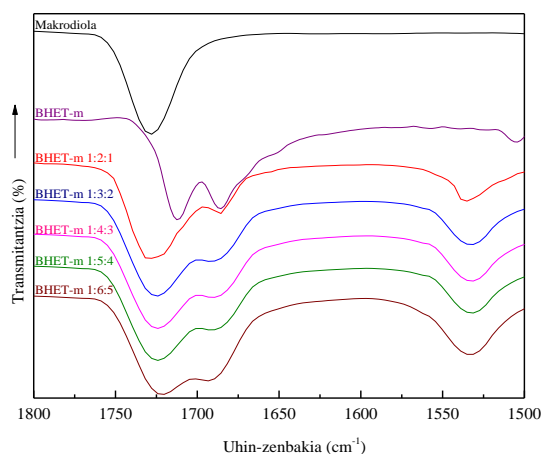
FTIR bidez BHETarekin sintetizatutako TPUen egitura kimikoan HSaren edukia handitzeak duen eragina aztertu da. 6.2a Irudian, TPUen FTIR espektroa agertzen da, erabilitako makrodiol biooinarrituarekin eta BHET-m-rekin batera.

Ikusi daitekeenez, sintetizatutako TPUek ez dute  $2270\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian zentratutako NCO taldeen tentsio-bibrazio banda bereizgarrikerakusten, ezta BHET-m laginean  $3342\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian ikusitako  $\text{-OH}$  tentsio-bibrazio banda ere, polimerizazioa osatu dela adieraziz [1–3]. Guztiek  $3317\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian zentratutako banda bat dute, uretano taldearen N-H loturaren tentsio-bibrazioari dagokiona [1,4], eta banda horren intentsitatea handitu egiten da HSaren edukia handitzen den heinean, eta horrekin batera uretano taldeen edukia.

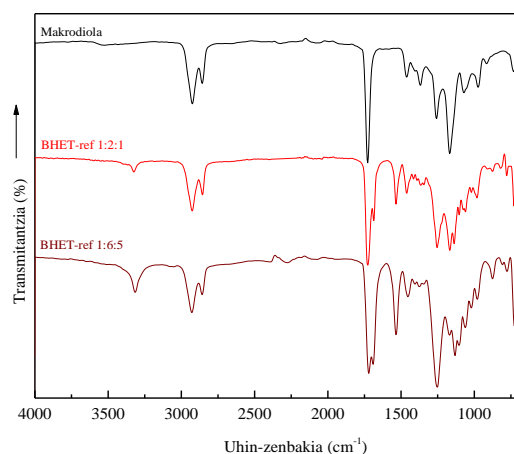




a)



b)



c)

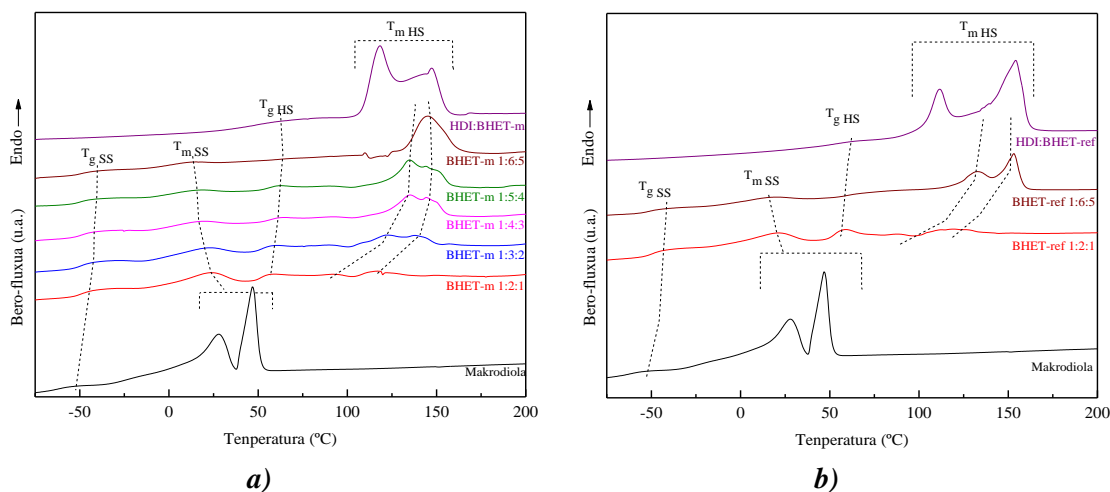
6.2. Irudia. a) BHET-m erabiliz sintetizatutako TPU, makrodiol eta BHET-m osagai puruen FTIR espektroa. b) Amida I + amida II eskualdea  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  bitartean. c) BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn eta makrodiolaren FTIR espektroa.

Amida I eskualdean ( $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) (6.2b Irudia), makrodiolak  $1727\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian ester taldeari dagokion C=O loturari egotzitako banda bat erakusten du, aldiz, TPUEk bi banda erakusten dituzte. TPUn kasuan, uretano taldearen C=O tentsio-bibrazioa, hidrogeno zubiko elkarrekintzak sortzen dituztenak edo askeak, bereiztu daitezke. C=O askeak  $1730\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$  inguruan agertzen dira, eta hidrogeno zubiko elkarrekintzak eratzen dituzten C=O-ak  $1700\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  inguruan agertzen dira [5,6]. TPUn kasuan, uhin-zenbaki altuenean agertzen den bandak makrodiolaren C=O eta uretanoaren C=O askea barne hartzen ditu. Banda hau uhin-zenbaki txikiagoetara mugitzen da HS edukia handitzen den heinean,  $1727\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakitik  $1721\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> uhin-zenbakira. Aldaketa hau, TPUaren uretano taldearen eduki handiagoarekin bat dator. Gainera, uretano taldearen hidrogeno zubiko elkarrekintzetan parte hartzen duen C=O-ari egozten zaion banda bat, 1689 cm<sup>-1</sup> uhin-zenbakian, HS edukiarekin ere handitzen da. Gainera, TPU guztiek amida II eskualdean (1600-1500 cm<sup>-1</sup>) 1535 cm<sup>-1</sup> uhin-zenbakian, N-H taldearen deformazio-bibrazioa eta C-N taldearen tentsio-bibrazioa konbinatuen banda bat erakusten dute [6,7]. Banda honen intentsitatea handitu egiten da HS edukia handitzean, uretano edukia handitzen delako. 1250 eta 1110 cm<sup>-1</sup> uhin-zenbakien arteko bandak CO-O-C bibrazio asimetriko eta simetrikoarekin erlazionatuta daude [8,9]. Gainera, 728 cm<sup>-1</sup> uhin-zenbakian egitura aromatikoaren =C-H loturekin erlazionaturiko banda bereizgarria ikusi daiteke [10]. Banda honen intentsitatea areagotu egiten da HSren edukiarekin batera, BHETaren presentzia handiagoa delako, bere egituran eraztun aromatiko bat duena. 6.2c Irudiak BHET-ref laginarekin sintetizatutako TPUen espektroak erakusten ditu. TPU sistema biak alderatuz, HS eduki txikieneko eta handieneko, ondoriozta daiteke BHET-m eta BHET-ref laginetatik eratorritako TPUen espektroetan ez dagoela alde esanguratsurik.

### 6.3.3. DSC

TPUen propietate termikoak DSCaren bidez aztertu dira. 6.3. Irudian BHET-m laginarekin sintetizatutako TPUen termogramak erakusten dira, erabilitako makrodiol biooinarrituaren eta HS puruaren (HDI:BHET-m) termogramekin batera. Gainera, trantsizio termikoak 6.3 Taulan laburbiltzen dira.



6.3. Irudia. a) BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUen, makrodiolaren eta HDI:BHET-m segmentuaren DSC termogramak; eta b) BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUen, makrodiolaren eta HDI: BHET-ref segmentuaren DSC termogramak.

Alde batetik, -50 °C inguruan SS domeinu aberatsari dagokion T<sub>g</sub> bat ikusi daiteke (T<sub>g,SS</sub>), eta aldiz, 12 °C eta 23 °C tenperaturetan SS domeinu aberatsari dagokion piko endotermiko bat (T<sub>m,SS</sub>) ikusi daiteke, makrodiol puruan ere ikusdaitezkenak. HS edukiak handitu arren T<sub>g,SS</sub> balioa ia

konstante mantentzen den bitartean,  $T_{m\ SS}$  eta  $\Delta H_{m\ SS}$  balioak txikitu egiten dira, kristalizateko ahalmena duen makrodiol edukia txikitzearekin batera egitura kristalinoetan antolatzen kapazitatea jartzen baitute. Beste alde batetik, tenperatura altuagoetan, HDI:BHET-m puruan, HS domeinu aberatsari esleitutako  $T_g$  bat ( $T_{g\ HS}$ ) eta egitura kristalinoen urtzeari dagokion piko endotermikoak ( $\Delta H_m$ ) ikusi daitezke. Bestalde, lehen aipatutako SS domeinu aberatsaren portaera termikoaren kontrara,  $T_{g\ HS}$  nahiz  $T_{m\ HS}$  eta  $\Delta H_{m\ HS}$  balioak handitu egiten dira HSaren edukia handitzen den heinean.

Lehen aipatu bezala gertaera hau, TPUen formulazioan kristalizatzeko ahalmena duten segmentuen kantitatearekin erlazionaturik dago. Hau da, TPUan zenbat eta kristalizatzeko ahalmena duten SS edo HS segmentu gehiago izan, orduan eta probabilitate handiagoa SS edo HS segmentuek kristalak osatzeko. Hau segmentu luzeagoak eratzearen eta, beraz, elkartzeko ahalmen handiagoa izatearekin dago lotua [11]. Horrela, HS edukia handitzen den heinean diisozianato eta BHET kantitatea altuagoa dira, makrodiol kantitatea txikiagoa den bitartean. Horregatik,  $T_{m\ HS}$  eta  $\Delta H_{m\ HS}$ -ak handitzen dira, eta  $T_{m\ SS}$  eta  $\Delta H_{m\ SS}$ -ak txikitzen diren bitartean. Emaidza hauek FTIR espektroan ikusitako C=O bandaren hidrogeno zubiko loturen ondorioz ikusitako intentsitatearen handitzearekin bat dator. Azkenik, TPUetan HS eta SS segmentuei egotzitako trantsizio bereziak egoteak mikrofaseetan banatutako morfologia iradokitzen du.

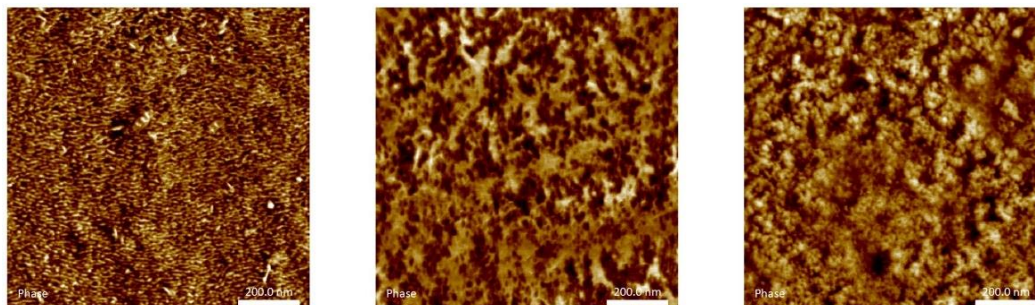
BHET-m laginetik lortutako TPUen termogramak BHET komertziala erabiltzen dutenekin alderatuz gero (6.3b Irudia), ez da alde esanguratsurik ikusten, eta adierazten da materialaren propietate termikoak ez direla arriskuan jartzen TPUen formulazioan PET hondakinetatik birziklatutako BHETa erabiltzen denean.

Laginak	$T_{g\ SS}$ (°C)	$T_{m\ SS}$ (°C)	$\Delta H_{m\ SS}$ (J/g)	$T_{g\ HS}$ (°C)	$T_{m\ HS}$ (°C)	$\Delta H_{m\ HS}$ (J/g)
Makrodiola	-62, -24	28, 46	40	-	-	-
HDI:BHET-m	-	-	-	50	118, 147	68
BHET-m 1:2:1	-49	23	10	52	116	3
BHET-m 1:3:2	-50	21	7	52	122, 138	18
BHET-m 1:4:3	-49	17	5	57	135, 144	20
BHET-m 1:5:4	-50	16	4	56	134, 144	23
BHET-m 1:6:5	-50	12	2	62	145	30
HDI:BHET-ref	-	-	-	52	111, 154	70
BHET-ref 1:2:1	-49	21	8	53	118	5
BHET-ref 1:6:5	-51	16	5	60	132, 153	24

6.3. Taula. DSC bidez lortutako propietate termikoak.

#### 6.3.4. AFM

BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn morfologia AFM bidez aztertu da (6.4 Irudia). Ikusten denez, domeinu ezberdinak bereiz daitezke, TPU sintetizatuek mikrofasetan banatutako mikroegitura aurkezten dutela konfirmatuz.



*6.4. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn AFM fase irudiak, ezkerretik eskumara 1:2:1, 1:4:3 eta 1:6:5 erlazio molarrekin (200 nm eskalako barra).*

Zonalde ilunenak eremu amorfoei egozten zaizkie; argienak, berriz, kristalinoei. Eskualde argien maiztasuna eta tamaina handitu egiten da HSaren edukia handitzen den heinean, izan ere, uretano segmentuen arteko elkarrekintzak sortzeko ahalmena handitzen da, DSCa bidez lortutako emaitzekin bat etorritik, beraz BHET-m edukia handitzean, kristal-domeinu handiagoak sortzen dira.

#### 6.3.5. TGA

Sintetizatutako TPUn egonkortasun termikoa, baita osagai puruenak, TGA bidez aztertu da. Termogramak eta dagozkien kurba deribatuak 6.5 Irudian adierazten dira.

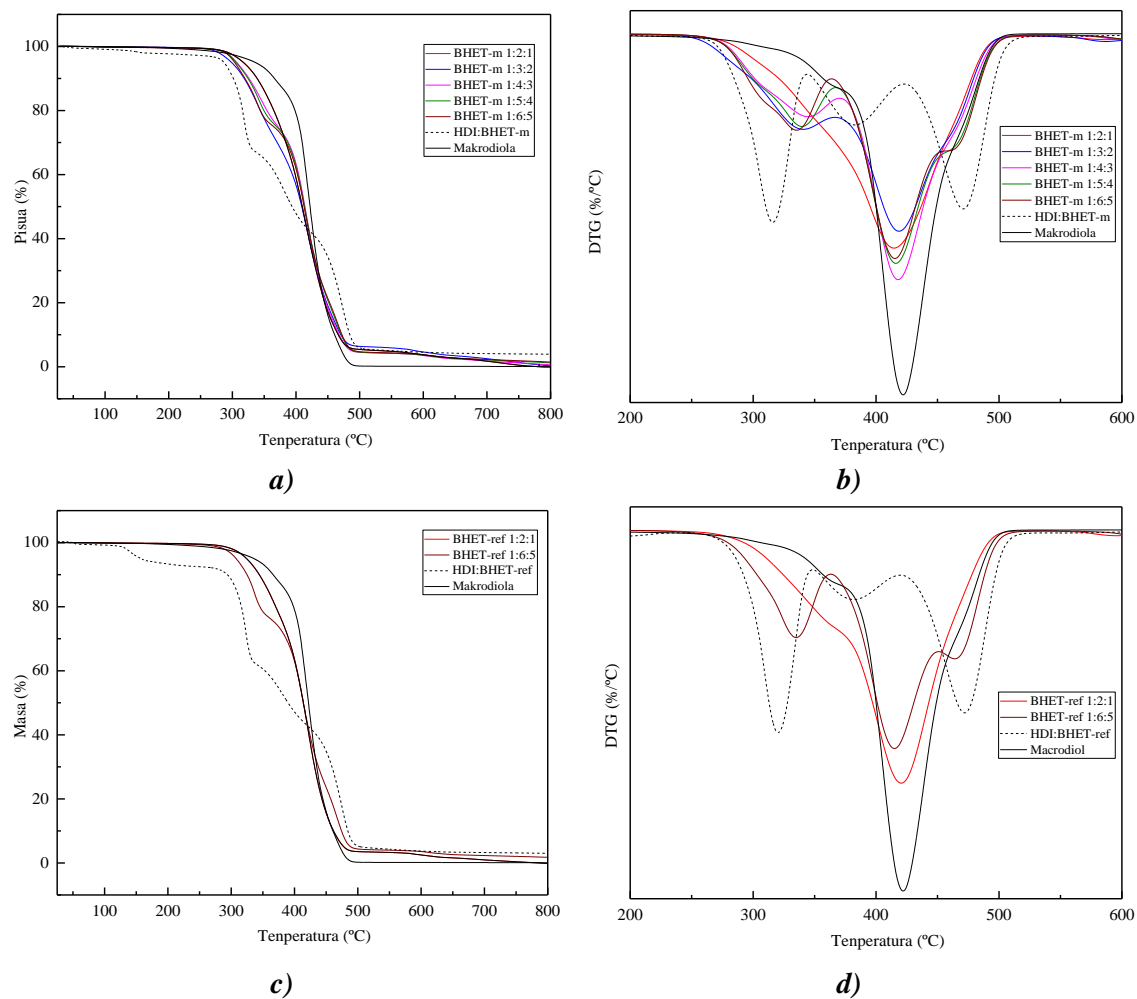
Ikusi daitekeenez, degradazio-profilak aldatu egiten dira HSaren edukia handitu ahala, eta gehiago nabarmentzen da deribatu kurban (6.5b Irudia). TPU lagin guztiek, SS makrodiolaren ester-loturen hausturarekin erlazionatua dagoen masa galera erakusten dute ( $T_{d1}$ ), 420 °C-tan, makrodiolan ere ikusten dena [12,13].

Bestalde, 316 °C-tan HS puruan ikusten den masa galera ( $T_{d2}$ ), uretano taldearen degradazioarekin zerikusia duena, HS eduki handiko TPUentzat, hau da, 1:6:5 eta 1:5:4, ondo bereiztua ikusten da. HS edukia gutxitzen den heinean, piko honen intentsitatea txikitu egiten da eta temperatura altuagotara desplazatzen da, HS eduki txikiagoko TPUentzako piko bat beharrean sorbalda bat ikusten delarik. Temperatura altuagotara desplazatzeak, makrodiolaren degradazio pikoarekin gainjartzea eragiten du, eta hau makrodiolean aberatsa den fasean tamaina txikiko HSen dispertsio onari egozten zaio, AFM bidez ikusi den bezala.

Gainera, hirugarren masa galera bat ikusi da ( $T_{d3}$ ), temperatura altuagoan sortutako hondakinen degradazioarekin lotua [14], eta hori nabarmenagoa da HSaren edukia handitzen den heinean, HS

puruaren joerarekin bat datorrena. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn eta BHET-ref erabiliz lortutako TPUn degradazio termikoa alderatuz, 6.5c eta d Irudiak, antzeko portaera ikusten da, erabilitako BHETaren jatorriak TPUn degradazio-profilean eraginik ez duela adieraziz.

Sintetizatutako TPU guztien TGA bidez lortutako emaitzak, BHET-m eta BHET-ref laginakin batera, 6.4. Taulan laburbiltzen dira. Era berean, HS segmentu puruaren eta sintesian erabilitako makrodiolaren emaitzak ere adierazten dira.



6.5. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn, HDI:BHET-m laginaren eta makrodiolaren a) masa eboluzioa eta b) DTG kurbak, eta BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUn, HDI:BHET-ref laginaren eta makrodiolaren c) masa eboluzioa eta d) DTG kurbak.

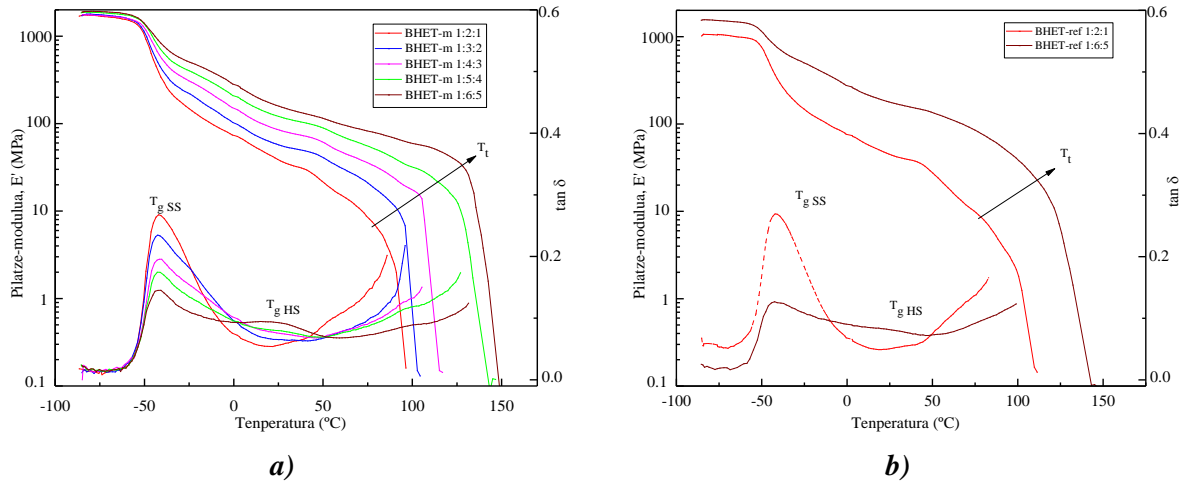
Laginak	T <sub>d1</sub> (°C)	T <sub>d2</sub> (°C)	T <sub>d3</sub> (°C)	Hondarra (%)
HDI:BHET-m	313	380	469	8
BHET-m 1:2:1	-	413	-	5
BHET-m 1:3:2	340	416	-	6
BHET-m 1:4:3	345	415	-	5
BHET-m 1:5:4	341	413	460	5
BHET-m 1:6:5	335	413	461	7
Makrodiola	-	420	-	0
HDI:BHET-ref	318	379	469	8
BHET-ref 1:2:1	-	418	-	4
BHET-ref 1:6:5	333	412	463	5

6.4. Taula. Sintetizatutako TPUn TGA bidez lorturiko emaitzak.

#### 6.3.6. DMA

Birziklatutako BHET-m erabiliz sintetizatutako TPU laginen portaera dinamiko mekanikoa DMA bidez aztertu da. Tenperaturaren menpeko pilatze-modulua (E') eta galera-faktorea (tan  $\delta$ ) 6.6 Irudian adierazten dira. Temperatura baxuetan, TPU guztiek antzeko pilatze-modulua erakusten dute, eta lagin guztiek -52 °C-tan erorketa bat erakusten dute, nabarmenagoa SS eduki handiagoa duten laginetan. Bestalde, tenperatura tarte berean tan  $\delta$ -k maximo bat erakusten du, SSko  $\alpha$  erlaxazioarekin erlazionatuta eta SS domeinuko T<sub>g</sub>-arekin (T<sub>g SS</sub>) erlazionatzen dena [1,6,7]. Piko horren magnitudea txikitu egiten da HSren edukia handitzen den heinean, tan  $\delta$ -ren intentsitatea material amorfoaren kantitatearekin erlazionatzen baita, eta hori handiagoa da SSen eduki handiagoa duten laginetan [15]. Gainera, HS kantitate handiagoa den laginetan, 25 °C-ren inguruan, tan  $\delta$ -k bigarren trantsizio bat erakusten du, HSk  $\alpha$  erlaxazioari dagokiona, T<sub>g HS</sub>-rekin erlazionatzen dena. Tenperatura altuagoetan, pilatze-moduluak plateau kautxiar bat erakusten du, HS segmentuen hidrogeno elkarrenkintzen ondorioz sorturiko domeinuen errefortzuarri egozten zaiona. TPUn HS edukia handitu egiten den heinean pilatze-modulu balio handiagoak ikusten dira, eta HS domeinuaren kristalizatzeko ahalmenaren eta mikrofase banaketaren ondorioz gertatzen da.

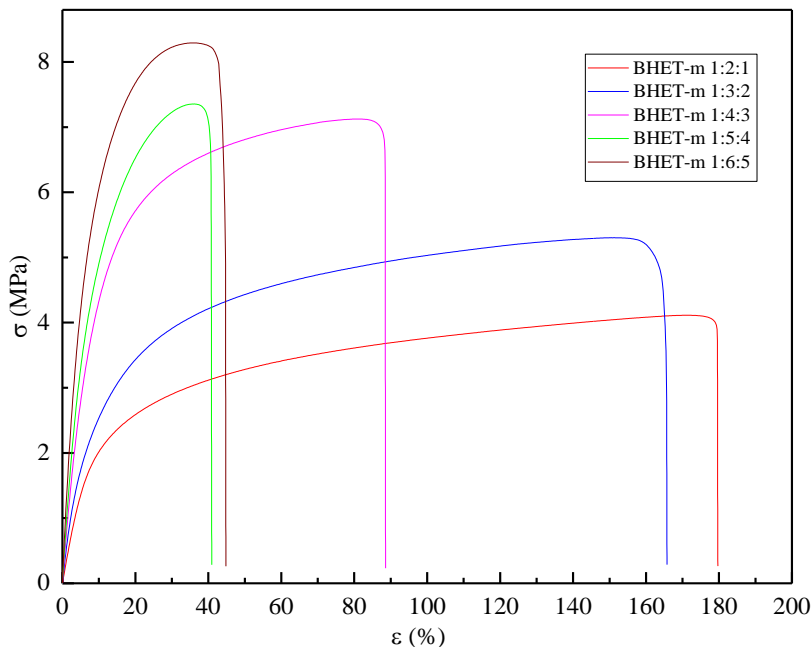
Gainera, plateau kautxiar hau tenperatura altuagotara hedatzen da laginen HS edukia handitzen den heinean, TPU laginei egonkortasun termo-mekaniko handiagoa emanez, eta lehen aipatutako egitura kristalinoak urtzen hasten direnean modulua erortzen hasten da. Horrela, egonkortasun termo-mekanikoa galtzen duen tenperatura hau (T<sub>i</sub>) DSC bidez neurtutako HS domeinuen urtze-tenperaturatik gertu dago. Portaera bera ikusten da 6.6b Irudian BHET-ref monomeroarekin sintetizatutako TPUn.



6.6. Irudia. Sintetizatutako TPUen pilatze-modulua ( $E'$ ) eta galera-faktorea ( $\tan \delta$ ): **a)** BHET-m erabiliz eta **b)** BHET-ref erabiliz.

### 6.3.7. Propietate mekanikoak

TPUen portaera mekanikoa ere aztertu da trakzio-saiakuntzen bidez eginez. BHET-m eta BHET-ref sistemarako trakzio modulu elastikoa ( $E$ ), muga elastikoko trakzio erresistentzia ( $\sigma_y$ ), gehieneko deformazioa ematen den trakzio erresistentzia ( $\sigma_b$ ) eta haustura uneko deformazioa ( $\epsilon_b$ ) aztertu dira, emaitzak 6.5 Taulan laburbiltzen dira eta 6.7 Irudian BHET-m sistemen tentsio-deformazio kurbak ikusi daitezke.



6.7. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUen tentsio-deformazio kurbak.

HS edukia handitu ahala,  $E$ -ren,  $\sigma_y$ -ren eta  $\sigma_b$ -ren balio handiagoak lortzen dira, HS domeinu kristalizagarriek TPUaren errefortsu gisa jokatzen dutelako [16], lehen adierazi bezala. Hala ere,

HS edukia handitzeak haustura-elongazioa gutxitzen du, materialaren kristaltasun handiagoagatik, eta horrek haustura eta estres puntu gisa joka lezake. Ondoriozta daiteke HS edukia handitzeak zurrunago bihurtzen duela materiala, DSC bidez ikusitako kristaltasun handiagoagatik eta BHET monomero egitura aromatikoagatik. BHET-m eta BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUEk antzeko propietateak erakusten dituzte. Horrela, berretsi egiten da birziklatutako BHET-m monomeroa iturri fosiletatik datozen lehengaien alternatiba egokia dela. Gainera, sintetizatutako TPUn propietateak, SS gisa polikaprolaktona diola, eta HS gisa HDI eta BHET komertzialak erabiliz sintetizatutako TPUn antzeko propietateak erakusten dituzte [2,17]. Hala ere, kate-luzatzaile alifatikoekin, 1,4-butanediol edo 1,3-propanediol bezalakoekin sintetizatutako TPUEkin, eta diisozianato alifatiko edo aromatikoekin alderatuz gero, oro har TPU zurrunagoak eta modulu altuagokoak lortzen dira BHETaren egitura aromatikoari esker [18,19].

Laginak	E (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)
BHET-m 1:2:1	28 ± 3	176 ± 29	0,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2
BHET-m 1:3:2	39 ± 2	191 ± 19	1,3 ± 0,3	5,6 ± 0,3
BHET-m 1:4:3	66 ± 3	89 ± 5	1,5 ± 0,0	7,0 ± 0,2
BHET-m 1:5:4	82 ± 3	40 ± 3	1,6 ± 0,2	7,0 ± 0,4
BHET-m 1:6:5	107 ± 1	45 ± 1	1,6 ± 0,3	8,4 ± 0,1
BHET-ref 1:2:1	29 ± 3	182 ± 22	0,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2
BHET-ref 1:6:5	143 ± 11	16 ± 3	2,4 ± 0,2	7,8 ± 0,4

6.5. Taula. Sintetizatutako TPUn propietate mekanikoak.

### 6.3.8. WCA

Azkenik, sintetizatutako TPU plaken WCA neurtu da. Emaitzak 6.6 Taulan laburbiltzen dira.

Erlazio molarra	Kontaktu-angelua (°)				
	1:2:1	1:3:2	1:4:3	1:5:4	1:6:5
BHET-m	79 ± 4	75 ± 4	75 ± 1	79 ± 1	79 ± 3
BHET-ref	79 ± 1	-	-	-	80 ± 1

6.6. Taula. Sintetizatutako TPUn WCA.

Ez da joera edo aldaketa esanguratsurik ikusten laginen HSaren edukia handitzen denean. Sintetizatutako laginen HSa handitzen den heinean, uretano eta BHET edukia handitzen da. Horrek dipoloak eratzen dituzten uretano taldeak gehitzea dakar, eta horrek WCAn txikitze batekarri beharko luke [20,21], baina, era berean, BHET-m dela eta, eduki aromatiko handitzen da, hidrofoa dena [22]. Beraz, bi efektuak konpentsatu egin daitezke eta ez da aldaketarik hautematen WCAn.



## 6.4. Sintetizatutako TPUn birziklatzea

TPUn ezaugarri nagusia aldakortasuna da, horregatik munduan asko ekoizten den polimeroetako bat da. Gainera, TPUak mekanikoki eta kimikoki birzikla daitezkeela ikusi da [23-26], material horiek interesgarriak bihurtuz ekonomia zirkularren ikuspegitik. Atal honetan, aurretik sintetizatutako eta karakterizatutako TPU laginen injekzio bidezko birziklatze termo-mekanikoa egin da, eta glikolisi bidezko birziklatze kimikoa.

### 6.4.1. Sintetizatutako TPUn birziklatze termo-mekanikoa

Aldez aurretik sintetizatutako eta karakterizatutako TPUn hainbat lagin (zehazki, BHET-m 1:4:5, BHET-m 1:5:4 eta BHET-m 1:6:5) zati txikitan moztu dira, eta lortutako nahasketa injekzio-probak egiteko erabili da, birziklagarritasun termo-mekanikoaren bideragarritasuna aztertzeko. 6.8 Irudian erakusten den txakur-hezur itxurako laginak injekzio bidez prestatu dira (RTPU). Birziklatutako lagin horiek BHET-m eduki handiena duen sintetizatutako TPUarekin alderatu dira, BHET-m 1:6:5.

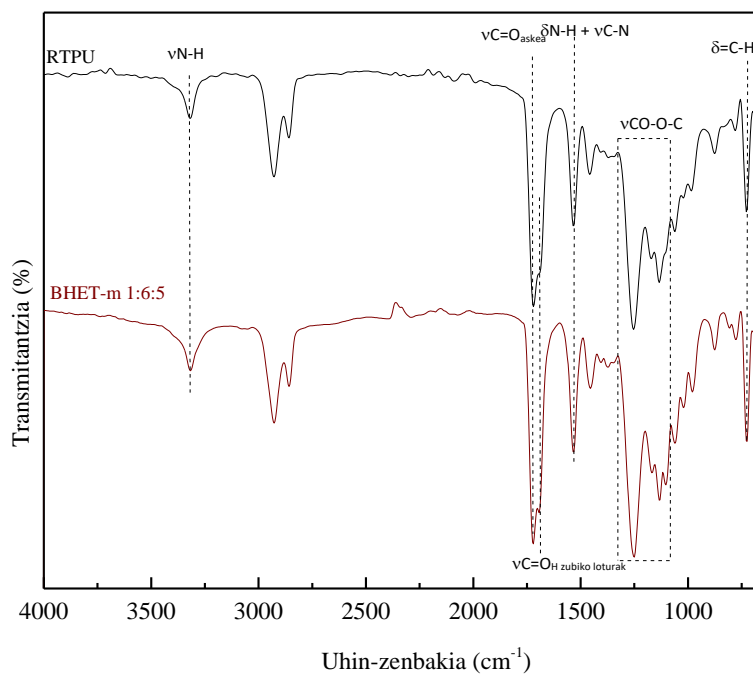


6.8. Irudia. Termo-mekanikoki birziklatutako RTPU lagin injektatua.

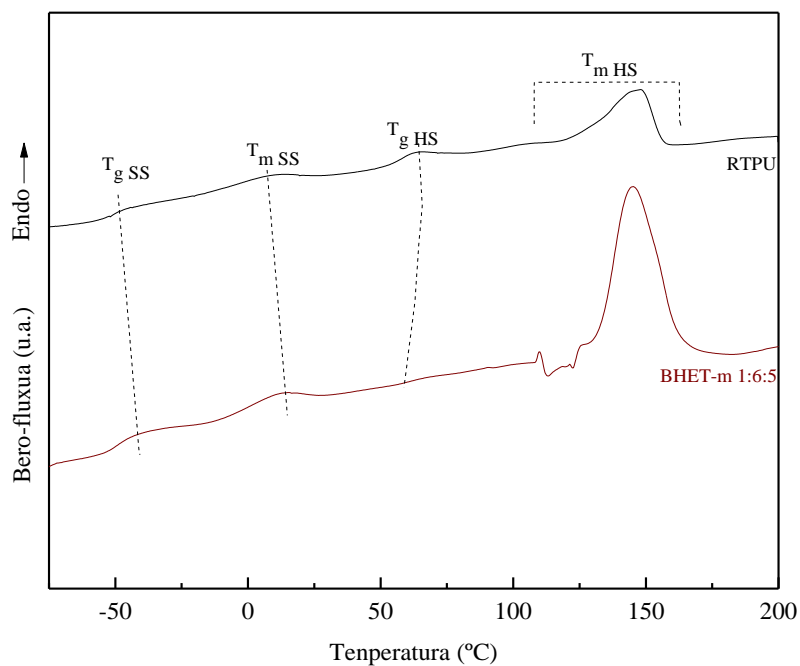
Lehenik eta behin, RTPU laginak FTIR eta DSC bidez aztertu dira, birziklatze termo-mekanikoan talde funtzional berriak sortzen dituzten erreakziorik gertatu ez dela ziurtatzeko.

6.9 Irudiak RTPU laginaren FTIR espektroa erakusten du, BHET-m 1:6:5 laginarentzat lortutakoarekin batera. Birziklatze termo-mekanikoaren ondoren bi laginek espektro bera erakusten dute, eta ez da aldaketarik nabari banden uhin-zenbakian edo banda berririk. Bi espektroetan uretano taldearen absortzio-banda bereizgarriak ikusi daitezke. Hala ere, RTPU laginari dagokionez,  $\nu$ N-H,  $\nu$ C=O,  $\delta$ N-H+C-N eta  $\nu$ CO-O-C banden intentsitatea pixka bat txikitzen da, BHET-m 1:6:5 laginarekin alderatuz. Hau BHET-m 1:4:5, BHET-m 1:5:4 eta BHET-m 1:6:5 laginen nahasketan uretano kantitatea txikiagoa izatea espero daitekeelako da, BHET-m 1:6:5 laginarekin alderatuz gero.

Bestalde, 6.10 Irudian agertzen diren DSC termogramek berresten dute portaera bera mantentzen dela. Propietate termikoak 6.7 Taulan laburbiltzen dira. TPU biek trantsizio termiko berdinak dituzte, SS eta HS domeinu aberatsekin erlazionatutakoak. Era berean,  $\Delta H_m$  HS-ren balioa ere gutxitu egiten da RTPUk izan dezakeen HS domeinuaren edukiarekin erlazionatuz, FTIREan ikusi bezala.



6.9. Irudia. RTPU eta sintetizatutako BHET-m 1:6:5 laginen FTIR espektroak.

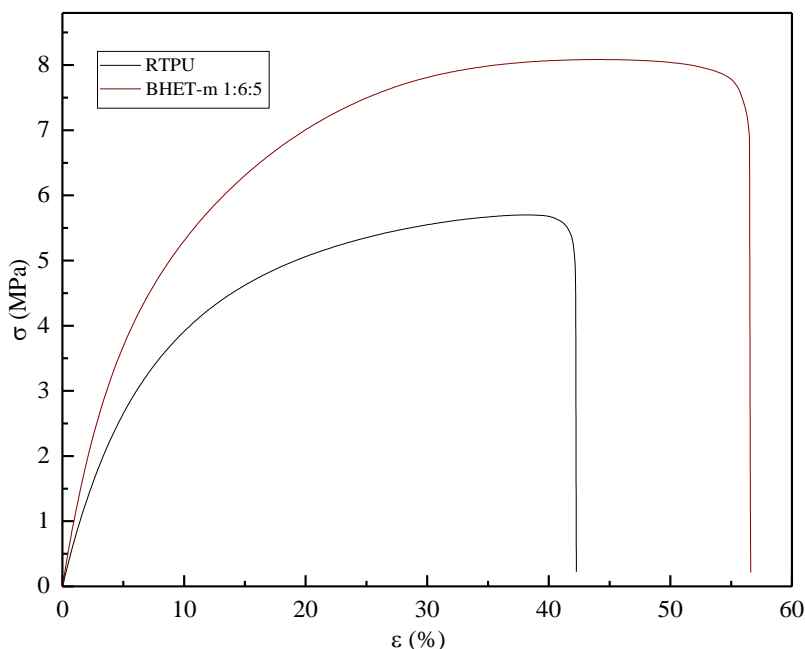


6. 10. Irudia. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen DSC termogramak.

Laginak	$T_g$ SS (°C)	$T_m$ SS (°C)	$\Delta H_m$ SS (J/g)	$T_g$ HS (°C)	$T_m$ HS (°C)	$\Delta H_m$ HS (J/g)
RTPU	-51	10	2	59	148	17
BHET-m 1:6:5	-50	12	2	62	145	30

6.7. Taula. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen DSC emaitzak.

Azkenik, RTPU laginak mekanikoki karakterizatu dira. RTPU eta BHET-m 1:6:5 laginaren tentsio-deformazio kurbak 6.11 Irudian irudikatzen dira. Gainera, lortutako propietate mekanikoak, BHET-m 1:6:5 laginerako lortutakoekin batera, 6.8 Taulan laburbiltzen dira.



6.11. Irudia. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen tentsio-deformazio kurbak.

Laginak	E (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)
RTPU	$63 \pm 6$	$36 \pm 2$	$1,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,4$
BHET-m 1:6:5	$102 \pm 6$	$61 \pm 13$	$1,6 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,3$

6.8. Taula. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen propietate mekanikoak.

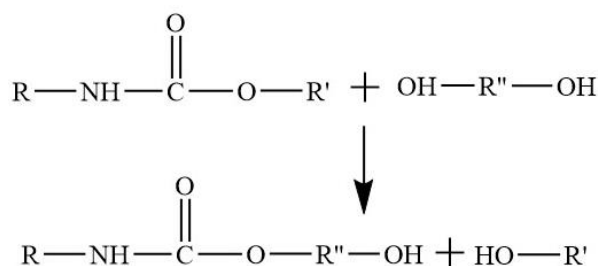
Ikusten da RTPUaren E-ren,  $\sigma_y$ -ren,  $\sigma_b$ -ren eta  $\epsilon_b$ -ren balioak, txikitu egiten direla TPU laginarekin alderatuta. Hala ere, RTPU laginaren uretano edukia txikiagoa izateaz gain, azpimarratzekoa da injektatutako laginak airean hozten utzi direla eta TPU plaka ordea astiro hozten direla prentsan, eta laginen historia termikoak emaitza mekanikoetan eragina izan dezakeela. BHET-m 1:6:5 polimero-kateak egitura ordenatuago batean antolatzen dira, eta, horren ondorioz, material zurrunagoa eta erresistentzia handiagokoa lortzen da, kristaltasun handiagoa garatzen dute eta [25] birprozesatutako eta airean hozten utzi den laginarekin alderatuta.

Gainera, jakina denez polimeroen birziklatze termo-mekanikoak degradazio termo-oxidatzailea ekar lezake injekzio temperatura altuaren ondorioz. Horrek katearen haustura eragin lezake materiala birprozesatzean, materialaren probeten propietateak okertzea eraginez.

Beraz, ondoriozta daiteke birziklatze termo-mekanikoa baliozko aukera dela BHET erabiliz sintetizatutako TPUak birziklatzeko, RTPU eta TPU laginen artean ez baitira ezaugarri fisiko-kimikoetan, mekanikoetan eta termikoetan aldaketa esanguratsurik hauteman. Bestalde, konparazioak tentuz egin behar dira, segmentuen proportzioaz gain, malguak zein zurrinak, historia termikoak azken propietateetan eragiten baitu.

#### 6.4.2. Sintetizatutako TPU laginen glikolisi bidezko birziklatze kimikoa

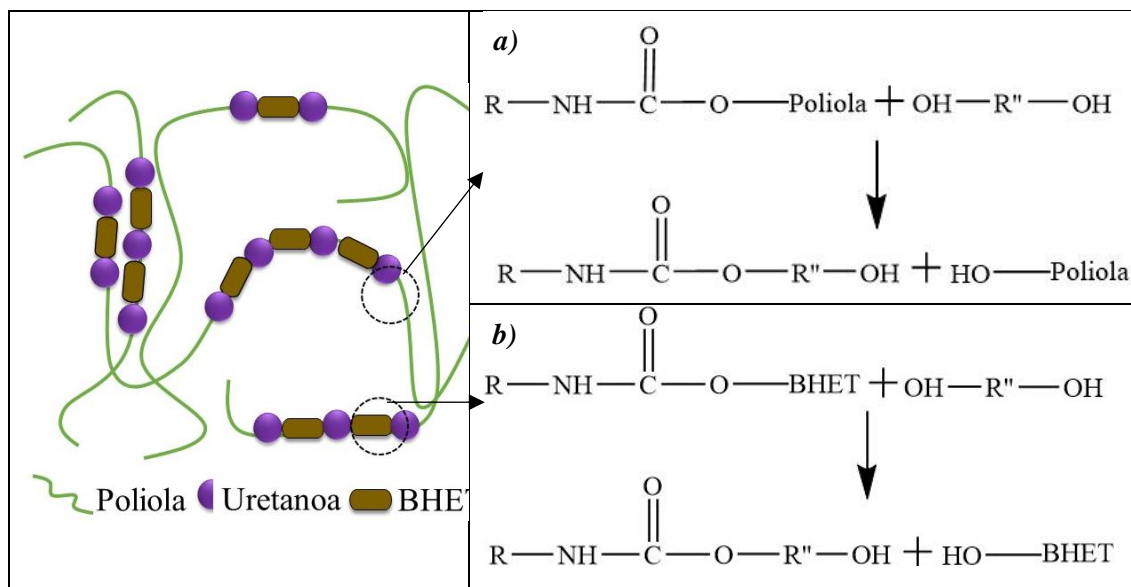
Birziklatze kimikoko prozesuek masa molekular baxuko oinarritzko hidrokarburoak, monomeroak, dimerok edo oligomeroak lortzea ahalbidetzen dute, balio erantsi handiko produktuak lortuz. Birziklatze kimikoaren bi metodo arrakastatsuenak glikolisia eta hidrolisia dira, non kate amaieran hidroxilo taldea duten konposatuak berreskuratzeko despolimerizazio-erreakzioak erabiltzen diren [27]. PUei dagokienez, glikolisia da gehien erabiltzen den birziklatze kimikoko prozesua [28]. Glikolisiak, uretanoen despolimerizazio-erreakzio bat da, non, uretano taldeko karboniloari itsatsitako C-O eta glikolaren hidroxilo taldeak trukutzen diren, 6.12 Irudian azaltzen den bezala.



6.12. Irudia. PUen glikolisi erreakzio eskema.

Sintetizatutako TPUaren laginen kasuan, 6.13 Irudian adierazten den bezala, uretano taldea makrodiolaren eta BHETaren alboan dago. Beraz, trukeak hidroxilo taldeak BHET edo makrodiolean aberatsak diren osagaiekin lotzea ekar dezake, 6.13a eta 6.13b Irudietan adierazten den bezala.

Sintetizatutako TPU guztien (BHET-m 1:2:1, BHET-m 1:3:2, BHET-m 1:4:3, BHET-m 1:5:4 eta BHET-m 1:6:5) birziklatze kimikoa glikolisi erreakzio baten bidez egin da. Erreakzioa errektore itxi batean burutu da, TPU nahastearen 30 g eta etilen glikola (TPU:EG) 4:1 pisu-proportzioan nahastuz. Glikolisi erreakzioa 180 °C-tan 2 orduz egin da, potasio azetatoa katalizatzaile gisa erabiliz % 0,4-ko proportzioan. Erreakzioaren ondoren lortutako nahastea (TPU-Gly) bildu eta giro-tenperaturaraino hozten da. Hurrengo egunean, azido fosforikoaren tanta batzuk gehitzen dira produktu glikolizatua (TPU-Gly) 80 °C-ra berotu ondoren, beste sintesi batzuetan polioli glikolizatua berrerabiltzean albo-erreakzioak gerta ez daitezen. Produktu glikolizatuaren pH-a 5,82an finkatu da. 6.14 Irudiak lortutako TPU-Gly laginaren irudi digital bat erakusten du.



6.13. Irudia. Sintetizatutako TPUn glikolisan gerta daitezkeen erreakzioen eskema.



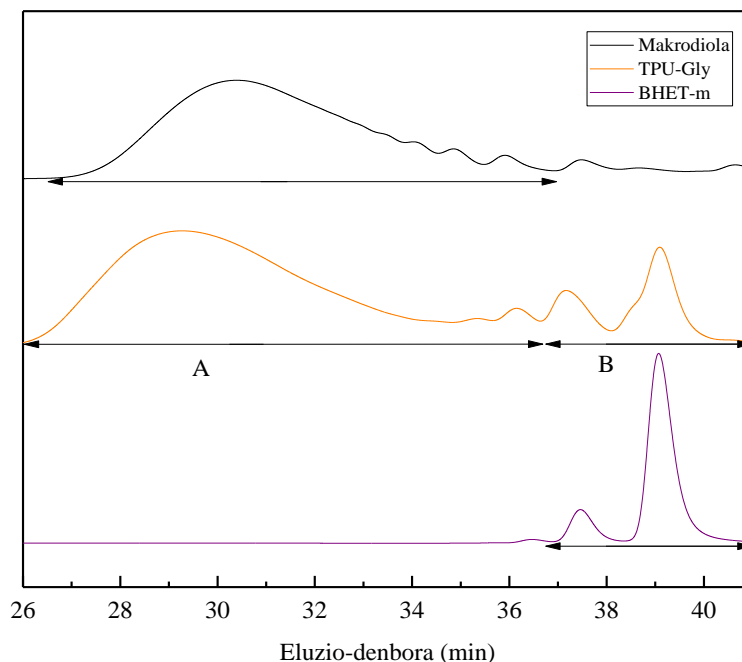
6.14. Irudia. TPU laginen glikolizatik lortutako TPU-Gly lagina.

## 6.4.2.1. GPC

TPU-Gly laginaren masa molekularra GPC bidez aztertu da. Lortutako GPC kromatograma 6.15 Irudian irudikatu da, TPUn sintesian erabilitako makrodiol eta BHETarekin batera. Lagin glikolizatuan piko ezberdinak ikusten dira, makrodiolak, berriz, piko esanguratsu bakarra erakusten du. Bestalde, BHETak bi piko erakusten ditu eluzio-denbora handiagoetara. Horregatik, produktu glikolizatuaren kromatograman bi tarte bereizi dira, A eta B.

6.15 Irudian ikusten denez, A eremua makrodiolean oinarritutako kate amaieran hidroxilo taldea duten konposatuekin erlazioa daiteke, TPU-Gly laginak piko nagusia 29 minutuko eluzio-denboran erakusten baitu ( $M_n= 3316$  g/mol eta  $M_w= 10394$  g/mol PS-estandarrei dagozkionez), makrodiolean 30 minutuko eluzio-denboran ikusten denaren nahiko antzekoa ( $M_n= 2626$  g/mol eta  $M_w= 6306$  g/mol, PS-estandarrei dagozkienez). TPU-Glyrentzat neurtutako masa molekularra

zertxobait altuagoa da, hau despolimerizazio-erreakzioaren ondoren polimero-kate luzeagoa egotearen ondorioz izan daiteke.



6.15. Irudia. Polioli glikolizatuaren, BHET-m monomeroaren eta makrodiol komertzialaren GPC kromatogramak.

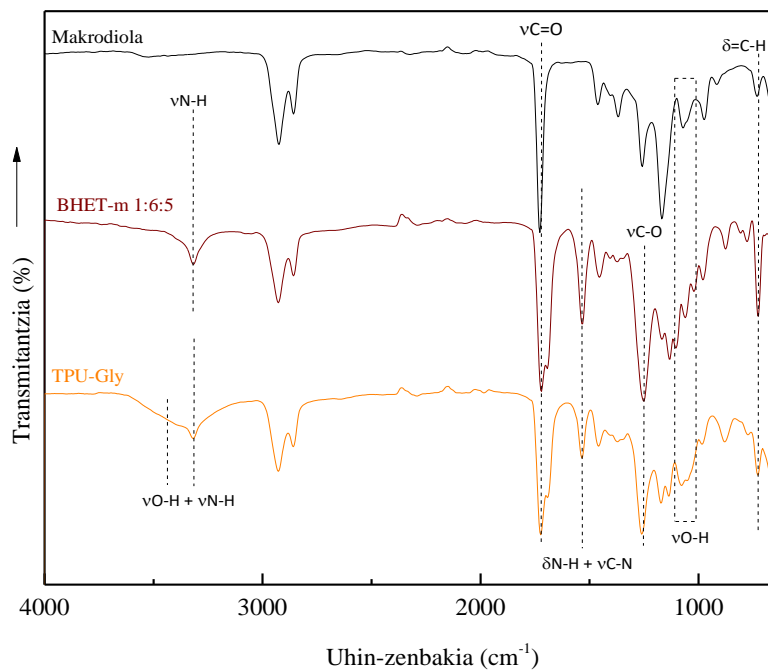
Bestalde, B tarteak bi piko erakusten ditu 37 minutu ( $M_n= 430$  g/mol eta  $M_w= 442$  g/mol) eta 39 minutu ( $M_n= 178$  g/mol eta  $M_w= 187$  g/mol) erretentzio-denboretan, BHET-m laginaren 37,5 minutu ( $M_n= 393$  g/mol eta  $M_w= 398$  g/mol) eta 39,1 minutu ( $M_n= 168$  g/mol and  $M_w= 174$  g/mol) eluzio-denboran ikus daitezken.

Beraz, TPU-Gly laginaren B eremua pikoekin nahiko bat datozenak BHETan oinarritutako kate amaieran hidroxilo taldea duten konposatuei egotzi dakieke [29,30]. Hori dela eta, 26 eta 37 minutu arteko azalera (A tarte) makrodiolan aberatsa den osagarri egozten zaio, eta 37 eta 40 minutu artekoa (B tarte) BHETan oinarritutako produktuei. Gainera, % 81 eta % 19-ko frakzioak kalkulatu dira makrodiol eta BHETan aberatsak diren osagaien zat, hurrenez hurren. Lortutako BHET frakzioa glikolisian erabilitako lagin guztien batz besteko BHET edukiaren ingurukoa da, 6.12 Irudian proposatutako eskema berretsiz.

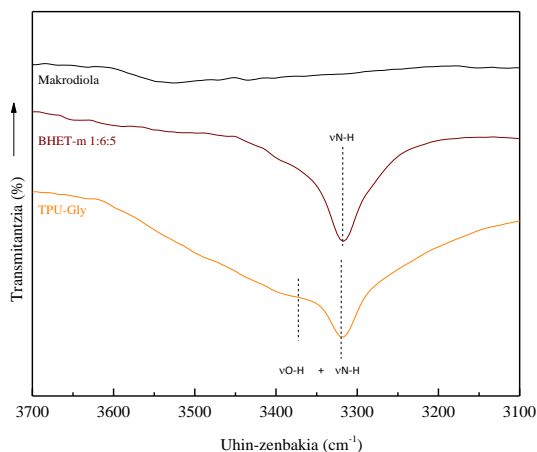
#### 6.4.2.2. FTIR

TPU-Gly laginaren FTIR espektroa 6.16a Irudian irudikatzen da makrodiol eta BHET eduki handiena duen TPUaren BHET-m 1:6:5 espektroarekin batera. TPU-Gly eta TPUa alderatuz, 3350-3300  $\text{cm}^{-1}$  uhin-zenbaki tartean banda zabalagoa ikusten da lehenarentzat, 6.16b Irudian

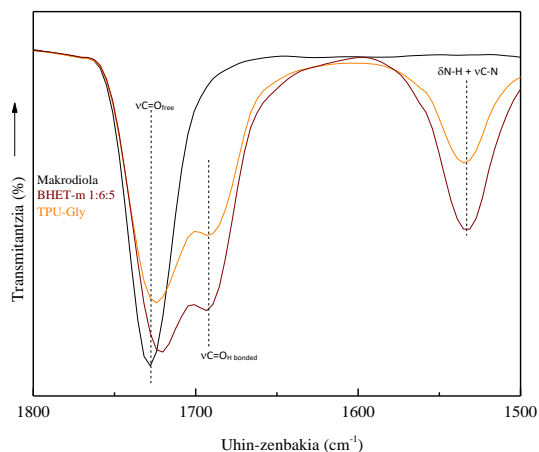
ikusi daitekeen bezala. Banda honek barne hartzen ditu produktu glikolizatuaren ezaugarri den -OH taldearen tentsio-bibratioari dagokion banda eta produktu glikolizatuaren oraindik legokeen uretano taldeen N-H loturaren tentsio-bibratioari dagokion banda [26]. Gainera, TPU-Gly laginean -OH taldea duen presentzia  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  inguruko bandek baieztatzen dute, alkohol primarioei dagozkienak [31].



a)



b)



c)

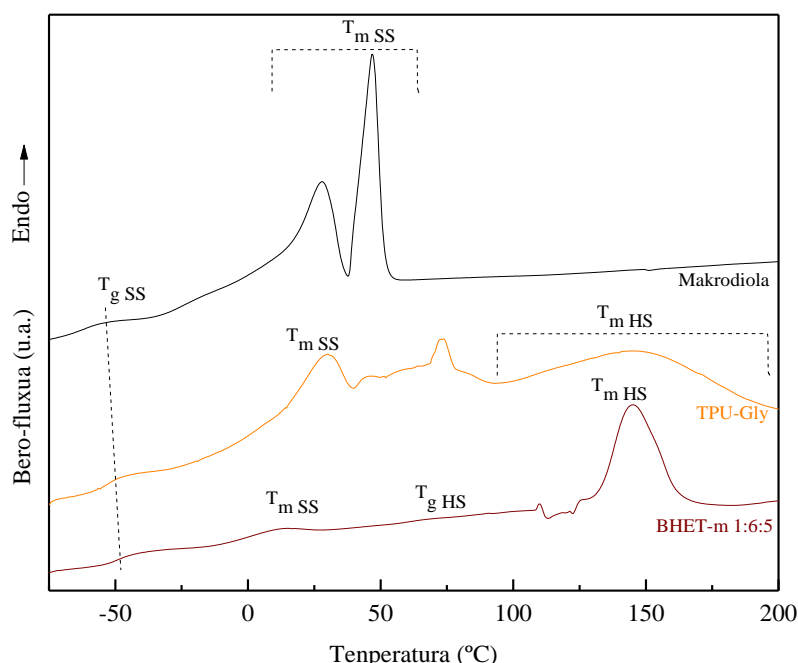
6.16. Irudia. a) TPU-Gly laginaren, makrodiolaren eta sintetizatutako BHET-m 1:6:5 TPUaren FTIR espektroak a)  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  tartean, b)  $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  tartean eta c) amida I eta amida II eskualdean  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  tartean.

Amida I eta amida II eskualdean ( $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ), 6.16c Irudia, BHET-m 1:6:5 laginak eta produktu glikolizatuak bi banda erakusten dituzte, uretano taldeko C=O askeekin edo hidrogeno

zubiko elkarrekintzak sortzen dituztenekin erlazionatuak daude,  $1730\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$  eta  $1700\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  tartetan agertzen direnak, hurrenez hurren [5,6]. TPU-Gly laginarentzat banda hauen intentsitatea zertxobait jaisten da BHET-m 1:6:5 TPUarekin alderatuz, TPU-Gly nahasketaren uretano eduki orokorra BHET-m 1:6:5 TPUarekin alderatuta txikiagoa delako. Gainera, amida II eremuan, TPU-Gly laginaren espektroak  $1535\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakiko bandaren intentsitate txikiagoa da, hau N-H deformazio-bibratioarekin eta C-N tentsio-bibratioarekin erlazionatua dago [6,7], ziur aski, uretano gutxiago edukitzearen ondorioz.

#### 6.4.2.3. DSC

Produktu glikolizatuaren propietate termikoak DSC bidez aztertu dira. 6.17 Irudiak TPU-Gly, makrodiola eta BHET-m 1:6:5 TPUaren termogramak erakusten ditu. DSC bidez lorturiko emaitzak 6.9 Taulan laburbiltzen dira.



6.17. Irudia. TPU-Gly, makrodiola eta BHET-m 1.6:5 laginaren DSC termogramak.

TPU-Gly laginak BHET-m 1:6:5 TPUak aurkezten dituen hainbat trantsizio termiko erakusten ditu, SS eta HS domeinuekin erlazionatuak egongo liratekeenak. Alde batetik, ikusitako  $T_g$ -a  $-53\text{ }^\circ\text{C}$ -tan eta urtze-temperatura  $30\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$ -tan makrodiol domeinu aberatsarekin erlazionatuak daude eta bestetik,  $73$  eta  $150\text{ }^\circ\text{C}$  artean ikusten diren entalpiak HDI-BHET domeinu aberatsarekin erlazionatuak daude.

Trantsizio hauek lorturiko produktu glikolizatu masa molekular baxuko frakzio ezberdinez osatua dagoela iradokitzen dute, GPC bidez ikusi den bezala, makrodiol edo HDI:BHET-m segmentu aberatsez edo baita biez ere osatua egon daitekeena.

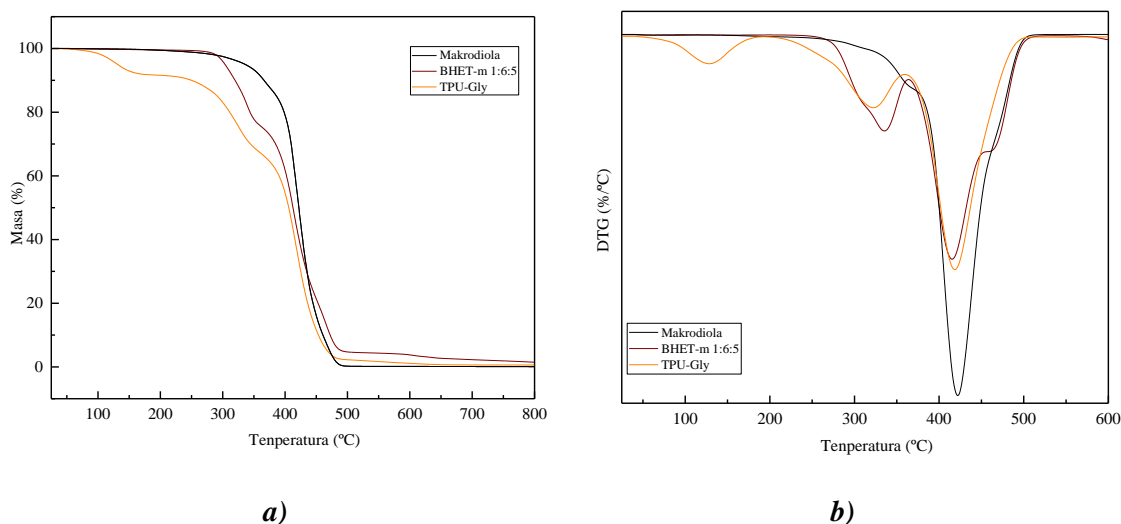


Laginak	T <sub>g</sub> SS (°C)	T <sub>m</sub> SS (°C)	ΔH <sub>m</sub> SS (J/g)	T <sub>g</sub> HS (°C)	T <sub>m</sub> HS (°C)	ΔH <sub>m</sub> HS (J/g)
Makrodiola	-62	28, 46	40	-	-	-
TPU-Gly	-53	30	10	-	73, 150	33
BHET-m 1:6:5	-50	1	2	62	145	30

6.9. Taula. TPU-Gly laginaren, makrodiolaren eta BHET-m 1:6:5 laginaren DSC bidez lortutako emaitzak.

#### 6.4.2.4. TGA

Glikolizaturiko produktuaren egonkortasun termikoa TGA bidez aztertu da eta makrodiol puruarekin eta BHET-m 1:6:5 TPUarekin alderatu da. Masa eboluzioa eta dagozkien kurba deribatuak 6.18 Irudian adierazten dira. TPU-Gly laginak hiru masa galera eta besteak baino egonkortasun termiko txikiagoa duela ikusten da, masa galera tenperatura txikiagoan ikusten baita.



6.18. Irudia. TPU-Gly, makrodiola eta BHET-m 1:6:5 laginaren a) masa eboluzioa eta b) DTG kurbak.

Lehen masa galera (% 8 inguru) 100-180 °C tartean ematen da eta glikolisian kontsumitu ez den EGarekin erlazionatu daiteke [32], erreakzioa fase bakarrean egin denez glikolisi produktuekin batera EG berreskuratzen baita. Beste bi masa galerak, 320 eta 420 °C-tan minimo bat erakusten dutenak (6.18b irudia), BHET-m 1:6:5 laginean ere ikusten dira. Hauek, BHET eta uretano taldeen degradazioari, eta makrodiolaren degradaziori egozten zaizkie, hurrenez hurren. 320-340 °C inguruan agertzen den degradazio pikoa aldiz, zabalagoa da TPU-Gly laginean BHET-m 1.6.5 laginarekin alderatuz gero. Hau, BHET laginaren degradazioarekin, hondar uretanoarekin eta TPU-Gly laginean dauden azpiproduktuekin erlazionatua egon daiteke [26].

## **6.5. Ondorioak**

Kapitulua honetan TPU iraunkorrak sintetizatu dira itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikotik lortutako BHET eta iturri berriztagarrietatik eratorritako makrodiol bat erabiliz. Horrela, % 30 BHET birziklatua duten TPU formulazioak sintetizatu dira. Kasu guztietan, eduki berriztagarria eta/edo birziklatua % 40 baino gehiago izanik.

BHET birziklatuaren gehikuntzak egonkortasun termo-mekaniko handia duten materialak sortzea ahalbidetzen duela ikusi da. Aromatikoa den BHETarekin eta HDI isozianatoarekin osatutako segmentuek ondoko kate-segmentuekin artean uretano arteko elkarrekintzak sor ditzake, eta, ondorioz, urte-tenperatura altuko egitura kristalinoak sortu daitezke. Gainera, egitura hauek, makrodiol matrizean sakabanatzen dira, AFMa bidez ikusitakoaren arabera, errefortzu gisa jokatzen dute eta materialari zurruntasuna ematen diote. HSaren edukia handitzeak material zurrungoak eta hauskorragoak bilakatzea eragiten du. Gainera, birziklatutako BHET erabiliz sintetizatutako TPUen propietate fisiko-kimikoak, termikoak eta mekanikoak BHET komertzialetik sintetizatutako TPUen parekoak dira, BHET biek antzeko ezaugarriak dituztelako.

Beraz, ondoriozta daiteke TPUak ekoizteko kate-luzatzaile gisa itsasoko PET hondakinetatik birziklatutako BHETA erabiltzea alternatiba egokia dela oso degradatuak dauden PET hondakinak balorizatzeko. Gainera, osagai biooinarrituak erabiliz, landare-oliotik eratorritako makrodiolak adibidez, osagai birziklatu eta/edo berriztagarri eduki handia duten TPUak sintetiza daitezke. Ingurumena errespetatzen duten sintesi-estrategiak ere erabil daitezke, disolbatzaile organikorik eta katalizatzailerik gabe. Horrek guztiak TPU iraunkorrak garatzea ahalbidetzen du, ekonomia zirkularraren ereduaren ildotik.

Bestalde, sintetizatutako TPUen birziklagarritasuna frogatzeko, TPU laginen birziklatze termiko-mekanikoa eta kimikoa egin da. Birziklatze termo-mekanikoak, egitura kimikoan eragin esanguratsurik ez duela frogatu da. Hala ere, propietate termiko eta mekanikoei dagokienez, kontuan hartu behar da, propietateak oso moldakorrak diren TPUen konposizioan aldaketa txikiak eginez alda daitezkeela, SS eta HS edukiaren kasuan gertatzen den bezala, baina baita historia termikoaren ondorioz ere. Kontuan izan behar da, halaber, birziklatze termo-mekanikoan kate haustura gerta daitekeela, eta horrek eragina izan dezakeela azken propietateetan.

Azkenik, glikolisi bidezko birziklatze kimikoa egin da EG erabiliz. Lortutako produktuak masa banaketa zabalera erakutsi du, bi frakzio nagusirekin: bata makrodiolean aberatsak diren osagaiekin lotutako (% 81koa) eta bestea BHETan aberatsa den osagaiekin lotuta (% 19koa). Gainera, TGA bidez lortutako emaitzek iradokitzen dute erreakzionatu gabeko EG nahaste glikolizatuan gera daitekeela, glikolisia etapa bakarrean egiten delako.

## 6.6. Erreferentziak

- [1] T. Calvo-Correas, A. Santamaria-Echart, A. Saralegi, L. Martin, Á. Valea, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Thermally-responsive biopolyurethanes from a biobased diisocyanate, *Eur Polym J.* 70 (2015) 173–185. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.07.022>.
- [2] E.M. Maafi, F. Malek, L. Tighzert, Synthesis and characterization of new polyurethane based on polycaprolactone, *J Appl Polym Sci.* 115 (2010) 3651–3658. <https://doi.org/10.1002/app.31448>.
- [3] C.-C. Hsieh, Y.-C. Chen, Synthesis of bio-based polyurethane foam modified with rosin using an environmentally-friendly process, *J Clean Prod.* 276 (2020) 124203–1242037. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124203>.
- [4] Y.-M. Tsai, T.-L. Yu, Y.-H. Tseng, Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polym Int.* 47 (1998) 445–450. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199812\)47:4<445::AID-PI82>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199812)47:4<445::AID-PI82>3.0.CO;2-B).
- [5] J.L. Ryszkowska, M. Auguścik, A. Sheikh, A.R. Boccaccini, Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass® for bone tissue engineering, *Compos Sci Technol.* 70 (2010) 1894–1908. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2010.05.011>.
- [6] T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P.J. Trzebiatowska, R. Sanzberro, J. Datta, M.Á. Corcuera, A. Eceiza, Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling, *Polym Degrad Stab.* 144 (2017) 411–419. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.09.001>.
- [7] J. Datta, E. Głowińska, Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes, *Ind Crops Prod.* 61 (2014) 84–91. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2014.06.050>.
- [8] Q. Tang, K. Gao, Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, 1H NMR and 13C NMR, *Int J Polym Anal.* 22 (2017) 569–574. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1312754>.
- [9] M.A. Pérez-Limiñana, F. Arán-Aís, A.M. Torró-Palau, A.C. Orgilés-Barceló, J.M. Martín-Martínez, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, *Int J Adhes Adhes.* 25 (2005) 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.02.002>.

- [10] A. Bhattacharyya, D. Mukherjee, R. Mishra, P.P. Kundu, Preparation of polyurethane–alginate/chitosan core shell nanoparticles for the purpose of oral insulin delivery, *Eur Polym J.* 92 (2017) 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.015>.
- [11] M.A. Corcuera, L. Rueda, B. Fernandez d’Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, A. Eceiza, Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil, *Polym Degrad Stab.* 95 (2010) 2175–2184. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>.
- [12] M.A. Corcuera, L. Rueda, A. Saralegui, Ma.D. Martín, B. Fernández-d’Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources, *J Appl Polym Sci.* 122 (2011) 3677–3685. <https://doi.org/10.1002/app.34781>.
- [13] C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, M. del C. Garrigós, S. Bocchini, L. Averous, A. Jiménez, Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids, *Polym Degrad Stab.* 97 (2012) 1964–1969. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.002>.
- [14] S. Mondal, J.L. Hu, Influence of hard segment on thermal degradation of thermoplastic segmented polyurethane for textile coating application, *Polym Plast Technol Eng.* 46 (2007) 37–41. <https://doi.org/10.1080/03602550600948715>.
- [15] D.M. Crawford, R.G. Bass, T.W. Haas, Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers, *Thermochim Acta.* 323 (1998) 53–63. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00541-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00541-3).
- [16] M.L. Auad, M.A. Mosiewicki, T. Richardson, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, Nanocomposites made from cellulose nanocrystals and tailored segmented polyurethanes, *J Appl Polym Sci.* 115 (2010) 1215–1225. <https://doi.org/10.1002/app.31218>.
- [17] E.M. Maafi, L. Tighzert, F. Malek, Synthesis and characterization of new polyurethanes: influence of monomer composition, *Polymer Bulletin.* 66 (2011) 391–406. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0347-1>.
- [18] L. Ugarte, B. Fernández-d’Arlas, A. Valea, M.L. González, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Morphology-properties relationship in high-renewable content polyurethanes, *Polym Eng Sci.* 54 (2014) 2282–2291. <https://doi.org/10.1002/pen.23777>.
- [19] B. Fernández-d’Arlas, L. Rueda, R. Fernández, U. Khan, J.N. Coleman, I. Mondragon, A. Eceiza, Inverting polyurethanes synthesis: effects on nano/micro-structure and mechanical properties, *Soft Mater.* 9 (2010) 79–93. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2010.525173>.

- [20] B. Fernández-D'Arlas, A. Alonso-Varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes, *Polym Degrad Stab.* 122 (2015) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023>.
- [21] B. Fernández-D'Arlas, L. Rueda, K. de La Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI, *Polym Eng Sci.* 48 (2008) 519–529. <https://doi.org/10.1002/pen.20983>.
- [22] K. Sarkar, S. Rama, K. Meka, A. Bagchi, N.S. Krishna, S.G. Ramachandra, G. Madras, K. Chatterjee, Polyester derived from recycled poly(ethylene terephthalate) waste for regenerative medicine, *RSC Adv.* (2014) 58805–58815. <https://doi.org/10.1039/c4ra09560j>.
- [23] G. Kiss, G. Rusu, F. Peter, I. Tănase, G. Bandur, Recovery of flexible polyurethane foam waste for efficient reuse in industrial formulations, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1533–1547. <https://doi.org/10.3390/polym12071533>.
- [24] L. Gausas, S.K. Kristensen, H. Sun, A. Ahrens, B.S. Donslund, A.T. Lindhardt, T. Skrydstrup, Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: from model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials, *JACS Au.* 1 (2021) 517–524. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00050>.
- [25] T. Calvo-Correas, M. Benitez, I. Larraza, L. Ugarte, C. Peña-Rodríguez, A. Eceiza, Advanced and traditional processing of thermoplastic polyurethane waste, *Polym Degrad Stab.* 198 (2022) 109880–109889. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109880>.
- [26] T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P.J. Trzebiatowska, R. Sanzberro, J. Datta, M.Á. Corcuera, A. Eceiza, Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling, *Polym Degrad Stab.* 144 (2017) 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.001>.
- [27] D.K. Schneiderman, M.E. Vanderlaan, A.M. Mannion, T.R. Panthani, D.C. Batiste, J.Z. Wang, F.S. Bates, C.W. Macosko, M.A. Hillmyer, Chemically recyclable biobased polyurethanes, *ACS Macro Lett.* 5 (2016) 515–518. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00193>.
- [28] C.-H. Wu, C.-Y. Chang, J.-K. Li, Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators, *Polym Degrad Stab.* 75 (2002) 413–421. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00237-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00237-3).

- [29] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate, *Chem Eng J.* 168 (2011) 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.031>.
- [30] P. Fang, B. Liu, J. Xu, Q. Zhou, S. Zhang, J. Ma, X. lu, High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites, *Polym Degrad Stab.* 156 (2018) 22–31. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2018.07.004>.
- [31] M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, C. Davidescu, G. Vlase, P. Sfirloagă, Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study, *Rev Roum Chim.* 55 (2010) 17–23. <http://web.icf.ro/rrech/>.
- [32] A. Pasha, S. Khasim, O.A. Al-Hartomy, M. Lakshmi, K.G. Manjunatha, Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT-PSS organic thin films for LPG sensing, *RSC Adv.* 8 (2018) 18074–18083. <https://doi.org/10.1039/c8ra01061g>.



# 7. Kapituluia

---

BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO  
POLIURETANO TERMOEGONKOR BERRIEN SINTESIA





## **7. BIRZIKLATUTAKO BHET-AN OINARRITUTAKO POLIURETANO TERMOEGONKOR BERRIEN SINTESIA**

### **7.1. Kapituluaren helburua**

Kapitulu honetan, itsasoko PET hondakinetatik birziklatutako BHETa PU termoegonkor berrien sintesirako erabili da. Polimero termoegonkorrek, oro har, TPUak baino egonkortasun termiko eta termo-mekaniko handiagoak eta propietate mekaniko hobeak dituzte, eta egokiagoak dira egiturazko aplikazioetarako. Kapitulu honen helburua PU termoegonkorren formulazioan monomero birziklatua txertatzea da eta haien azken propietateak karakterizatzea, errendimendu handiko PU gisa duten egokitasuna aztertuz. Horretarako, TPUen sintesirako jada erabili den BHET-m monomeroarentzat beste aukera bat baloratzen da. PU termoegonkorren sintesia burutzeko, errizino-oliotik eratorritako poliola eta difenilmetano diisozianato polimerikoa (pMDI) erabili dira, 5. Kapituluaren lortutako eta karakterizatutako BHET-m materialarekin batera.

Lan honetan, PU termoegonkorren bost konposizio ezberdin sintetizatu dira, polioli biooinarrituaren eta BHET-m lehengaiaren proportzioa aldatuz. PU termoegonkor berrien sintesian erabilitako osagaien % 40 baino gehiagok jatorri berriztagarri/birziklatua dute, eta BHET-m eduki birziklatua % 20raino iristen da. Horrela, karbono-aztarna txikiagoko PU termoegonkorrek sintetizatu dira, material horien ekonomia zirkularra sustatuz.

PU termoegonkor erretxinak konpresioa bidez prozesatu dira plaka trinkoak lortzeko. Lortutako plaken kolore-parametroak espektrofotometria bidez aztertu dira, eta talde funtzional bereizgarriak FTIR bidez. Sintetizatutako PU termoegonkorren propietate termikoak, termo-mekanikoak eta mekanikoak DSC, TGA, DMA eta flexio-saiakuntzaren bidez aztertu dira. Azkenik, plaken azaleko hidrofilitatea WCA erabiliz aztertu da.

Gainera, sintetizatutako PU termoegonkorren birziklagarritasuna birziklatze kimikoaz, hain zuzen, glikolisi erreakzioaren bidez aztertu da. Produktu glikolizatua karakterizatu da eta PU termoegonkorren sintesian erabilitako polioli eta BHETarekin alderatu.

### **7.2. PU termoegonkorren erreaktiboak eta sintesia**

PU termoegonkorren sintesian errizino-oliotik eratorritako polioli biooinarritu komertziala (Polycin 12, Vertellus, Denham Sprins, AEB), 5. Kapituluaren PET-m hondakinen glikolisi erreakziotik lortutakoa BHET-m monomeroa, eta pMDI (Desmodur 44 V, Covestro, Alemania) erabili dira. PU termoegonkorrek Polioli: BHET erlazio ezberdinekin sintetizatu eta karakterizatu dira, BHET-m monomeroak PUaren azken propietateetan duen eragina aztertzeko. Kasu guztietan

1,1eko isozianato indizea (NCO:OH erlazioa) erabili da. Sintetizatutako PU termoeogonkorren nomeklatura, osagaien erlazio molarra eta osagaien edukiak (%), eta baita karbono berriztagarri edukiak ere, 7.1 Taulan laburtzen dira. Laginak PU eta polioli:BHET erlazio molarrekin izendatu dira, pMDIren erlazio molarra konstantea mantendu da lagin guztietan.

Lagin kodea	Erlazio molarra Poliol:BHET:pMDI	Poliola (%)	BHET-m (%)	pMDI (%)	Karbono berriztagarri edukia (%)
PU 1:0	1-0-1,1	54	0	46	43
PU 0,8:0,2	0,8-0,2-1,1	45	8	47	36
PU 0,7:0,3	0,7-0,3-1,1	40	12	48	32
PU 0,6:0,4	0,6-0,4-1,1	34	17	49	27
PU 0,5:0,5	0,5-0,5-1,1	29	21	50	23

7.1. Taula. Nomeklatura, erlazio molarra, osagai ezberdinen portzentajea eta PU termoeogonkorren karbono berriztagarri edukia.

PU termoeogonkorrek etapa bakarreko polimerizazio prozesu baten bidez sintetizatu dira. Lehenik eta behin, pMDI eta BHET-m giro-tenperaturan 250 mL-ko beirazko-erreaktore batean nahastu dira, nahaste homogeneo bat lortu arte. Gero, nahasketari aurretik lehorturiko poliola gehitu zaio, eta nahastu da 5-10 minutuz, nahasketa homogeneo bat lortu arte. Azpimarratzekoa da BHET-m kantitate handieneko sistemek denbora gehiago behar izan dutela nahasketak prestatzeko. Ondoren nahastea 1,5 mm tartea duten tefloiez estalitako bi metalezko xaflen artean isuri da. Jarraian, 10 orduz, 100 °C-ko tenperaturan eta 50 bar-eko presiopean konpresioz prozesatzen da. Xaflak 50 bar-eko presioan prentsatu egiten dira, lehenengo 120 °C-tan 2 orduz, eta gero 140 °C-tan beste 2 orduz. Nahastearen frakzio bat DSC bidez ontze-erreakzioa aztertzeko bereizi da. 7.1 Irudiak sintetizatutako PU termoeogonkorren irudi digitala erakusten du.



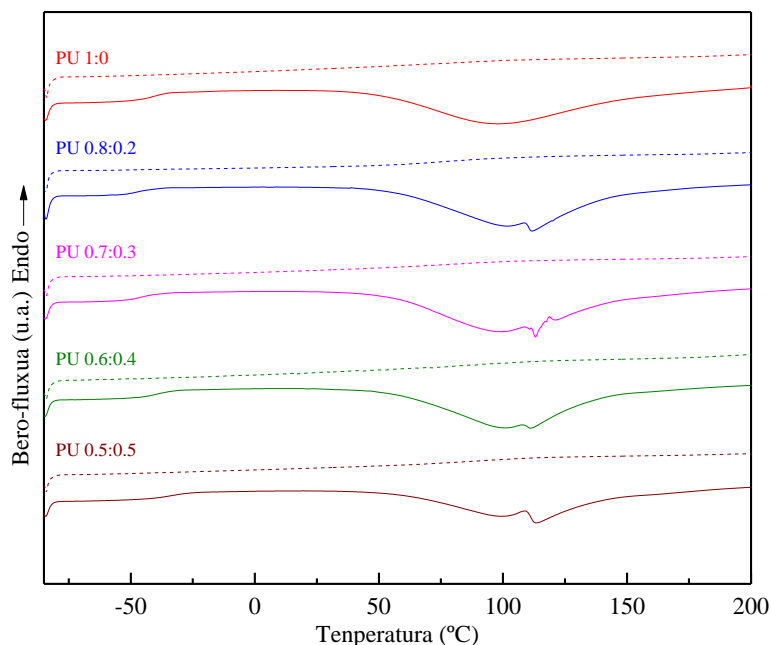
7.1. Irudia. PU termoeogonkorrek, ezkerretik eskuinera BHET edukia handituz.

### 7.3. Sintetizatutako PU termoeogonkorren karakterizazioa

#### 7.3.1. DSC

PU erretxinaren ontze-erreakzioa DSC entseiu dinamikoaren bidez aztertu da (7.2 Irudia). Nahaste guztientzat  $T_g$  argi bat ikusten da -40 °C inguruan, polioli puruan ikusi denarekin

erlazionatua dagoena. BHET-m edukia handitzean  $T_g$ -a ere handitu egiten da, ziurrenik nahasketan erreakzionatu dezakeenaren ondorioz. Gainera, 100 °C inguru piko exotermiko bat ikusten da, pMDI eta polioliaren arteko ontze-erreakzioari egotzia, eta 110 °C inguruan bigarren piko bat, soberako isozianato taldeen eta BHET-m molekulen arteko ontze-erreakzioarekin erlazionatua dagoena, BHET-m edukia handitzen den heinean argiago ikusten baita.



7.2. Irudia. PU erretxina ezberdinen ontze erreakzioaren DSC termogramak: lehen ekorketa (—) eta bigarren ekorketa (-----).

Ontze-erreakzioaren entalpia eta ontze erreakzioaren aurretiko eta ondorengo  $T_g$  balioak 7.2 Taulan laburbiltzen dira. BHET-m eduki baxuak dituzten sistemek ontze-entalpia ia konstante mantentzen dute.

Hala ere, nahiz eta isozianato edukia sistema guztietan antzekoa izan eta antzeko ontze-entalpia espero litekeen, BHET-m eduki handiena duen sistemaren kasuan, ontze-entalpia txikiagoa neurtu da. BHET-m eduki handieneko sistementzat neurtutako  $T_g$ -aren temperatura altuagoa da eta PU 0,5:0,5 laginak erakutsitako entalpia baxuagoa.

Gertaera hau, DSC entsegua baino lehen, osagaien nahasketan gerta daitekeen erreakzioari egotzi daiteke, efektu hau nabarmenagoa izanik BHET-m eduki handietan, non nahaste prozesu luzeagoa behar izan den.

Gainera, lagin guztiei bigarren DSC ekorketa dinamiko bat egin zaie erreakzioa osatu dela konfirmatzeko (7.2 Irudia), eta sistemetako bakar batek ere ez du hondar exotermikoaren arrastorik erakutsi. Ondutako sistema guztientzat antzeko  $T_g$  balioak lortu dira.

		PU 1:0	PU 0,8:0,2	PU 0,7:0,3	PU 0,6:0,4	PU 0,5:0,5
1. Ekorketa	$T_g$ (°C)	-41	-48	-46	-41	-34
	$\Delta H_{\text{ont}}$ (J/g)	116	118	127	118	90
2. Ekorketa	$T_g$ (°C)	80	85	85	89	83

7.2. Taula. PU lagin ezberdinen 1. eta 2. ekorketa dinamikoen DSC emaitzak.

## 7.3.2. Espektrofotometria

Sintetizatutako PU termoeogonkorren kolore-parametroak espektrofotometria bidez aztertu dira. 7.1 Irudian ikusi daitekeenez, sintetizatutako PU termoeogonkorren laginen kolore marroia areagotu egiten da BHET-m edukia handitu ahala. Laginen kolore-aldaketak sakonago aztertu dira espektrofotometria bidezko kolore-parametroak aztertuz (7.3 Taula), lagin zuritzat Whatman® iragazki-paper bat erabili da ( $L^* = 93.03$   $a^* = -0.34$  eta  $b^* = 2.53$ ). Argi-iluntasunarekin zerikusia duen  $L^*$  parametroari dagokienez, BHET-m edukia handitzen den heinean  $L^*$  txikitzen dela ikusten da, eta horrek berretsi egiten du ikusitako marroi koloreztatze joera. Gorri-berdearekin lotutako  $a^*$  parametroa aztertuta, goranzko joera ikusten da, koordenatu gorri-berdeak berderantz aldatu direla adierazten duena. Era berean, BHET-m edukia handitzearekin batera,  $b^*$  parametroaren balioa handitzen dela ere ikusten da, lagin zuriaren parametroetatik urrunduz. Zuritasun indizearekin erlazionatutako WI balioei dagokienez, BHET-m gero eta eduki handiagoarekin WI txikitzen dela ikusten da, lagin horiek kolore zuritik aldentzen direlako eta ez direlako hain islatzaileak.

Laginak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	WI
PU 1:0	69,8	1,5	63,4	65,2	29,8
PU 0,8:0,2	64,3	2,7	56,4	61,1	33,2
PU 0,7:0,3	62,8	4,9	58,2	63,6	30,8
PU 0,6:0,4	62,0	7,0	62,6	68,0	26,4
PU 0,5:0,5	60,9	7,1	61,0	67,2	27,1

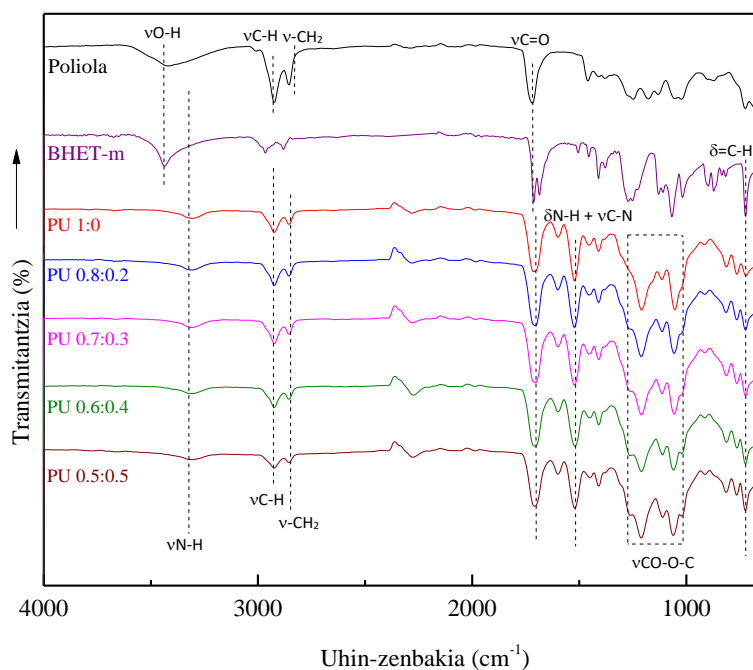
7.3. Taula. PU termoeogonkorren  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  eta  $\Delta E^*$  kolore balioak eta zuritasun indizea.

## 7.3.3. FTIR

Sintetizatutako PU termoeogonkorren FTIR espektroak, BHET-m eta poliolarekin batera, 7.3 Irudian aurkezten dira.

Isozianato tentsio-bibraioari dagokion banda txiki bat ikusten da  $2270 \text{ cm}^{-1}$  inguruan, sintesian erabilitako gehiegizko isozianatoari (NCO:OH=1,1) egotzi daitekeena [1,2]. Hala ere, sintetizatutako PU termoeogonkorrek ez dute -OH banda bereizgarria erakusten, BHET-m eta

poliolean  $3342\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian ikusi daitekeena [3], polimerizazioa osatu dela adieraziz, DSC bidez lorturiko emaitzekin bat etorritz. Gainera, PU termoegonkor lagin guztiek uretano taldearen bereizgarri diren bandak dituzte,  $3317\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian zentratutako banda, N-H loturaren tentsio-bibrazioari atxikia [4], banda hau konstante mantentzen da lagin guztietan, laginen isoizianato edukia oso antzekoa dela eta (7.1 Taula).  $2930$  eta  $2850\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian agertzen diren bandak -CH- eta -CH<sub>2</sub>- taldeen absortzio-bandarekin erlazionatuta daude [5].  $1712\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakiko banda karboniloaren tentsio-bibrazioarekin erlazionatua dago. Banda honek uretano taldearen C=O, poliolean  $1724\text{ cm}^{-1}$ -an agertzen den ester taldearen C=O eta BHETan  $1708\text{ cm}^{-1}$ -an agertzen den C=Oak biltzen ditu [6]. Gainera, PU guztientzat uretano taldearentzat bereizgarria den absortzio-banda berri bat ikusten da amida II ( $1600$ - $1500\text{ cm}^{-1}$ ) eskualdean,  $1523\text{ cm}^{-1}$ -tan, N-H deformazio-bibrazioarekin eta C-N tentsio-bibrazioarekin erlazionatua [7,8].  $1250$  eta  $1050\text{ cm}^{-1}$  artean agertzen diren bandak CO-O-C tentsio-bibrazio asimetriko eta simetrikoen atxiki daitezke [9,10] eta konstante mantentzen dira PU termoegonkorren uretano edukia ez delako aldatzen. Azkenik, BHET monomeroaren egitura aromatikoan C-H loturari egozten zaion uhin-zenbakiko banda bereizgarria ere ikusten da  $725\text{ cm}^{-1}$ -tan [11]. Bandaren intentsitatea BHET-m edukia handitzen den heinean handitzen da.

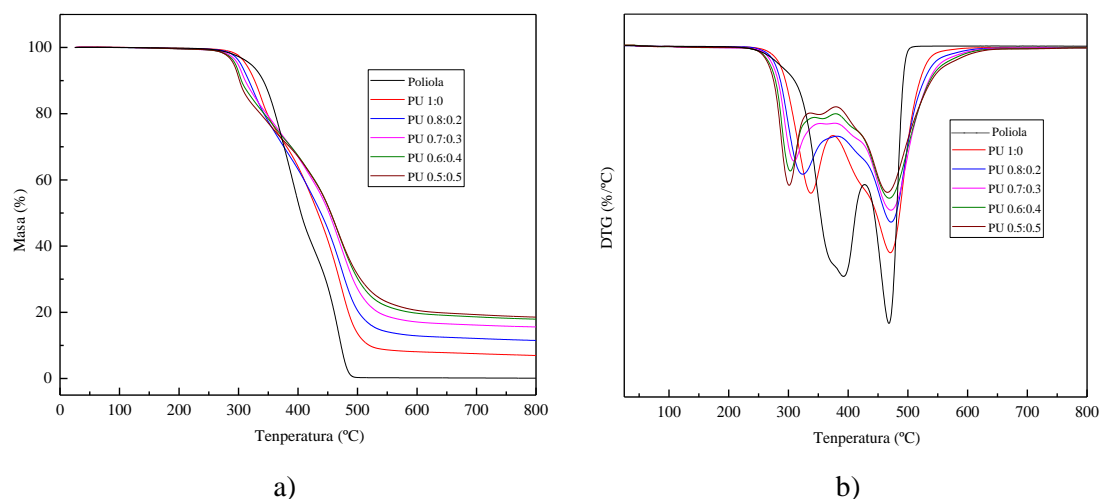


7.3. Irudia. PU termoegonkorren FTIR espektroa, BHET-m eta poliolarekin batera.

#### 7.3.4. TGA

Sintetizatutako PU termoegonkorren egonkortasun termikoa TGA bidez aztertu da. Masa eboluzioa eta dagozkien kurba deribatuak 7.4 Irudian adierazten dira, eta degradazio termikoko temperaturak 7.4 Taulan laburbiltzen dira.

Poliolaren degradazio termikoa 250-474 °C artean gertatzen da, masa galera bi etapatan ematen delarik, zehazki 393 eta 470 °C-tan. Literaturan landare jatorriko errizino-oliotik eratorritako poliolak masa galera bikoitza izan ohi dutela azaldu da [12]. BHET-m monomerorik ez duen PU 1:0aren degradazio termikoak, bi masa galera aurkezten ditu, lehena 300 eta 330 °C artean, uretano taldeen degradazioarekin zerikusia duena,  $T_{d1}$ , eta bigarrena 470 °C inguruan, poliolaren degradazioarekin zerikusia du,  $T_{d2}$  [13-15]. BHET-m duten PU termoeogonkorrei dagokienez BHET-m edukia handitu ahala, lehen degradazio-temperatura tenperatura baxuagotara desplazatzen dela ikusten da, eta hori BHETaren egonkortasun termiko txikiagoarekin erlazionatu daiteke, 5. Kapituluaz aztertu bezala, 180-280 °C bitarteko degradazio-temperatura erakusten du, monomeroaren, dimeroaren eta oligomeroaren ehunekoen arabera. Era berean, 7.4 Taulan laburbiltzen den bezala, BHET-m duten PU termoeogonkorrek, hondakin handiagoa erakusten dute BHET-m edukia handitzen den heinean. Hori BHET-m bezalako osagai aromatiko bat sartzearen ondorio izan daiteke, errekuntzan karbonodun hondakin bat sortzen duena [17].



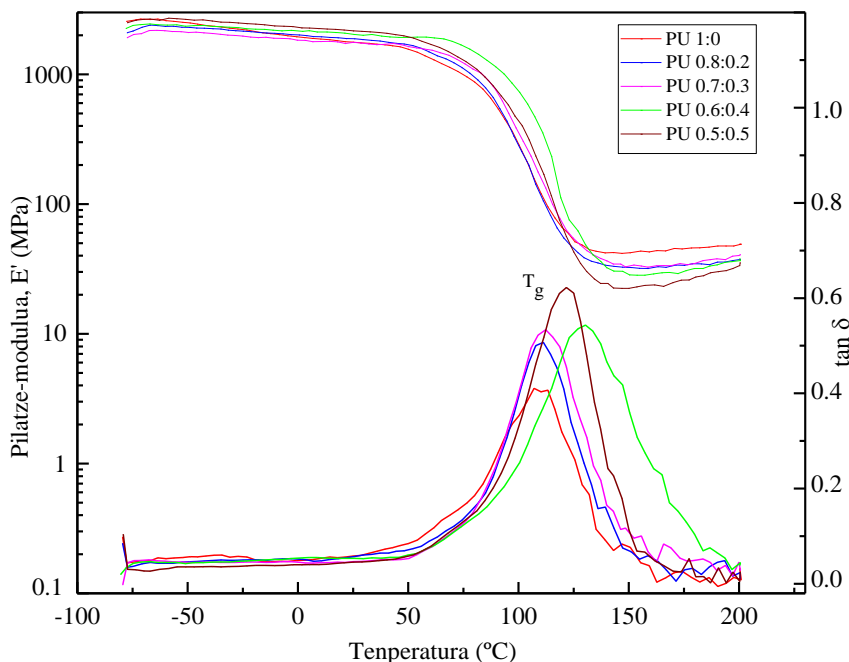
7.4. Irudia. PU termoeogonkorren TGA bidezko termogramak: **a)** masa eboluzioa eta **b)** DTG.

Laginak	$T_{d1}$ (°C)	$T_{d2}$ (°C)	Hondarra (%)
PU 1:0	333	470	9
PU 0,8:0,2	317	471	13
PU 0,7:0,3	305	472	18
PU 0,6:0,4	300	468	20
PU 0,5:0,5	298	465	21

7.4. Taula. Sintetizatutako PU termoeogonkorren TGA bidezko degradazio tenperaturak eta hondar ehunekoa.

7.3.5. DMA

Sintetizatutako PU termoeonkorren portaera dinamiko mekanikoa DMA bidez aztertu da entseian flexio gailua erabiliz. 7.5 Irudian temperaturarekiko pilatze-moduluaren ( $E'$ ) eta galera-faktorearen ( $\tan \delta$ ) eboluzio irudikatzen da.  $\tan \delta$ -k  $\alpha$  erlaxazioari dagokion piko bat erakusten du eta PU termoeonkorren  $T_g$ -arekin erlazionatzen da [18]. DMA bidez lortutako  $T_g$  balioak,  $E'$  balioak giro-temperaturan eta plateau kautxiarrean ( $T_\alpha + 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 7.5 Taulan laburbiltzen dira. Era berean, saretze-dentsitateak 2.4 Ekuazioaz kalkulatu dira, eta 7.5 Taulan laburbiltzen dira.



7.5. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren pilatze-modulua ( $E'$ ) eta galera-faktorea ( $\tan \delta$ ) temperaturarekiko.

Laginak	$T_g$ $^\circ\text{C}$ ( $\tan \delta$ max)	$E'$ (MPa) (25 $^\circ\text{C}$ )	$E'$ (MPa) ( $T_\alpha + 50$ )	$\nu$ ( $\text{mol} / \text{m}^3$ )
PU 1:0	107	1773	43	4036
PU 0,8:0,2	111	1882	32	2982
PU 0,7:0,3	112	1760	34	3085
PU 0,6:0,4	131	2041	32	2820
PU 0,5:0,5	122	2166	25	2272

7.5. Taula. PU ezberdinen  $T_g$ , pilatze-modulua 25  $^\circ\text{C}$ -tan eta plateau kautxiarrean, eta saretze-dentsitate.

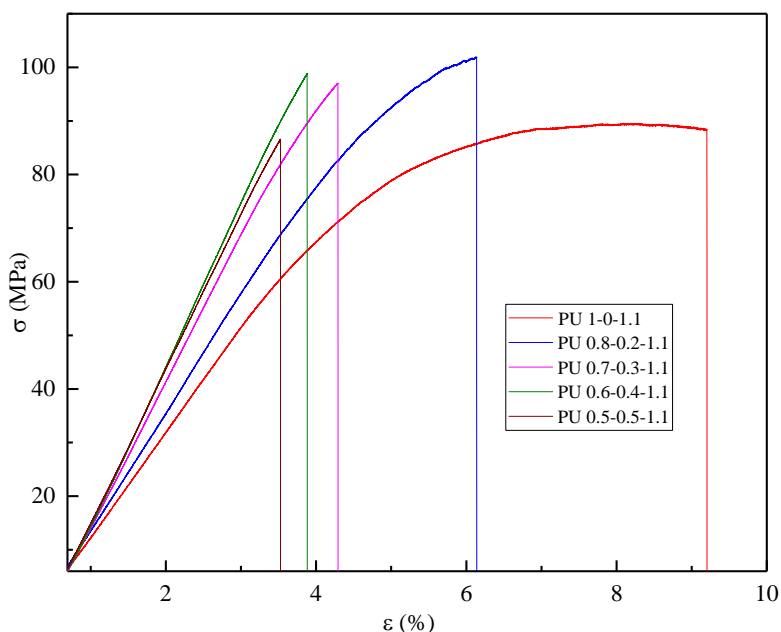
$T_g$  baino temperatura baxuagoetan, sistema guztiek antzeko pilatze-modulua erakusten dute, 25  $^\circ\text{C}$ -tan PU 1:0 sistemearentzako 1,8 GPa inguruko balioa neurtu da, aldiz BHET-m duten sistemearentzat 1,8-2,2 GPa arteko balioak. Hala ere,  $T_g$  temperatura baino handiagoetan, plateau



kautxiarrean, BHET-m edukia handitu ahala pilatze-moduluaren balio baxuagoak neurtu dira. Saretze-dentsitateari dagokionez, BHET-m gehikuntzarekin beherakada bat ikusten da, izan ere, 2 funtzionalitatea duen BHET-m lagina 2 baino funtzionalitate handiagoko poliologatik ordezkutzen da. Oro har, nahiz eta saretze-dentsitatea murriztu den BHET-m gero eta eduki handiagoarekin,  $T_g$  temperaturaren handitze bat ikusten da, PU 0,5:0,5 laginean izan ezik, zeinarentzat balio txikiagoak neurtu diren. Beraz, BHET-m edukia handitzean, kateen mugikortasun mugatzen dela ondorioztatzen da eta, horregatik, handitzen da  $T_g$ -a. Joera hau bat dator DSC bidez aurretik lortutako  $T_g$  balioekin. DSC eta DMA bidez lortutako  $T_g$  balioen diferentziari dagokionez, literaturan DSC bidez lorturiko  $T_g$  balio baxuagoak jakinarazi dira [19]. DMA entsegu mekaniko batean oinarritzen da eta DSCa baino askoz sentikorragoa da  $T_g$  temperaturan gertatzen diren aldaketekiko, horregatik  $T_g$  zehazteko  $\tan \delta$ -ren maximoa erabiltzea egokiagoa da [20,21].

### 7.3.6. Propietate mekanikoak

Sintetizatutako PU termoeonkorren propietate mekanikoak flexioa bidez neurtu dira. 7.6 Irudian, sintetizatutako PU bakoitzaren tentsio-deformazio kurba adierazgarriena irudikatu da. Lortutako flexio modulu elastikoa (E), flexio erresistentzia ( $\sigma$ ) eta flexio deformazioa ( $\epsilon$ ) 7.6 Taulan laburbiltzen dira.



### 7.6. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren tentsio-deformazio kurbak.

Argi ikusten da BHET-m gehituta flexio modulu elastikoa handitzen dela, eta deformazioa aldi berean txikitzen dela. BHET-m laginaren egitura aromatikoak zurruntasuna ematen dio sistemari [21], baina BHET-m bezalako monomero bifuntzional bat poliolaren ordez ( $f=4$ ) sartzeak saretze-

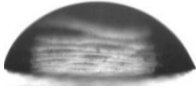
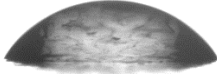
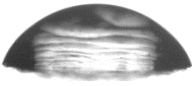
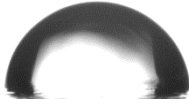
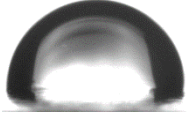
dentsitate txikiagoa suposatzen du, DMA bidez aztertu bezala. Horrek materialaren haustura goiztiarra eta erresistentzia txikiagoa ekartzen ditu, eta, beraz, flexio deformazio txikiagoa.

Laginak	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PU 1:0	1942 ± 25	89 ± 1	8,2 ± 0,2
PU 0,8:0,2	2323 ± 64	103 ± 2	5,9 ± 0,3
PU 0,7:0,3	2769 ± 28	94 ± 3	4,1 ± 0,2
PU 0,6:0,4	3103 ± 41	101 ± 3	3,5 ± 0,5
PU 0,5:0,5	2945 ± 18	88 ± 3	3,6 ± 0,2

7.6. Taula. Sintetizatutako PU termoegonkor laginen propietate mekanikoak.

### 7.3.7. WCA

Azkenik, sintetizatutako PU termoegonkorretan BHET-m sartzeak hidrofilitatean duen eragina ere aztertu da. Sintetizatutako PU termoegonkorretan, dipoloak eratzen dituzten uretano talde hidrofiloen dentsitatea ia konstantea da (7.1 Taula) [22,23], eta, beraz, efektu bakarra BHET-m handitetik etorriko litzateke. Testuinguru horretan, 7.7 Taulan ikusi daitekeenez, WCAREN balioak handitu egiten dira BHET edukia handitu ahala, eta hori BHETaren egitura aromatikoaren hidrofoboaren handitzearekin erlazionatua dago [24]. BHET eduki altuetan, ia 90° WCA balioak dituzten hidrofoboak lortu dira.

PU 1:0	PU 0,8:0,2	PU 0,7:0,3	PU 0,6:0,4	PU 0,5:0,5
Kontaktu-angelua (°)				
63 ± 3	60 ± 3	68 ± 5	84 ± 6	86 ± 4
				

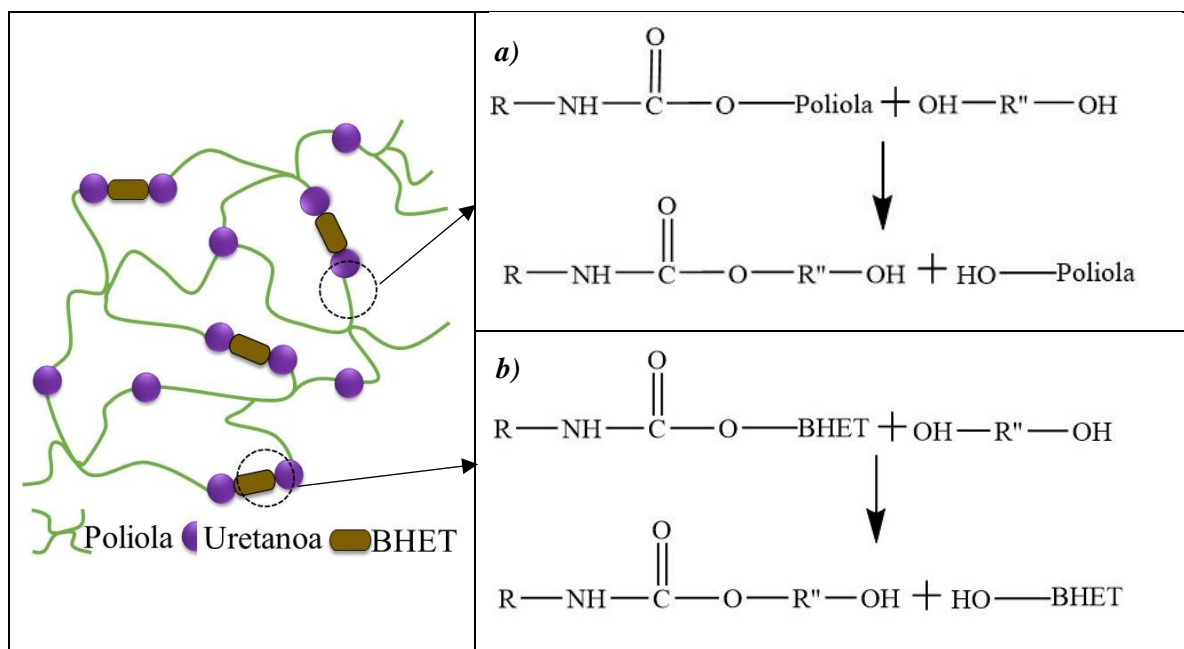
7.7. Taula. Sintetizatutako PU termoegonkorren WCA emaitzak.

### 7.4. Sintetizatutako PU termoegonkorren birziklatze kimikoa

TPUak mekanikoki eta kimikoki birzikla daitezke, baina PU termoegonkorrek ezin dira berriro prozesatu ezin direlako urtu, eta, beraz, aukera bakarra birziklatze kimikoa da [25,26]. 6. Kapituluaren esan bezala, glikolisia da PU hondakinekin gehien erabiltzen den birziklatze kimikoko prozesua. Sintetizatutako PU termoegonkorren glikolisiak poliolean oinarritutako hidroxilo osagaia eta BHETan oinarritutako hidroxilo osagaia eratzea ekar lezake, 7.7 Irudiko eskeman azaltzen den bezala.

Glikolisi erreakzioa errektore itxi batean burutu da, BHET-m duten PU termoeonkor guztietatik 30 g hartuz (PU 0,8:0,2tik PU 0,5:0,5era ehotutako laginak) eta EGarekin 4:1eko pisu-proporzioan (PU:EG) erreakzioa burutuz. Potasio azetatoa katalizatzaile gisa erabili da % 0,4ko proportzioan eta errektorea 180 °C-tan 2 orduz berotu da. Nabarmendu behar da glikolisi prozesuaren ondoren fase bakar bat antzeman dela. Fase hau, batez ere poliolean oinarritutako eta BHETan oinarritutako hidroxilo osagaien nahasketaz eta glikolisian erreakzionatu gabeko diolez osatua dago.

Erreakzioaren ondoren, fase bakarreko produktu glikolizatu bildu eta giro-tenperaturaraino hoztu da. Ondoren, azido fosforikoa 80 °C-tan gehitu da 5 eta 6,5 arteko pH-a lortu arte, produktu glikolizatu sintesi gehiagotan berrerabiltzean alboko erreakzioak gerta ez daitezken. 5,76ko pH-a lortu da, eta ondoren nahasketa produktu glikolizatu (PU-Gly) karakterizatu da.



7.7. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren glikolisian gerta daitezkeen erreakzioen eskema.

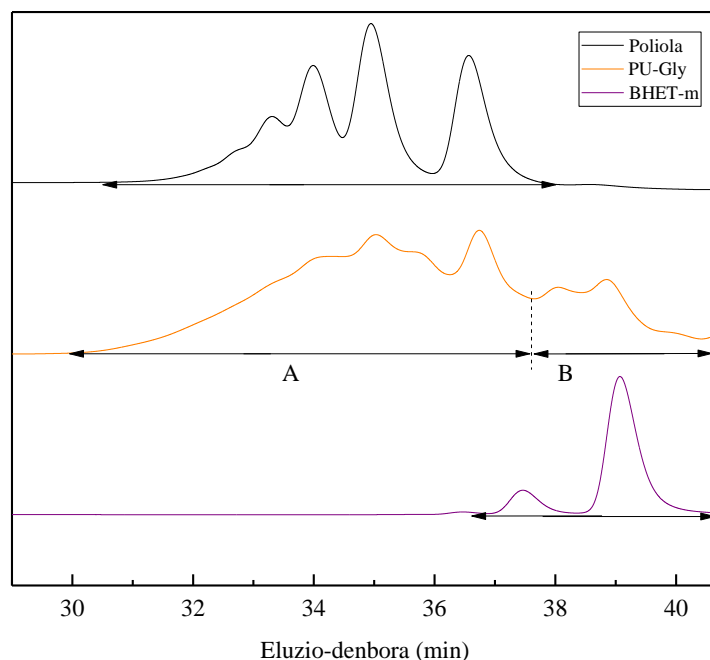
7.8 Irudian lortutako PU-Gly laginaren irudi digital bat erakusten da. Ikusi daitekeenez, lortutako produktua likido likatsu marroi ilun bat da.



*7.8. Irudia. Sintetizatutako PU termoegonkorren glikolisi erreakziotik lortutako PU-Gly.*

#### 7.4.1. GPC

Lehenik eta behin, masa molekularren distribuzioa GPC bidez aztertu da. 7.9 Irudian kromatogramak ikusi daitezke, PU-Gly laginarena eta PU termoegonkorren sintesian erabilitako polioliol komertzialarena eta baita BHET-m laginarena ere. Glikolisi produktuak 30 eta 41 minutu eluzio-denbora tartean zenbait piko erakusten ditu. Horrek tamaina distribuio zabala iradokitzen du, poliolean eta BHET-m monomeroan aberatsak diren frakzioak barne hartzen dituena. Horregatik, produktu glikolizatuaren bi tarte bereizi dira, A eta B.



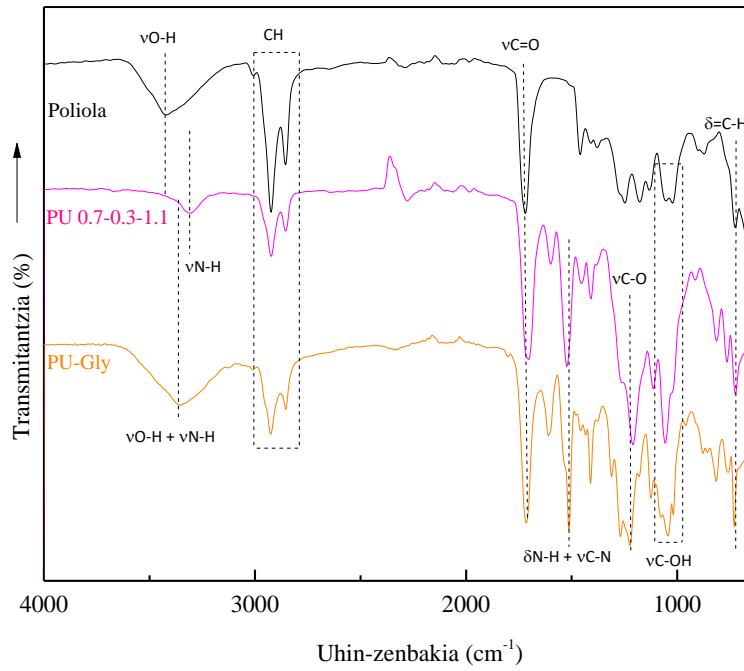
*7.9. Irudia. Polioliol glikolizatuaren, BHET-m monomeroaren eta makrodiol komertzialaren GPC kromatogramak.*

7.9 Irudian ikusi daitekeenez, B tartea BHET-m monomeroak, dimeroak edo beste alkohol batzuk dituen glikolisi frakzioari egotzi dakioke, 39 minutuko pikoa BHET-m laginarekin erlazionatuta baitago. Gainera, eluzio-denbora hauetan poliolean ez da pikorik agertzen. Bestalde, A tartea, 30,0 eta 37,6 minutu artean, poliolean aberatsa den hidroxilo osagaiei egotzi daitezke batez ere. Poliestireno-estandarren kalibrazio kurba erabiliz A eta B frakzioen masa molekularrak kalkulatu dira; poliolen frakzioaren masa molekularrak  $M_w=1475$  g/mol eta  $M_n=936$  g/mol dira, eta BHETan aberatsa den frakzioarena berriz,  $M_w=196$  g/mol eta  $M_n=167$  g/mol dira. Balio horiek 7.9. Irudian poliolarentzat ( $M_w=1379$  g/mol eta  $M_n=1054$  g/mol) eta BHET-m laginarentzat (37,5 min,  $M_n=393$  g/mol eta  $M_w=398$  g/mol, eta 39,1 minutu  $M_n=168$  g/mol eta  $M_w=174$  g/mol) neurtutakoen artean daude. Azpimarratu behar da BHET-m monomeroarentzat neurtutako balioak bat datozela aurretik jakinarazitakoekin [27,28]. Hala ere, garrantzitsua da aipatzea poliolen eta BHET-m monomeroaren hidroxilo frakzioen ekarpena 36,8 eta 37,9 minutu arteko tartean gainjarri daitezkeela. Beraz, poliolean eta BHETan aberatsak diren frakzioak, tarte bakoitzaren azpiko pikoaren azalera integratuz kalkulatu dira, % 72 eta % 28 emaitzak lortuz, hurrenez hurren. Lortutako BHET-m hidroxilo frakzioa PU termoeogonkor laginetan erabilitako bataz besteko BHET-m edukiaren ordenakoa izan da, 7.7 Irudian proposatutako eskema berretsiz.

#### 7.4.2. FTIR

PU-Gly laginaren talde funtzionalen bilakaera, sintetizatutako PU termoeogonkorrei dagokienez, FTIR bidez aztertu dira. 7.10 Irudiak sintetizatutako PU termoeogonkor baten espektroa erakusten du, sintesian erabilitako poliola eta produktua glikolizatuaren espektroekin batera. PU-Gly laginak  $3342\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian banda bat erakusten du. Banda hau, poliolean  $3429\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian ikusitako -OH tentsio-bibrazioaren eta PU termoeogonkorrean  $3317\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian ikusitako uretano taldearen N-H deformazio-bibrazioaren banden artean agertzen da. Beraz, produktu glikolizatuan ikusitako absortzio-bandak hidroxilo talde berriak sortzeaz gain, glikolisi ondoren lortutako nahasketan uretano taldeek oraindik jarraitzen dutela iradokitzen du [29].

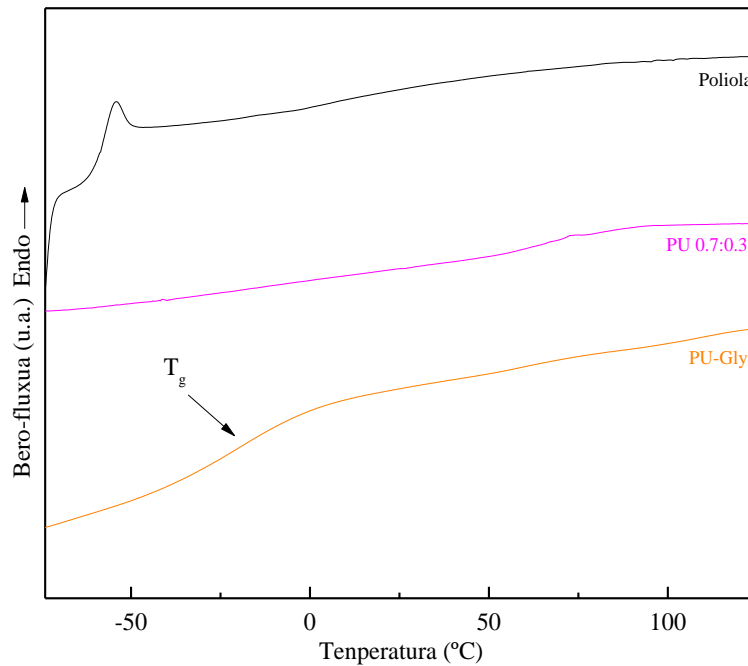
Glikolisi prozesuan -OH taldeen eraketa ere baieztatzen da. Izan ere,  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  inguruan, alkohol primarioen C-OH tentsio-bibrazioaren ezaugarri diren banda berriak ikusi daitezke [30]. Bestalde, PU termoeogonkorrean agertzen diren gainontzeko bandak ere ikusten dira, hala nola ester eta uretano karbonilo taldeen tentsio-bibrazioa,  $1720-1710\text{ cm}^{-1}$  inguruan, C-N tentsio-bibrazioa eta N-H deformazio-bibrazioa konbinatua  $1523\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian, C-O tentsio-bibrazioa  $1220\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian eta egitura aromatikoaren C-H banda  $725\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakian. Espektro guztiek  $2950-2850\text{ cm}^{-1}$  uhin-zenbakietan -CH- eta -CH<sub>2</sub>- taldeekin lotutako bandak dituzte [30].



7.10. Irudia. Produktu glikolizatuaren, PU termoegonkor baten eta sintesirako erabilitako poliol komertzialaren FTIR espektroak.

#### 7.4.3. DSC

Produktu glikolizatuaren propietate termikoak DSC bidez aztertu dira. PU-Gly, poliola eta sintetizatutako PU 0,7:0,3 laginen termogramak 7.11 Irudian agertzen dira.



7.11. Irudia. PU-Gly, poliol eta sintetizatutako PU termoegonkor baten DSC termogramak.

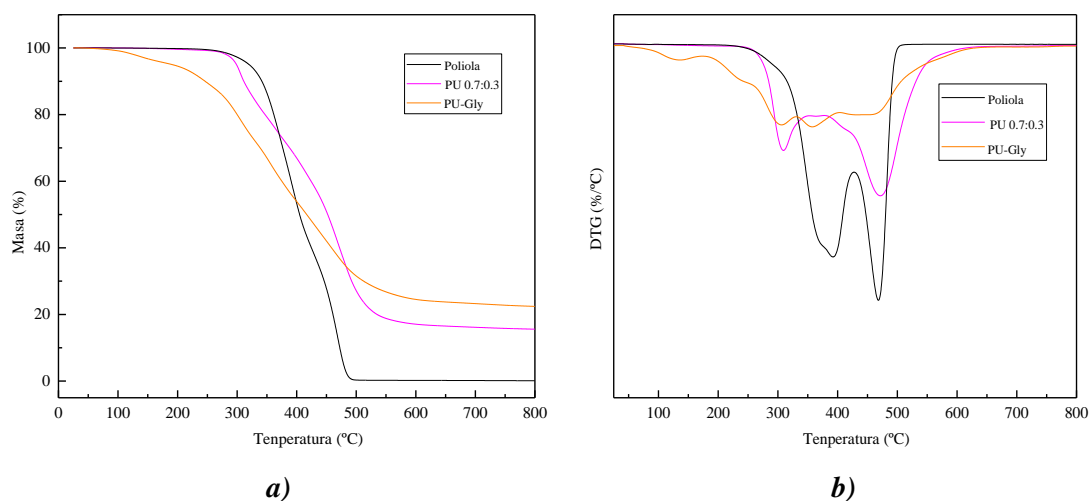
Ikusi daitekeenez, PU-Gly laginak jatorrizko poliolak baino  $T_g$  altuagoa erakusten du, baina sintetizatutako PU termoeonkorra baino txikiagoa (7.8 Taula). Hori, despolimerizazio-prozesuan egitura tridimentsionalaren ausazko hausturari egotzi dakioke, eta horrek kateak laburragoak eta masa molekular baxuagoa izatea eragiten du. Ondorioz, PU termoeonkorrekin alderatuta kateek mugikortasun handiagoa dute,  $T_g$  baxuagoa izanik. Hala ere,  $T_g$  balioa hasierako poliolarena baino handiagoa da, sarearen haustura ez delako erabatekoa, eta kateek mugikortasun murrizketa handiagoa dutelako poliolarekin alderatuta.

	Poliola	PU 0,7:0,3	PU-Gly
$T_g$ (°C)	-58	85	-19

7.8. Taula. PU-Gly, poliola eta PU 0,7:0,3 laginaren DSC emaitzak.

#### 7.4.4. TGA

PU termoeonkorren glikolisia lortutako PU-Gly lagina TGA bidez ere aztertu da. 7.12 Irudiak PU-Gly-ren masa eboluzioa eta dagokion kurba deribatua erakusten ditu, PU termoeonkor baten eta sintesian erabilitako poliolaren kurbekin batera.



7.12. Irudia. Produktu glikolizatuaren, poliolaren eta sintetizatutako PU termoeonkor baten **a)** masa eboluzioa eta **b)** DTG kurbak.

Produktu glikolizatuaren masa galera etapa ezberdinetan gertatzen da. Lehena 140-180 °C inguruan, % 4ko galerarekin, glikolisi prozesuan erabilitako EGarekin lotu daitekeena [31], ziurrenik PU-Gly fase bakarreko produktuan erreakzionatu gabeko EG geratzen jarraitzen duelako. Bigarren masa galera garrantzitsua 300 °C inguruan gertatzen da eta hau PU termoeonkorren laginean ere ikusten da. Galera hau uretano taldeen degradazioarekin erlazionatu daiteke [14,15], lehenago FTIR bidez ere ikusi den bezala. Gainera, temperatura baxuagotan sorbalda bat ere ikusten da, 250 °C inguruan, BHET-m frakzioan aberatsa den hidroxilo osagaien degradazioarekin erlazionatua egon daitekeena, 5. Kapituluuan TGA bidez

baieztatutakoaren arabera. Tenperatura altuagoetan bi masa galera hautematen dira, poliolean ere ikusten direnak, 350 eta 470 °C inguruan. Produktu glikolizatua osagai desberdinen nahasketa bat dela ondoriozta daiteke, eta horietako batzuk egonkortasun termiko desberdineko hainbat talde funtzionalek osatzen dituztela, hala nola, uretanoak, landare-olioetatik eratorritako kateak edota BHET-m monomeroak. Gainera, PU-Gly laginak hondar handi samarra duela ikusi daiteke, % 22 ingurukoa. Balio hori PU 0,7:0,3 laginarena baino handiagoa da. Kontuan hartu behar da, sintetizatutako PU termoegonkor lagin guztiak erabili direla glikolisia, baita BHET-m eduki handiagoa dutenak ere, hala nola PU 0,6:0,4 eta PU 0,5:0,5. Lagin horiek BHET-m eduki handiagoa dute PU 0,7:0,3rekin alderatuta, eta horrek karbonodun hondakin gehiago sor dezake errekontzian [17].

### **7.5. Ondorioak**

Kapitulu honetan, oinarri biologikoko eta birziklatutako PU termoegonkorrek sintetizatu dira, errizino-olio jatorriko poliola eta itsasoko PET hondakinetatik birziklatutako BHET-m monomeroaren bidez, ingurumena gehiago errespetatzen duten materialak sortuz, 8. Kapituluaren aurkeztuko den bezala. Bost PU termoegonkor ezberdin sintetizatu dira poliolen eta BHET-m laginen arteko erlazioa aldatuz, eta sakonean karakterizatu dira azken propietateetan duten eragina ulertzeko.

Emaitzek errendimendu handiko PUen sintesirako itsasoko BHET-m monomeroa alternatiba ona izan daitekeela erakutsi dute. DSC bidezko emaitzek  $T_g$ -a BHET-m edukia handitzen den heinean handitzen dela adierazi dute. DMA bidez baieztatu da saretze-dentsitatea txikitu egiten dela BHET-m bifuntzionala gehituta, baina, hala ere,  $T_g$ -a handitu egiten da BHET-m monomeroaren egitura aromatikoak katearen mugikortasuna mugatzen duelako. Gainera, flexio-saiakuntzako emaitzek BHET-m monomeroaren edukia handitzean flexio modulu elastikoa handitzen dela erakutsi dute, eta materiala, BHET-m monomeroaren egitura aromatikoaren ondorioz, zurrina bihurtzen dela frogatu dute.

Bestalde, sintetizatutako PU termoegonkorren birziklagarritasuna frogatzeko, glikolisia egin da, fase bakarreko likido likatsua lortuz. Lortutako PU-Gly lagina hainbat teknikaren bidez karakterizatu da. Hasierako lehengaien antzeko masa molekularreko frakzioak lortu dira glikolisi bidez despolimerizazioa posible dela frogatuz.

### **7.6. Erreferentziak**

- [1] E.M. Maafi, F. Malek, L. Tighzert, Synthesis and characterization of new polyurethane based on polycaprolactone, *J Appl Polym Sci.* 115 (2010) 3651–3658. <https://doi.org/10.1002/app.31448>.



- [2] X. Pan, D.C. Webster, New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings, *ChemSusChem*. 5 (2012) 419–429. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100415>.
- [3] A.P. Siroèiae, A. Fijaèko, Z. Hrnjak-Murgiae, Chemical recycling of postconsumer poly(ethylene-terephthalate) bottles-depolymerization study, *Chem Biochem Eng Q*. 27 (2013) 65–71.
- [4] T. Calvo-Correas, A. Santamaria-Echart, A. Saralegi, L. Martin, Á. Valea, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Thermally-responsive biopolyurethanes from a biobased diisocyanate, *Eur Polym J*. 70 (2015) 173–185. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.07.022>.
- [5] X. Da, C. Liu, Y. Long, X. Xie, Polyurethane foaming with CO<sub>2</sub> adducts from C<sub>8</sub> alkyl grafted polyethyleneimines: Optimization of the grafting rate and application of the blowing agents, *J Appl Polym Sci*. 137 (2020) 48752–48761. <https://doi.org/10.1002/app.48752>.
- [6] J.L. Ryszkowska, M. Auguścik, A. Sheikh, A.R. Boccaccini, Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass® for bone tissue engineering, *Compos Sci Technol*. 70 (2010) 1894–1908. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2010.05.011>.
- [7] T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P.J. Trzebiatowska, R. Sanzberro, J. Datta, M.Á. Corcuera, A. Eceiza, Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling, *Polym Degrad Stab*. 144 (2017) 411–419. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.09.001>.
- [8] J. Datta, E. Głowińska, Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes, *Ind Crops Prod*. 61 (2014) 84–91. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2014.06.050>.
- [9] Q. Tang, K. Gao, Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR, *Int J Polym Anal*. 22 (2017) 569–574. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1312754>.
- [10] M.A. Pérez-Limiñana, F. Arán-Aís, A.M. Torró-Palau, A.C. Orgilés-Barceló, J.M. Martín-Martínez, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, *Int J Adhes Adhes*. 25 (2005) 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.02.002>.
- [11] A. Bhattacharyya, D. Mukherjee, R. Mishra, P.P. Kundu, Preparation of polyurethane–alginate/chitosan core shell nanoparticles for the purpose of oral insulin delivery, *Eur Polym J*. 92 (2017) 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.015>.

- [12] S. Jayavani, S. Sunanda, T.O. Varghese, S.K. Nayak, Synthesis and characterizations of sustainable polyester polyols from non-edible vegetable oils: Thermal and structural evaluation, *J Clean Prod.* 162 (2017) 795–805. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.040>.
- [13] M. Zhang, H. Pan, L. Zhang, L. Hu, Y. Zhou, Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols, *Ind Crops Prod.* 59 (2014) 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.016>.
- [14] M.A. Corcuera, L. Rueda, A. Saralegui, Ma.D. Martín, B. Fernández-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources, *J Appl Polym Sci.* 122 (2011) 3677–3685. <https://doi.org/10.1002/app.34781>.
- [15] C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, M. del C. Garrigós, S. Bocchini, L. Averous, A. Jiménez, Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids, *Polym Degrad Stab.* 97 (2012) 1964–1969. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.03.002>.
- [16] L.B. Gonella, A.J. Zattera, M. Zeni, R.V.B. Oliveira, L.B. Canto, New reclaiming process of thermoset polyurethane foam and blending with polyamide-12 and thermoplastic polyurethane, *J Elastomers Plast.* 41 (2009) 303–322. <https://doi.org/10.1177/0095244309099413>.
- [17] P.S. Lee, S.M.G. Jung, Flame retardancy of polyurethane foams prepared from green polyols with flame retardants, *J Appl Polym Sci.* 139 (2022) 52010–52021. <https://doi.org/10.1002/app.52010>.
- [18] P.J. Achorn, R.C. Ferrillot, Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films *J Appl Polym Sci*, 54 (1994) 2033–2044. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541305>
- [19] J. Zhang, C. Zhang, S.A. Madbouly, In situ polymerization of bio-based thermosetting polyurethane/graphene oxide nanocomposites, *J Appl Polym Sci.* 132 (2015) 41751–41759. <https://doi.org/10.1002/app.41751>.
- [20] J.C. Domínguez, Rheology and curing process of thermosets, in: *Thermosets: Structure, Properties, and Applications: Second Edition*, Elsevier, 2018: pp. 115–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101021-1.00004-6>.

- [21] K.P. Menard, N.R. Menard, *Dynamic mechanical analysis*, CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429190308>.
- [22] B. Fernández-D'Arilas, A. Alonso-Varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes, *Polym Degrad Stab.* 122 (2015) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023>.
- [23] B. Fernández-D'Arilas, L. Rueda, K. de La Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI, *Polym Eng Sci.* 48 (2008) 519–529. <https://doi.org/10.1002/pen.20983>.
- [24] K. Sarkar, S. Rama, K. Meka, A. Bagchi, N.S. Krishna, S.G. Ramachandra, G. Madras, K. Chatterjee, Polyester derived from recycled poly(ethylene terephthalate) waste for regenerative medicine, *RSC Adv.* (2014) 58805–58815. <https://doi.org/10.1039/c4ra09560j>.
- [25] L. Gausas, S.K. Kristensen, H. Sun, A. Ahrens, B.S. Donslund, A.T. Lindhardt, T. Skrydstrup, Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: from model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials, *JACS Au.* 1 (2021) 517–524. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00050>.
- [26] T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P.J. Trzebiatowska, R. Sanzberro, J. Datta, M.Á. Corcuera, A. Eceiza, Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling, *Polym Degrad Stab.* 144 (2017) 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.001>.
- [27] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate, *Chem Eng J.* 168 (2011) 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.031>.
- [28] P. Fang, B. Liu, J. Xu, Q. Zhou, S. Zhang, J. Ma, X. lu, High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites, *Polym Degrad Stab.* 156 (2018) 22–31. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2018.07.004>.
- [29] T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P.J. Trzebiatowska, R. Sanzberro, J. Datta, M.Á. Corcuera, A. Eceiza, Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling, *Polym Degrad Stab.* 144 (2017) 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.001>.

- [30] M. Ștefănescu, M. Stoia, O. Ștefănescu, C. Davidescu, G. Vlase, P. Sfirloagă, Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study., *Rev Roum Chim.* 55 (2010) 17–23. <http://web.icf.ro/rrch/>.
- [31] A. Pasha, S. Khasim, O.A. Al-Hartomy, M. Lakshmi, K.G. Manjunatha, Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT-PSS organic thin films for LPG sensing, *RSC Adv.* 8 (2018) 18074–18083. <https://doi.org/10.1039/c8ra01061g>



# 8. Kapituluia

---

PROZESU EZBERDINEN ETA GARATUTAKO  
MATERIALEN BIZI-ZIKLOAREN AZTERKETA



## **8. PROZESU EZBERDINEN ETA GARATUTAKO MATERIALEN BIZI-ZIKLOAREN AZTERKETA**

### **8.1. Kapituluaren helburua**

Aurreko kapituluetan PETaren glikolisi erreakzioa optimizatu da, itsasoko PET hondakinetatik purutasun handiko BHET-m monomeroa lortuz. Gainera BHET-m birziklatu horrekin PU ezberdinen sintesia egin da. Kapitulu hau prozesu horien ingurumen-inpaktuen azterketan oinarritzen da. Horretarako, kapitulu honetan ingurumen-inpaktuen bizi-zikloaren azterketa (BZA) kuantitatiboa egin da.

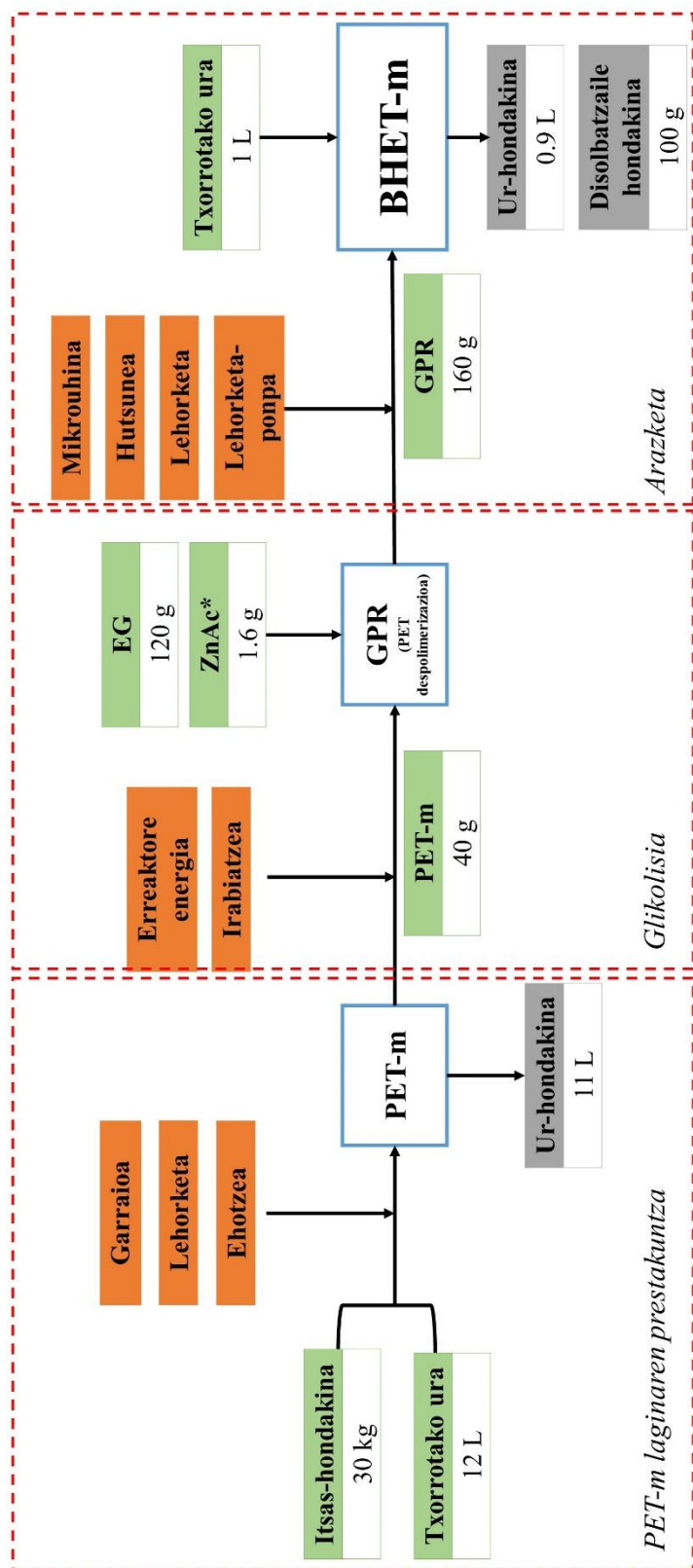
Helburu horrekin, BZAko hiru talde aztertu dira. Lehenik eta behin, PET hondakinen glikolisi erreakzioari dagokion BZA aurkezten da, 5. Kapituluaren definitua. Itsasoko PET hondakinen bilketatik hasi eta BHET-m monomeroaren azken arazketara arte, eta prozesurako behar diren pauso, material eta energia-kontsumo guztiak hartzen ditu kontuan. Bigarrenik, 6. Kapituluaren garatutako TPUen sintesi-prozesuaren BZA egin da, sintesian BHET-m birziklatua gehitzeak duen eragina aztertzeke asmoz. Era berean, BHET-ref-arekin sintetizatutako TPU-ref-aren BZA ere egin da. Azkenik, poliol petrokimiko batetik sintetizatutako TPU bati dagokion BZA aztertu da. Horrela, oinarri biologikoa duen poliolarekin eta BHET-m materialarekin sintetizatutako TPU-m-en ingurumen-inpaktuak aztertu dira, eta oinarri petrokimikoko TPUarekin alderatu dira.

### **8.2. Itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikoaren BZA**

PETaren birziklatze kimikoaren ingurumen-inpaktuak erraustearen eta zaborteziaren inpaktuak baino txikiagoak dira [1]. Hala ere, berotze globalean duen eraginari dagokionez, plastiko guztientzat emaitzarik onenak birziklatze termo-mekanikoak erakusten ditu, birziklatze kimikoarekin alderatuta [2]. Beraz, ingurumenaren ikuspegitik, birziklatze termo-mekanikoa lehenesten da, hondakinaren ezaugarri kimiko eta fisikoek ahalbidetzen badute. Aldiz, hondakinak birziklatze termo-mekanikorako egokiak ez direnean, birziklatze kimikoak monomeroen ekoizpenerako ingurumen-inpaktu positiboa eskaintzen du.

Itsasoko PET hondakinen birziklatze kimikoaren BZA itsasoko hondakinen bilketatik BHET-m monomeroaren azken arazketara arte egin da, laborategira garraiatzea, materialak garbitzea, prestatzea eta birziklatze erreakzioa barne hartuz. Azken BHET-m produktua lortzeko behar diren erreaktibo eta energia-kontsumo guztiak hartu dira kontuan. Prozesuaren sarrera eta irteera guztiak biltzen dituen PET birziklapen-eskema 8.1 Irudian aurkezten da.





8.1. Irudia. Itasoko PET hondakinen birziklapen-eskema BHET-m ekoizteko. Kolore-legenda: berdea lehengaien sarrerei dagokie; laranja, energia-sarrerei; grisa, hondakin-irteerei; eta urdina, etapa bakoitzaren ondoren lortutako irteerei. Izartxoak \* aurretik modelatutako aldagaiak adierazten ditu.

Garrantzitsua da azpimarratzea erabilitako itsasoko PET hondakin lehengaia, sarrera bezala sortu egin dela, hondakin bati buruzkoa baita, eta, beraz, ez dira kontuan hartzen haren aurreko ekoizpen-inpaktuak. Itsasoko PETa birziklatzeko, hiru etapa bereizi dira: lehena, PET-m hondakinak biltzea, garraiatzea eta prestatzea; bigarrena, PET-m laginaren glikolisia; eta azkena, BHET-m erreazio produktuaren (GPR) araztea. Kuantifikazioa egiteko, laborategian egindako eta 5. Kapituluan deskribatutako prozesuari dagozkion balioak erabili dira.

BZA eraikitzeo ekarpenak Ecoinvent v3.5 datu-basetik hartu dira. Hala ere, zink azetato katalizatzailea ez dago datu-base honetan eta bereizita modelatu da (2. Kapituluan). 8.1 Taulan itsasoko PET hondakina lortze-prozesurako unitate bakoitzaren sarrera eta irteera guztien inbentarioa agertzen da. Izartxo batez markatutako sarrerek (\*) 2. Kapituluan modelatuak izan direla adierazten dute. Azpimarratzekoa da *Oharrak* izeneko zutabeak SimaPro-n erabilitako sarrerari egiten diola erreferentzia, programan izendatu bezala.

<b>PET-m lortzea: bilketa, garraioa eta egokitzapena</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Itsasoko hondakina	30	Kg	
Garraioa, kamioia	939	Kgkm	Transport, lorry {RER}  transport all sizes EURO6 to generic market for   APOS, U
Garbiketarako ura	12	Kg	Tap water {RER}  market for   APOS, U
Lehorketa sistema (labea 24 h, 50 °C)	2,4	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Ehotze-energia (3h)	0,225	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>PET-m</b>	<b>30</b>	<b>Kg</b>	
Ur-hondakina	11	L	Wastewater, average {Europe without Switzerland}  market for wastewater, average   APOS, U

8.1. Taula. Itsasoko PET hondakinen bilketa eta prestatetaren inbentarioa. Irteera nagusiak letra lodiz identifikatuak.

Era berean, 8.2. Taulan PET-m hondakinen birziklatze kimikoaren eta BHET-m monomeroaren arazketa-prozesuaren inbentarioa laburbiltzen da, unitate bakoitzaren sarrera eta irteerekin.

PET-m hondakinen birziklatze kimikotik 34 g BHET-m lortzeko, prozesuaren lurraren berotze globala, 0,713 kg CO<sub>2</sub> eq inguru izan da. Inpaktu hori ingurumen-adierazle gisa hautatu da, eskuragarri dagoen daturik fidagarriena delako [3].

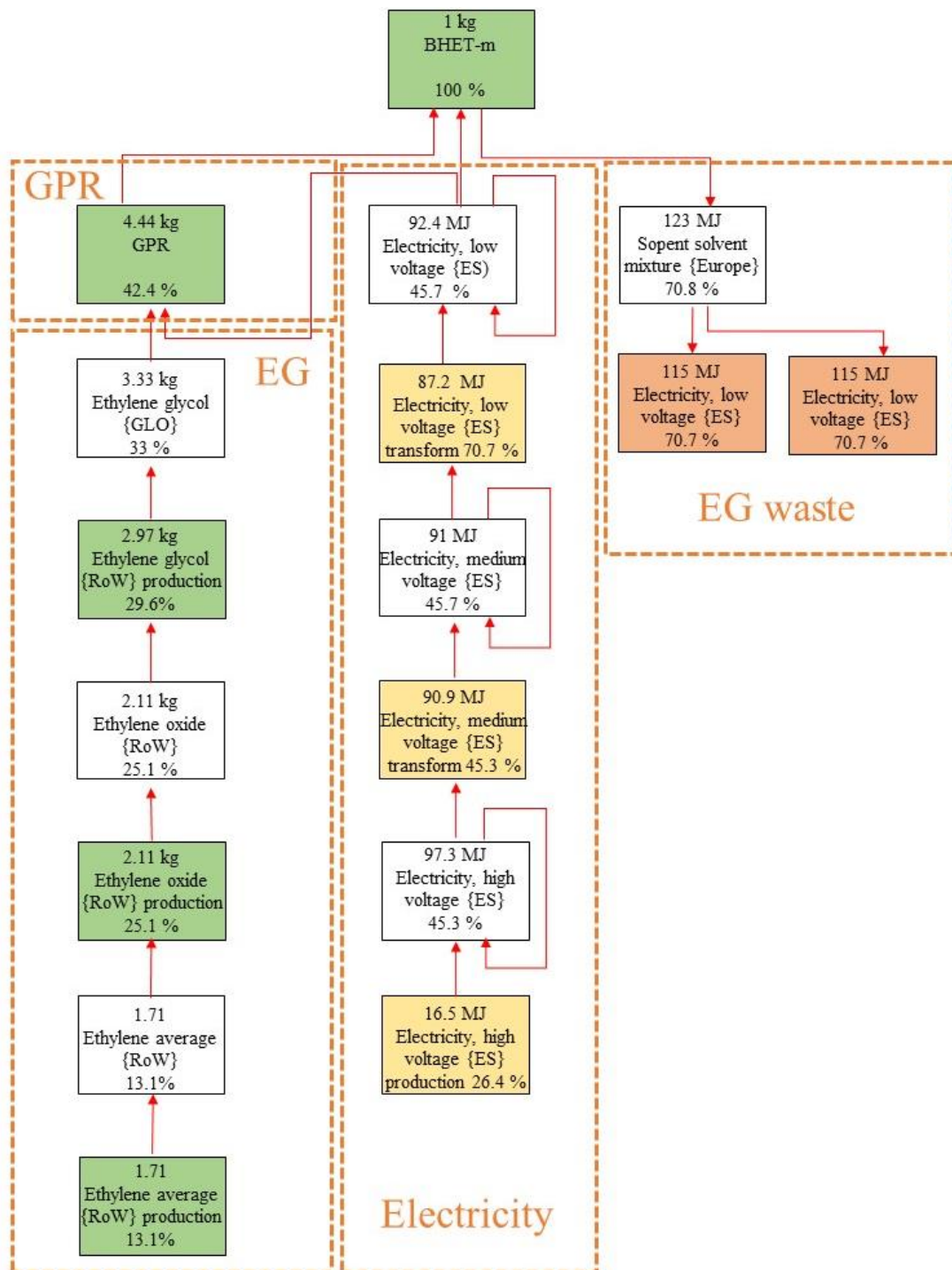
Hala ere, BZAn inpaktu gehiago aztertu dira. BHET-m monomeroen ekoizpenean izandako eragin eta ingurumen-inpaktu nagusiak (% 10etik gorako ekarpena dutenak) 8.2 Irudiko zuhaitz-diagraman aurkezten dira.

<b>Birziklatze kimikoa: GPR lortzea</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
PET-m	40	g	
Etilen glikola	120	g	Ethylene glycol {GLO}  market for   APOS, U
Zink azetatoa*	1,6	g	Modelatua* 2. Kapitulan
Erreaktore energia	0,173	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Irabiatzea (1000 rpm, 30 min)	0,00156	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>Glikolisi erreakzio produktua (GPR)</b>	<b>160</b>	<b>g</b>	
<b>Arazketa: BHET-m lortzea</b>			
<b>Sarrerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
Glikolisi erreakzio produktua (GPR)	160	g	
Ura	1	kg	Tap water {RER}  market for   APOS, U
Mikrouhina (ura berotzea 4 min)	0,00267	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Hutsunea (2h, 3 bar)	0,058	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Lehorketa sistema (24h, 50 °C)	0,648	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Lehorketa-ponpa	0,0001	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
<b>Irteerak</b>	<b>Kopurua</b>	<b>Unitatea</b>	<b>Oharrak</b>
<b>BHET-m</b>	<b>34</b>	<b>g</b>	
Ur-hondakina	900	cm <sup>3</sup>	Wastewater, average {Europe without Switzerland}  market for wastewater, average   APOS, U
Disolbatzaile hondakina	100	g	Spent solvent mixture {Europe without Switzerland}  market for spent solvent mixture <sup>34</sup>   APOS, U

8.2. Taula. BHET-m lortzeko PET-m hondakinaren birziklatze kimikoaren inbentarioa, hiru etapa desberdinak kontuan hartuta. Irteerak letra lodiz adierazten dira.

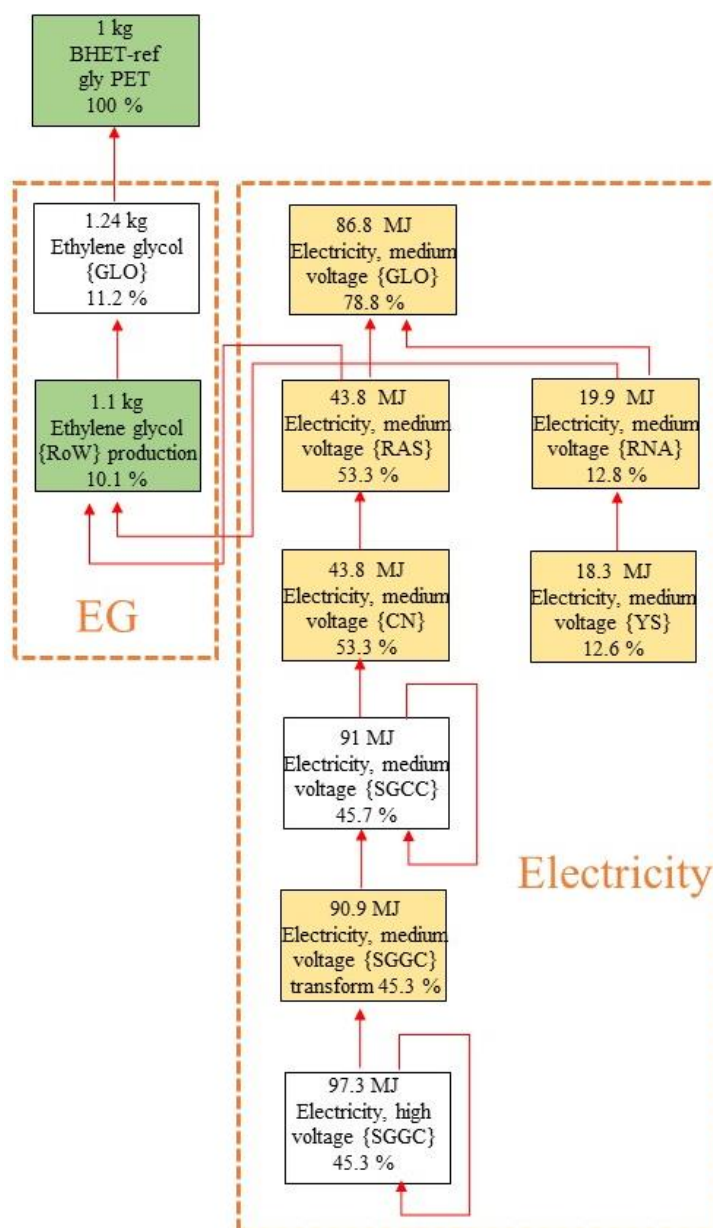
8.2 Irudian ikusi daitekeenez, ingurumen-inpaktu nagusia despolimerizazio-erreakzioaren energia-kontsumoa (elektrizitatea) da, eta, ondoren, erreakzioarako behar den EGaren ekoizpena. Energia-kontsumoa BZAen faktore nagusia da, eta, beraz, zehaztasun handiz kalkulatu behar da [4]. Hala ere, EGaren hondakinak tratatzeak ere eragin handia du, % 21 inguru. Ekarpen hori glikola errekuaratzeko eta berrerabiltzeko sistema bat diseinatuz murriztu daiteke. Eredubatzuk PETaren birziklatze kimikoan EGaren berreskurapen totala egiten dute [5], baina lan honetan EG

ez da berreskuratu. Energia-kontsumoa eta, beraz, EGaren inpaktua murriztu egin liteke prozesu hori eskala industrial optimizatu batera eramanez gero, lortutako kantitate handiagoen ondorioz. Horretarako, itsas-hondakina behar bezala kudeatu beharko litzateke, izan ere, kudeaketa da birziklatzeko lehen etapa.



8.2. Irudia. BHET-m monomeroaren ekoizpenean inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama (% 10etik gora).

PET-m hondakinen despolimerizazio-erreakzioaren bidez ekoiztutako BHET-m lagina PETaren glikolisi erreakziotik lortutako BHET komertzialaren (BHET-ref) ekoizpenarekin alderatu da [4,5]. BHET-ref ekoizpena 2. Kapituluuan modelatu da, eta inpaktuak 8.3 Irudian agertzen dira.



8.3. Irudia. BHET-ref monomeroaren inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama.

Ikusi daitekeenez, ekarpen nagusia elektrizitatea da, eta ondoren etilen glikolaren ekoizpena, % 11ko ekarpenarekin.

8.3 Taulan BHET-m eta BHET-ref 1 kg ekoizteko ingurumen-inpaktu desberdinak alderatzen dira. ReCiPe 2016 Midpoint (H) metodologia erabiliz 10 inpaktu normalizatu aztertu dira. Inpaktuak garrantziaren arabera zerrendatzen dira taulan. Lurraren berotze globalaren eragina

handiagoa da BHET-ref laginetan, bai glikolisiak behar duen energia-kontsumo handiagatik, bai EG kontsumoagatik [6].

Inpaktuak	Inpaktu kate- g. zenb.	BHET-m	BHET-ref	Unitatea
Lurraren berotze globala	1	19,8	21,6	kg CO <sub>2</sub> eq
Ozonoaren agortzea	2	6,49·10 <sup>-6</sup>	7,87·10 <sup>-6</sup>	kg CFC11 eq
Erradiazio ionizatzailea	3	0,41	0,20	kBq Co-60 eq
Ozono formazioa	4	8,9·10 <sup>-2</sup>	8,5·10 <sup>-2</sup>	kg NO <sub>x</sub> eq
Lurraren azidotzea	5	7,3·10 <sup>-2</sup>	6,4·10 <sup>-2</sup>	kg SO <sub>2</sub> eq
Lurraren ekotoxikotasuna	6	10,6	11,0	kg 1,4-DCB
Ur gezaren ekotoxikotasuna	7	5,9·10 <sup>-3</sup>	7,3·10 <sup>-3</sup>	kg 1,4-DCB
Lurraren erabilera	8	0,9	0,5	m <sup>2</sup> crop eq
Giza toxikotasuna	9	3,1	3,2	kg 1,4-DCB
Ur-kontsumoa	10	5,4·10 <sup>-3</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	m <sup>3</sup>

8.3. Taula. 1kg BHET-m eta BHET-ref ekoizteko BZAREN ingurumen-inpaktuen emaitzak.

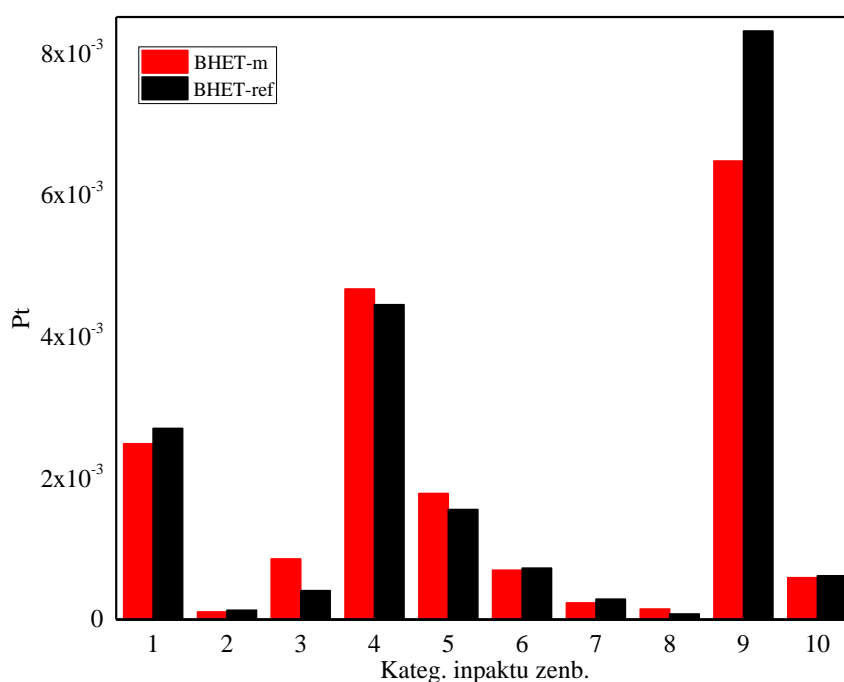
8.4 Irudiak normalizatu ondoren aztertutako 10 inpaktuak adierazten ditu. Bizi-zikloaren azterketaren ISO 14044 arauaren arabera, normalizazioak aztertutako produktuaren kategoria-adierazleen emaitzak erreferentziako sistema batekin erlazionatzen ditu [7,8]. Kasu honetan, SimaPro software erabiliz ReCiPe 2016 Midpoint (H) metodoarekiko normalizatu da.

Inpaktu-ekarpenik handiena gizakien toxikotasuna izan dela ikusi daiteke, BHET-ref prozesurako altuagoa izanik, ziurrenik fabrikazio prozesuan ingurumenera askatutako produktu kimikoen ondorioz [9]. Gainera, giza toxikotasunean inpaktu handiena duen plastikoa PETaren ekoizpena dela aztertu da [10]. Beraz, giza toxikotasuna BHET-ref ekoizpenari egotzi dakioke, PET sarrerako lehengai bezala erabiltzen baita.

Era berean, BHET-ref materialaren inpaktuak handiagoak dira lurraren berotze globala, ozono estratosferikoaren agortzea, lurraren ekotoxikotasuna, ur gezaren ekotoxikotasuna eta ur-kontsumoa kategoriak aztertzen direnean. Hala ere, BHET-m laginaren kasuan erradiazio ionizatzaileen, ozonoaren eraketaren, lurraren azidotzearen eta lurraren erabileraren inpaktuak altuagoak izan dira. Aztertutako 10 inpaktu-kategorietatik 6tan, BHET-m laginak BHET-ref laginak baino emaitza hobek aurkeztu ditu, giza toxikotasun eta berotze global txikiagoarekin. Gainera, BHET-m prozesua optimizatu daiteke EG berreskuratuz, BHET komertzialaren ekoizpenean bezala.

Lan honetan BHET-m produkzioarako glikolisiaren emaitzak literaturan jakinarazitakoekin alderatuz gero, energia-kontsumoari lotutako inpaktu handiagoa duela ondoriozta daiteke.

Zehazki, Shen et al-en ikerketan Far Eastern New Century (FENC) enpresak eskala txikiko ekoizpen batean jasotako datuetan oinarrituta, glikolisi bidez 1 kg BHET ekoizteak  $2,6 \text{ kg CO}_2 \text{ eq}$  eragina duela adierazi dute [5]. Lan honen ereduari, aldiz, inpaktua  $19,8 \text{ kg CO}_2 \text{ eq}$  izan da. 8.2 Irudian ikusi daitekeenez, behar den energia  $92,4 \text{ MJ/kg}$ -koa da, Shen et al-ek jakinarazitako  $39 \text{ MJ/kg}$ -aren aldean. Alde hori laborategiko ekipoen energia-kontsumo handiagoarekin erlazionatua egon daiteke, FENCtik lortutako datuekin alderatuta. Bestalde, EGaren berreskurapen osoa kontuan hartuko balitz, literaturan adierazten den bezala [5], lan honetan jarraitutako eredurako, lurraren berotze globalaren inpaktua  $3,6 \text{ kg CO}_2 \text{ eq}$  izango litzateke, literaturan jakinarazitakoaren antzekoa.



8.4. Irudia. BHET-m eta BHET-ref produkzioaren inpaktuen grafiko normalizatua.

### 8.3. Sintetizatutako TPUn BZA

Behin PET-m hondakinen birziklatze kimikotik BHET-m produzituta, TPUnak sintetizatu dira, BHET-m kate-luzatzaile gisa erabiliz (6. Kapituluua). Prozesu osoaren BZA garatu da, TPUn laginen azken produkziara arte.

6. Kapitulan deskribatutakoaren arabera, TPUn bost konposizio ezberdin sintetizatu dira, makrodiol:isozianato:BHET-m erlazioa aldatuz. BHET-m kantitate ezberdinak erabiltzearen eragina aztertzeko 8.4 Taulan agertzen diren TPU laginen BZA burutu da. TPU laginak TPUn 1:x:y bezala izendatu dira, x eta y isozianato (HDI) eta BHET-m erlazio molarra izanik, hurrenez hurren.

Laginak	Erlazio molarra Makrodiol:HDI:BHET	BHET-m (%)
TPU-m 1:2:1	1:2:1	10
TPU-m 1:3:2	1:3:2	17
TPU-m 1:4:3	1:4:3	22
TPU-m 1:5:4	1:5:4	26
TPU-m 1:6:5	1:6:5	30

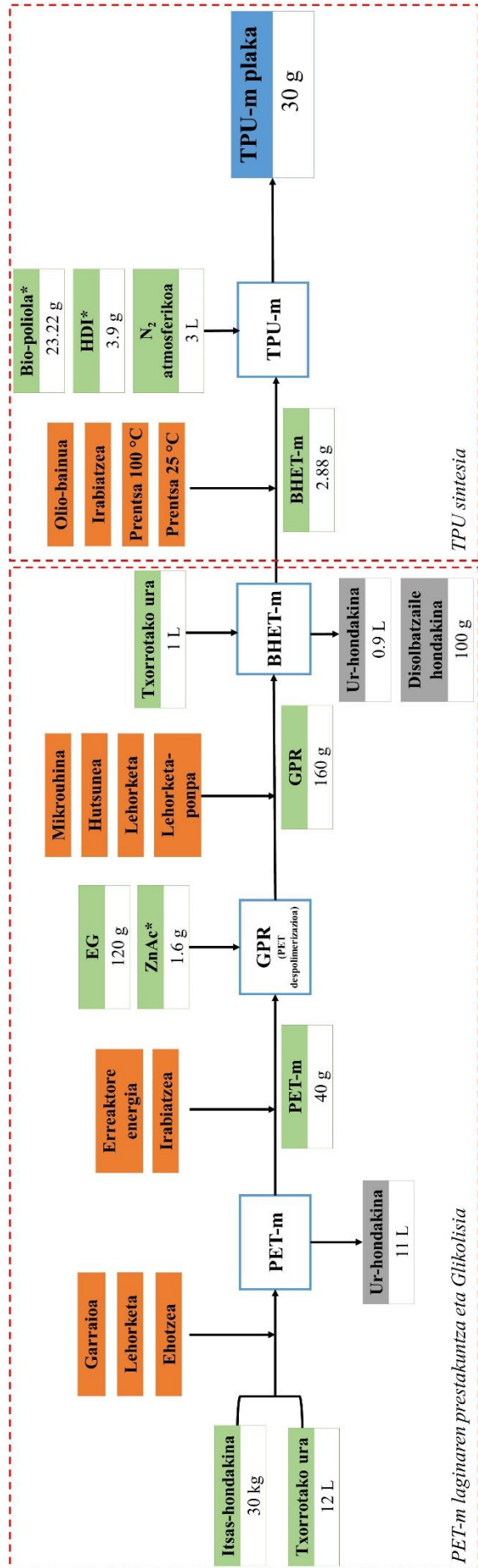
8.4. Taula. BZAn aztertutako TPUak.

BHET-m duten TPUen sintesiaren prozesu orokorra 8.5 Irudian laburbiltzen da. Bi etapa ezberdin definitu dira: lehena, itsasoko PET hondakinetatik abiatuz BHET-m lortzea, bigarrena, errizino-olio iturriko makrodiola eta kate-luzatzaile gisa BHET-m erabiltzen duten PU biooinarrituen sintesia.

PET-m birziklapenean eta BHET-m produkzioan bezala, BZAren ekarpenak Ecoinvent v3.5 datu-basetik hartu dira. Hala ere, datu-basean ez dauden sarrerak bereizita modelatu dira, hala nola makrodiol eta HDI (2. Kapitulua). Sintesarako erabilitako makrodiola, Priplast 3192, errizino-olio iturriko oinarri biologikoa duen poliola izan da, % 38ko karbono berriaztagarria edukia duena 3,5 kg-ko CO<sub>2</sub> aztarna ekologikoa duena. Fridrihsone et al.-en lana hartu da polioliol biooinarritu hori modelatzeko erreferentzia gisa, non bio-polioliolak modelatzen diren [11]. Horregatik, BZA honetan, makrodiol izenaren ordez bio-polioliol izena jarri da, ez bailitzateke zehatza izango makrodiol deitzea, ez baitator bat Priplast 3192 makrodiolaren informazioarekin.

Aurretik lortutako BHET-m laginetik abiatuta TPU-m 1:2:1 sintesi-prozesuaren inbentarioa 8.5 Taulan zehazten da. Asterizko\* batez markatutako ekarpenen modelizatuak 2. Kapituluan ageri dira.





8.5. Irudia. TPU-m 1:2:TPUen sintesi prozesu osoaren eskema. Izartxoak (\*) aurretik modelatutako aldagaiak adierazten ditu.

PU sintesia			
Sarrerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
BHET-m*	2,88	g	Modelatua* 8.2 atalean
Bio-poliol *	23,22	g	Modelatua* 2. Kapituluari
HDI*	3,90	g	Modelatua* 2. Kapituluari
Nitrogeno atmosferikoa	3	L	Nitrogen, liquid {RER}  market for   APOS, U
Olio-bainuarentzat energia 110 °C 3h	0,100	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Erreaktorea irabiatzea 300 rpm 2h	0,005	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Prentsa 100 °C, 50 bar, 10 h	0,625	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Prentsa 25 °C, 50 bar, 3 h	0,200	kWh	Electricity, low voltage {ES}  market for   APOS, U
Irteerak	Kopurua	Unitatea	Oharrak
<b>PU-m</b>	<b>30</b>	<b>g</b>	

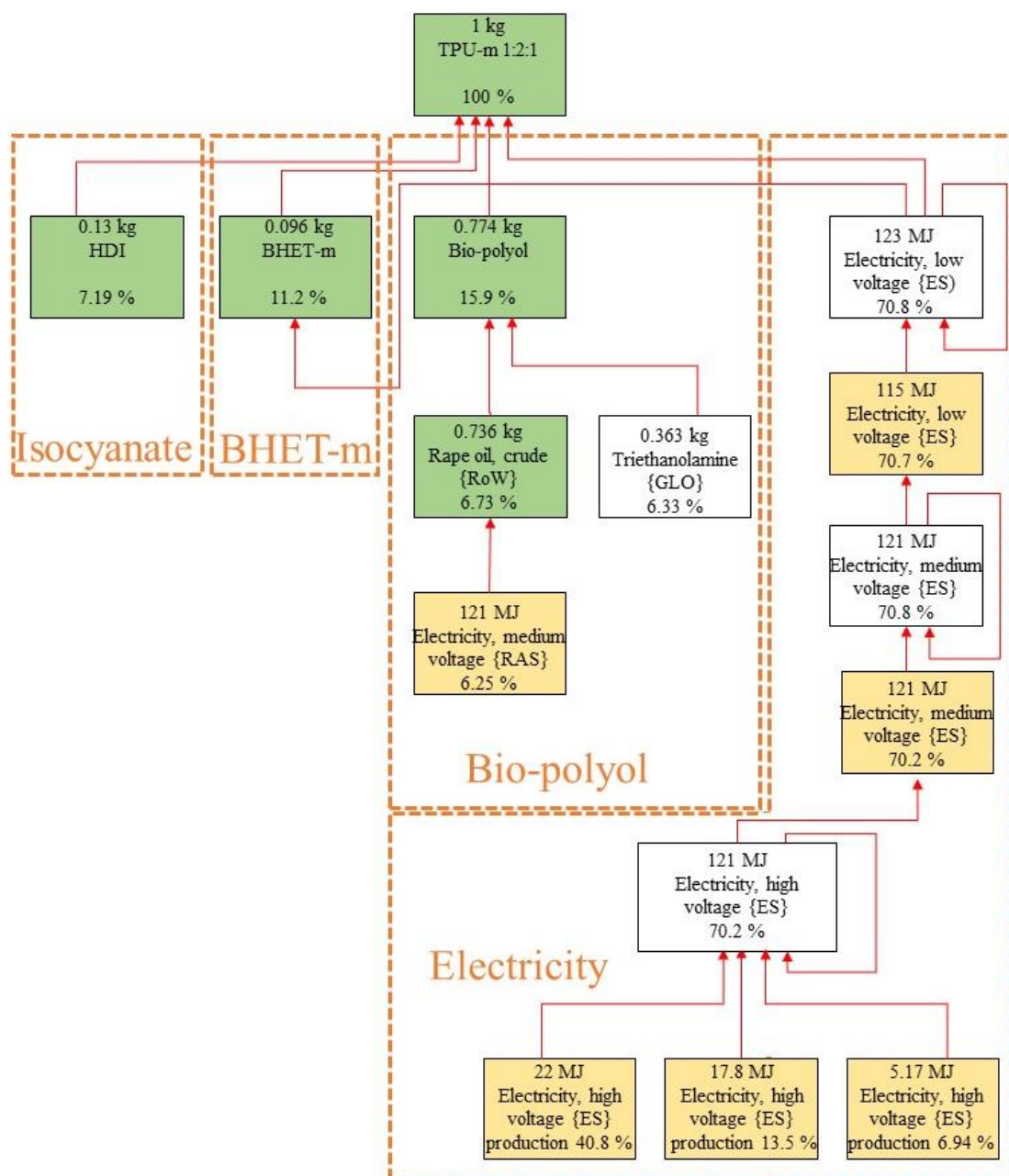
8.5. Taula. TPU- m 1:2:1 lagina sintetizatzeko inbentarioa.

TPU-m 1:3:2, TPU- m 1:4:3, TPU- m 1:5:4 eta TPU- m 1:6:5 laginen sintesiei dagokienez, BHET-m, bio-poliol eta HDI kantitateak dira aldatzen diren parametro bakarrak. 8.6 Taulak erreakzio bakoitzerako erabiliko kantitatea erakusten du, eta baita laborategiko eskalan TPU bakoitzaren 30 g ekoizteko lurraren berotze globalaren inpaktua ere (GWP).

Laginak	Bio-poliol (g)	HDI (g)	BHET-m (g)	GWP (kg CO <sub>2</sub> eq)
TPU-m 1:2:1	23,22	3,9	2,88	0,511
TPU-m 1:3:2	20,00	5,04	4,96	0,552
TPU-m 1:4:3	17,56	5,9	6,53	0,583
TPU-m 1:5:4	15,66	6,58	7,77	0,607
TPU-m 1:6:5	14,12	7,12	8,76	0,626

8.6. Taula. Bio-poliola, HDI eta BHET-m kopurua TPU sintesi erreakzio bakoitzerako, GWP inpaktuarekin batera.

8.6 Irudian ageri den zuhaitz-diagramak TPU-m 1:2:1 laginaren ekarpen nagusiak laburbiltzen ditu. Ikusi daitekeenez, ekarpenik handiena energia-kontsumoari dagokio, eta, ondoren, bio-poliolaren produkzioari. 8.7 Taulak TPU bakoitzaren ingurumen-inpaktuei egindako ekarpenak laburbiltzen ditu.



8.6. Irudia. TPU-m 1:2:1 laginaren sintesirako inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama.

Laginak	Energia (%)	Bio-poliol (%)	BHET-m (%)	HDI (%)
TPU-m 1:2:1	70,8	15,9	11,2	7,2
TPU-m 1:3:2	69,0	12,6	17,8	8,6
TPU-m 1:4:3	67,8	10,5	22,2	9,5
TPU-m 1:5:4	66,9	9,0	25,4	10,2
TPU-m 1:6:5	66,3	7,9	27,7	10,7

8.7. Taula. TPU-m lagin ezberdinen sintesian ingurumen-inpaktu nagusiak.

Ikusi daitekeenez, energia-ekarpena izan da inpaktu handiena kasu guztietan. Emaitza horrek zerikusia izan dezake BZA laborategiko eskalan egin izanarekin, bertan gehiegizko energia kontsumo bat ematen baita, inpaktuei egiten dien ekarpena handiagoa izanik [4]. Hala ere, ikusi daiteke BHET-m laginaren edukia handitu ahala, bigarren ekarpenik handiena BHET-m laginari dagokiola, BHET-m materialaren produkzioaren inpaktu handiagoaren ondorioz. Nabarmendu behar da BHET-m laginarekin egindako BZAk inpaktu guztiak barne hartzen dituela. Aldiz, isozianato eta bio-poliolaren kasuan, modelizatu egin dira, hainbat faktore arbuizatu, eta horrek ingurumen-inpaktu txikiagoak ekar ditzake.

Sintetizatutako bost TPUn 1 kg ekoizteko emaitzak, 8.8 Taulan laburbiltzen dira. Hamar inpaktu-kategoria aztertu dira.

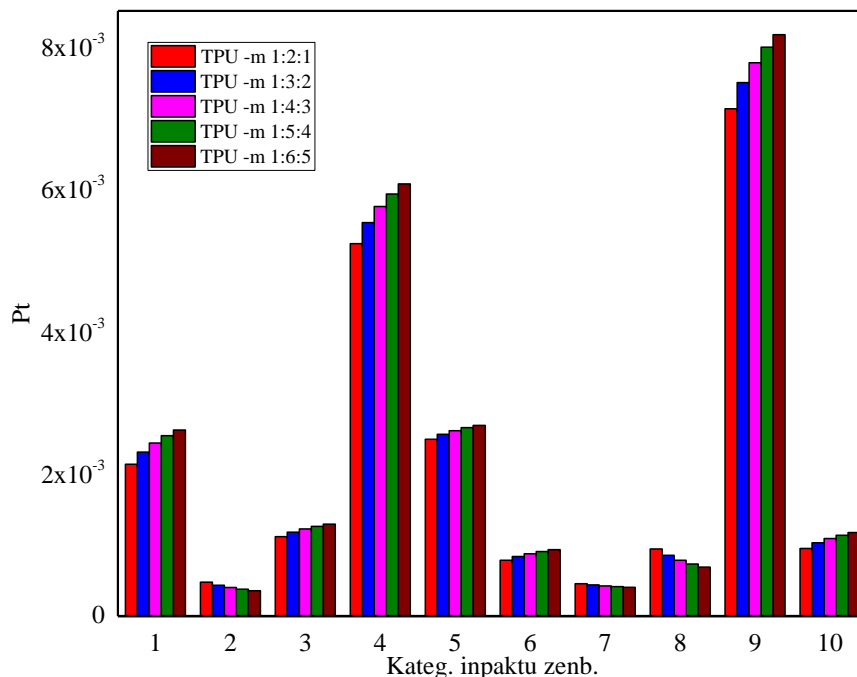
Inpaktu kateg. zenb.	TPU-m 1:2:1	TPU-m 1:3:2	TPU-m 1:4:3	TPU-m 1:5:4	TPU-m 1:6:5	Unitatea
1	17,04	18,39	19,42	20,23	20,87	kg CO <sub>2</sub> eq
2	2,85·10 <sup>-5</sup>	2,59·10 <sup>-5</sup>	2,40·10 <sup>-5</sup>	2,26·10 <sup>-5</sup>	2,14·10 <sup>-5</sup>	kg CFC11 eq
3	0,54	0,57	0,59	0,61	0,62	kBq Co-60 eq
4	9,97·10 <sup>-2</sup>	1,05·10 <sup>-1</sup>	1,10·10 <sup>-1</sup>	1,13·10 <sup>-1</sup>	1,16·10 <sup>-1</sup>	kg NO <sub>x</sub> eq
5	1,02·10 <sup>-1</sup>	1,05·10 <sup>-1</sup>	1,07·10 <sup>-1</sup>	1,08·10 <sup>-1</sup>	1,10·10 <sup>-1</sup>	kg SO <sub>2</sub> eq
6	11,91	12,71	13,31	13,79	14,16	kg 1,4-DCB
7	1,14·10 <sup>-2</sup>	1,10·10 <sup>-2</sup>	1,07·10 <sup>-2</sup>	1,04·10 <sup>-2</sup>	1,02·10 <sup>-2</sup>	kg 1,4-DCB
8	5,82	5,26	4,84	4,52	4,25	m <sup>2</sup> crop eq
9	7,81	7,44	7,16	6,94	6,76	kg 1,4-DCB
10	0,25	0,27	0,29	0,30	0,31	m <sup>3</sup>

8.8. Taula. Sintetizatutako TPU laginen BZAaren inpaktu-kategorien emaitzak.

Inpaktuen analisisian ikusi daitekeenez, ekarpen nagusia BHET-m produktiotik dator. BHET-m kopurua handitu ahala, lurraren berotze globalaren, erradiazio ionizatzaileen, ozono formazioaren, lurraren azidotzearen, lurraren ekotoxikotasunaren, giza toxikotasunaren eta ur-kontsumoaren inpaktuak handiagoak dira, 8.7 Irudian ikusi daitekeen bezala.

Horregatik, HSaren edukia handitzeak murriztu egiten du SSaren edukia (bio-poliola), BHET-m laginak baino ingurumen-inpaktu txikiagoa duen ekarpena. Hala ere, ozono estratosferikoaren agortzeak, ur gezaren ekotoxikotasunak eta lurraren erabilerak txikitu egiten da BHET-m eduki handiagoko laginetan. Inpaktu hauek bio-poliolaren ekoizpenarekin lotuta daude, bio-poliolaren sintesirako behar den landare olioaren laborantzarekin erlazionatuak barne [11,12]. Beraz, bio-polioaren edukia handitu ahala, lurraren erabilerarekin, ozonoaren agortzearekin eta ur gezako ekotoxikotasunarekin lotutako inpaktuak gora egiten dute. Kontuan hartu behar da, TPUn

sintesia aztarna ekologiko nahiko baxua duen bio-poliol bat hartuz egin dela, eta, beraz, sarrera horrek ez du inpaktu handirik.



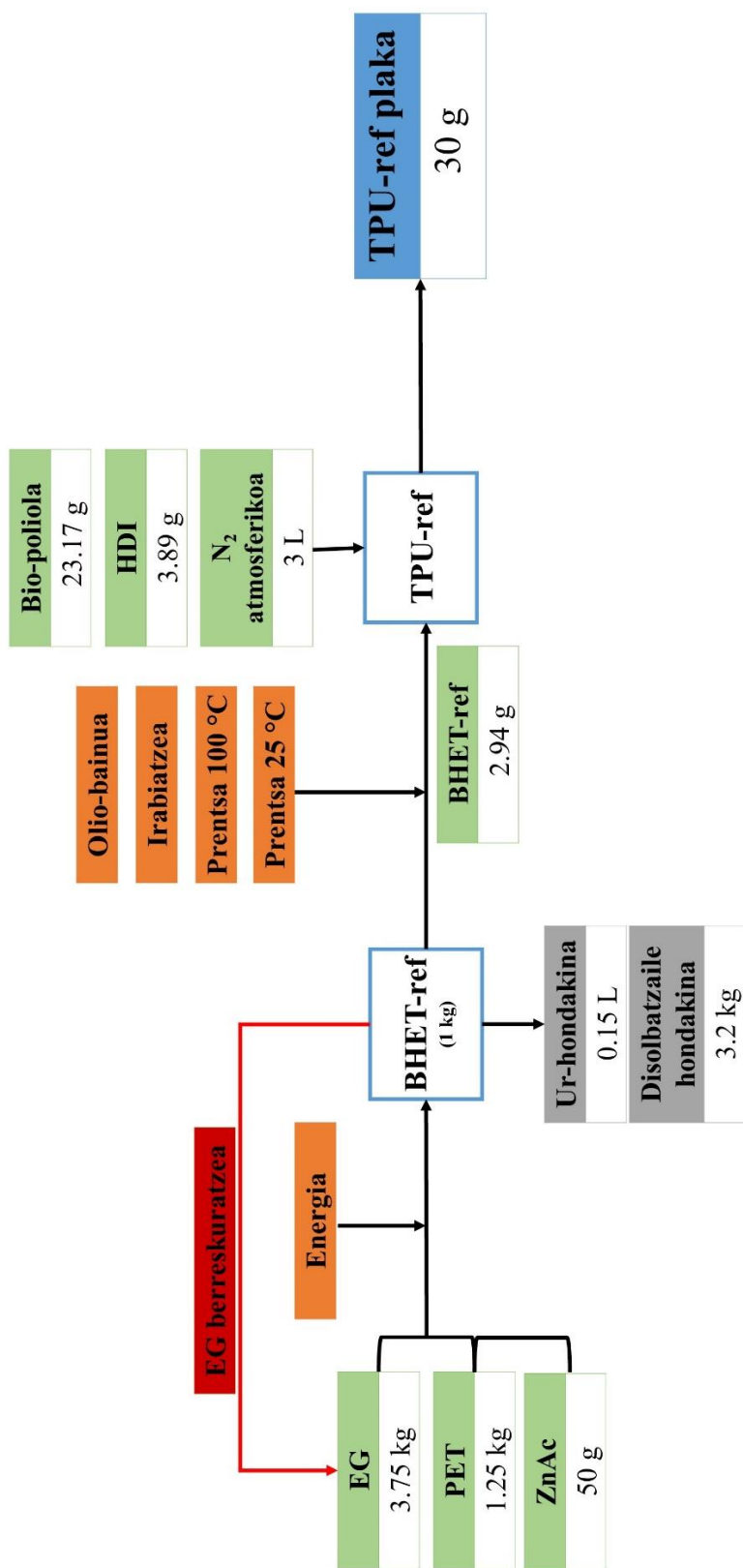
8.7. Irudia. TPU-m laginen inpaktu-kategorien grafiko normalizatua.

### 8.3.1. TPU-m eta TPU-ref arteko konparazioa

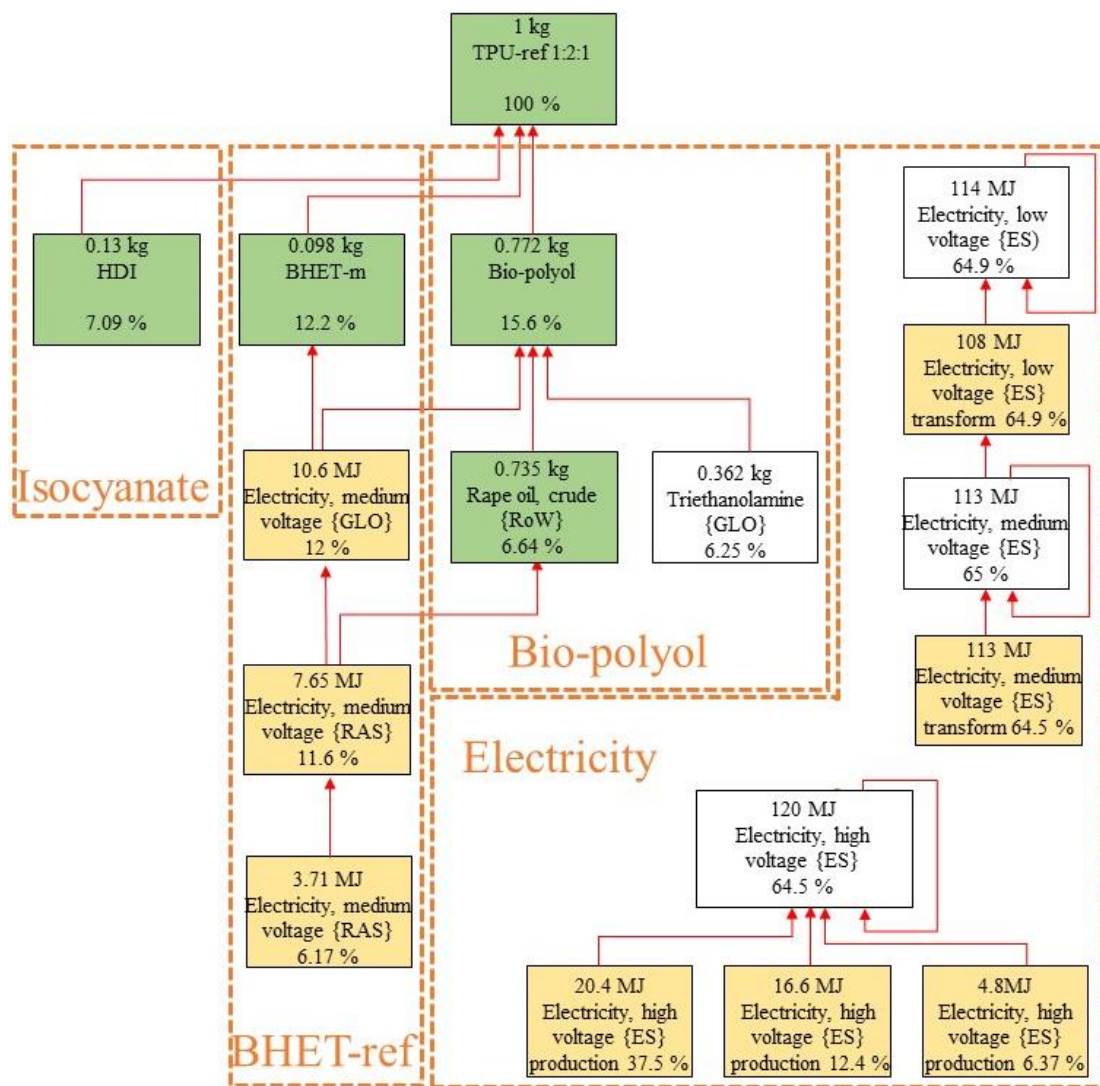
Orain arte, kate-luzatzaile gisa BHET-m birziklatua erabiliz sintetizatutako TPUen BZA burutu da. BHET-m laginaren inpaktuak BHET-ref laginarekin alderatzeko asmoz, TPUaren sintesian kate-luzatzaile gisa BHET-ref erabiliz BZA egin da. BHET komertziala erabiliz TPUaren sintesi eskema 8.8 Irudian laburbiltzen da. TPU-ref sintesirako inbentario taula TPU-m sintesirako berdina izan da (8.4 Taula).

8.9 Irudiak erakusten du TPU-ref 1:2:1 laginerako prozesu bakoitzaren inpaktu-ekarpena, kasu honetan ere energia-kontsumoa da ekarpenik handiena. Gainera, bio-poliolaren eta BHET-ref komertzialaren inpaktuak ere garrantzitsuak izan dira. Ikusi daitekeenez, TPU-ref 1:2:1 sintesian bio-poliolaren ekoizpenak eragin handiagoa du BHET-ref komertzialaren ekoizpenarekin alderatuz gero.

Hala ere, 8.9 Taulan ikusi daitekeenez, sintetizatutako TPUen BHET-ref edukia handitzen den heinean, BHET-ref laginen inpaktua handitu egiten da, bio-poliolaren inpaktu-ekarpena murriztuz. TPU-ref 1:6:5 laginean BHET-ref kate-luzatzailearen ekoizpenaren inpaktu-ekarpena esanguratsua da, % 30 ingurukoa, eta bio-poliolaren eragina, berriz, % 7,6 eta HDI produkzioarena % 10,3.



8.8. Irudia TPU-ref 1:2:1 laginaren sintesi-prozesuaren eskema.



8.9. Irudia. TPU-ref 1:2:1 laginaren inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama.

Laginak	Energia (%)	Bio-poliol (%)	BHET-ref (%)	HDI (%)
TPU-ref 1:2:1	64,9	15,6	12,2	4,2
TPU-ref 1:3:2	59,7	12,4	19,4	8,4
TPU-ref 1:4:3	56,3	10,2	24,1	9,3
TPU-ref 1:5:4	53,9	8,7	27,3	9,9
TPU-ref 1:6:5	52,1	7,6	28,9	10,3

8.9. Taula. TPU-ref lagin ezberdinen sintesian ingurumen-inpaktuei egindako ekarpen nagusiak.

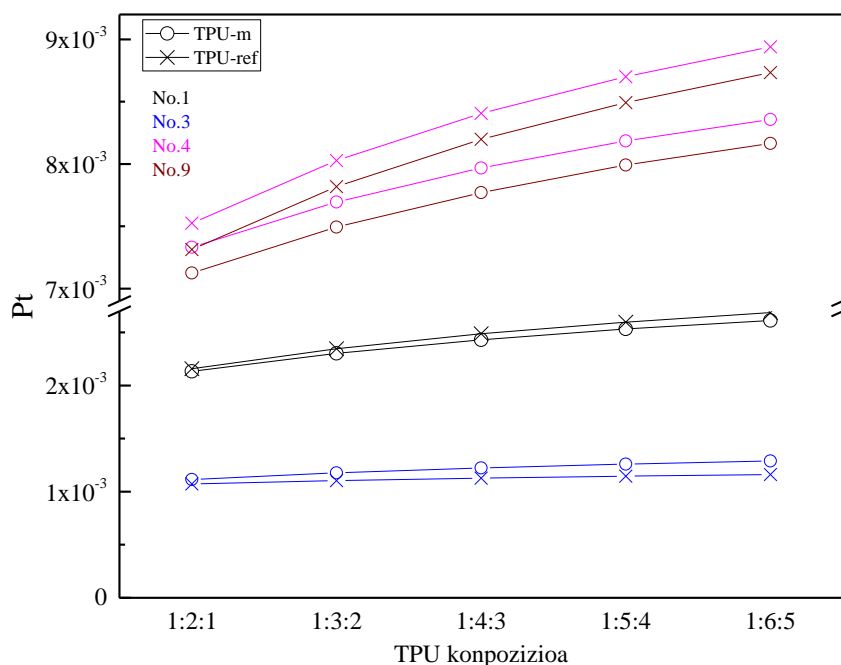
BHET-ref eta BHET-m laginekin sintetizatutako TPU laginentzat lortutako emaitzak 8.10 Taulan laburbiltzen dira.

Impaktu kateg. zenb.	TPU-m					TPU-ref					Unit
	1:2:1	1:3:2	1:4:3	1:5:4	1:6:5	1:2:1	1:3:2	1:4:3	1:5:4	1:6:5	
1	17,04	18,39	19,42	20,23	20,87	17,24	18,74	19,87	20,75	21,46	kg CO <sub>2</sub> eq
2	2,85	2,59	2,40	2,26	2,14	2,86	2,61	2,43	2,29	2,17	kg CFC11 · 10 <sup>-5</sup> eq
3	0,54	0,57	0,59	0,61	0,62	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	kBq Co-60 eq
4	1,00	1,05	1,10	1,13	1,16	0,99	1,05	1,09	1,12	1,15	kg NO <sub>x</sub> · 10 <sup>-2</sup> eq
5	1,02	1,05	1,07	1,08	1,10	1,01	1,03	1,05	1,06	1,07	kg SO <sub>2</sub> · 10 <sup>-1</sup> eq
6	11,91	12,71	13,31	13,79	14,16	11,97	12,80	13,43	13,92	14,32	kg 1,4-DCB
7	1,14	1,10	1,07	1,04	1,02	1,16	1,12	1,1	1,08	1,06	kg 1,4-DCB · 10 <sup>-2</sup>
8	5,82	5,26	4,84	4,52	4,25	5,77	5,18	4,73	4,39	4,11	m <sup>2</sup> crop eq
9	7,81	7,44	7,16	6,94	6,76	7,81	7,44	7,17	6,95	6,78	kg 1,4-DCB
10	0,25	0,27	0,29	0,30	0,31	0,25	0,28	0,29	0,30	0,31	m <sup>3</sup>

8.10. Taula. Simentizatutako TPU-m eta TPU-ref laginen inpaktu-kategorien BZA emaitzak.



Ikusi daitekeenez, TPU-ref laginen sintesiak GWP inpaktu handiagoa dauka birziklatutako BHET-m monomeroarekin sintetizatutako TPUekin alderatuz gero. Bi sintesiak konparatuz, ondoriozta daiteke aztertutako eragin-kategorietan ez dela aldaketa handirik hauteman. Bi sistemetan bio-poliol bera erabiltzen denez, 2., 5., 6., 7., 8. eta 10. kategorien balioak bi sistemetan berdinak direla estimatu da, izan ere, inpaktu hauek bio-poliolarekin lotura estua dute, hala nola lurraren erabileran edo azidotzean [11]. Hala ere, GWP, ozono estratosferikoren agortzea eta ur gezaren ekotoxikotasun inpaktuei erreparatuta TPU-m laginek emaitza hobekak lortu dituzte. Kategoriaz horiek erregai fosilen edo produktu kimikoen fabrikazioarekin erlazionatuak daude, berotegi-efektuko gasen emisioa eta ozonoa agortzen duten substantzien emisioa eragin dezakete, hala nola, CFC (klorofluorokarbonoa), edota beste hidrokarburo halogenatu batzuek [13]. Inpaktu esanguratsuenen grafiko normalizatua 8.10 Irudian adierazten da. Bertan, lagin bakoitzean BHET edukia handitzean inpaktu bakoitzaren joera handitu egiten dela ikusten da.



8.10. Irudia. Sintetizatutako TPU-m eta TPU-ref laginen inpaktu-kategoria garrantzitsuenen grafiko normalizatua.

Ikusi daitekeenez, TPUen bi sistemetan BHET edukia handitu ahala ozono formazioa (4. zenb.) eta giza toxikotasuna (9. zenb.) inpaktuak areagotzen dira (8.10 Irudia). Horrek zerikusia izan dezake BHETaren ekoizpen-prozesuarekin, berotegi efektuko gasen eta gas kaltegarrien emisioan eragin baitezake. Gainera, inpaktu horiek handiagoak dira TPU-ref sistemarentzat, BZAren aurreko emaitzekin bat etorritik, non BHET-ref komertzialarentzat inpaktu handiagoak lortu diren. Lurraren berotze globala (1 zenb.) ere handitu egiten da BHET edukiarekin, eta handiagoa da TPU-ref laginentzat ere. Bestalde, erradiazio ionizatzailearen inpaktua (3 zenb.) BHET-m oso

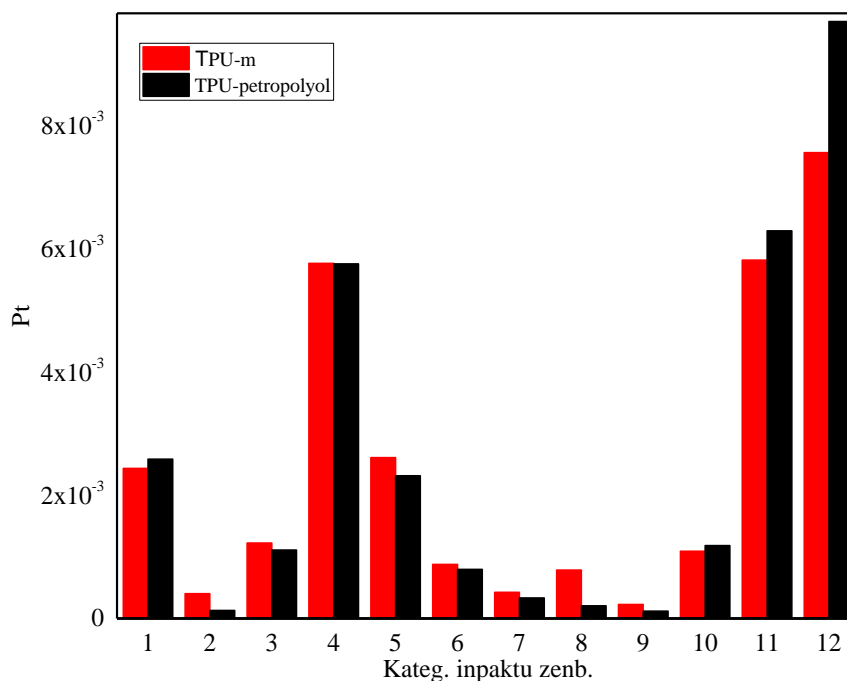
gutxi handitzen da, dena den baina BHET komertzialarekin sintetizatutako laginetan eragin baxuagoa du.

8.3.2. TPU-m eta poliol komertzial batekin sintetizatutako TPU baten arteko konparazioa BHET-m monomeroarekin sintetizatu diren TPU-m laginetan poliolen jatorriak duen eragina BZA eginez osatu da. Beraz, 6. Kapituluan sintetizatutako, bio-poliol batean oinarritutako TPU-m laginaren inpaktuak, eta jatorri fosileko poliola erabiliz sintetizatutako beste TPU baten inpaktuak konparatu dira. Testuinguru honetan, TPU-m laginaren BZA eta Ecoinvent v3.5 datu-basetik hartutako poliol komertzial bat eta kate-luzatzaile gisa BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUaren (TPU-petropoliola) BZAekin alderatu da. Bi kasuetan, sintesi-baldintza eta erlazio molar berberak hartu dira kontuan. Petropoliola, literaturan poliol komertzialentzat adierazitako 4-6 kg CO<sub>2</sub> eq aztarna ekologikoa kontuan hartuz modelatu da.

Beraz, SimaPro modeloan erabili den petropoliolak 4,8 kg CO<sub>2</sub> eq inguruko inpaktua du. TPU-petropoliola TPU-m 1:4:3 laginarekin alderatu da. Lehen aipatutako hamar inpaktu-kategoriez gain, baliabide fosilen eskasiaren inpaktua ere aztertu da, bio-poliola eta poliol petrokimikoa alderatzerakoan garrantzitsua baita [11,12]. Era berean, giza toxikotasun kartzinogenoa aztertu da. Hamabi inpaktuak 8.11 Taulan laburbiltzen dira, eta 8.11 Irudiko grafiko normalizatu batean irudikatu dira, inpaktu horiek elkarren artean alderatu ahal izateko.

Inpaktuak	Inpaktu kateg. zenb.	TPU-m	TPU-petropoliola	Unitatea
Lurraren berotze globala	1	19,42	20,60	kg CO <sub>2</sub> eq
Ozonoaren urritzea	2	2,40 · 10 <sup>-5</sup>	7,87 · 10 <sup>-6</sup>	kg CFC11 eq
Erradiazio ionizatzailea	3	0,59	0,532	kBq Co-60 eq
Ozono formazioa	4	1,10 · 10 <sup>-1</sup>	1,09 · 10 <sup>-1</sup>	kg NO <sub>x</sub> eq
Lurraren azidotzea	5	1,07 · 10 <sup>-1</sup>	9,48 · 10 <sup>-2</sup>	kg SO <sub>2</sub> eq
Lurraren ekotoxikotasuna	6	13,31	12,10	kg 1,4-DCB
Ur gezataren ekotoxikotasuna	7	1,07 · 10 <sup>-2</sup>	8,38 · 10 <sup>-3</sup>	kg 1,4-DCB
Lurraren erabilera	8	4,84	1,26	m <sup>2</sup> crop eq
Giza toxikotasuna	9	7,16	3,85	kg 1,4-DCB
Ur-kontsumoa	10	0,29	0,32	m <sup>3</sup>
Baliabide fosilen eskasia	11	5,69	6,16	kg oil eq
Giza toxikotasun kartzinogenoa	12	0,08	0,10	kg 1,4-DCB

8.11. Taula. Sintetizatutako TPU-m eta TPU-petropoliola ekoizteko BZAren ingurumen-inpaktuen emaitzak.



8.11. Irudia. TPU-m eta TPU-petropoliola ekoizteko produkzioaren inpaktuen grafiko normalizatua.

Ikusi daitekeenez, ekarpen handiena duen inpaktu-kategoria giza toxikotasun kartzinogenoa da (12. znb.), eta askoz handiagoa da TPU-petropoliol laginaren kasuan. Inpaktu honek ingurumenean isuritako unitate kimiko batean izan daitezkeen kalteak islatzen ditu, normalean bentzenoaren baliokidetasunari dagokionez aztertzen dira (kartzinogenoa) [9]. Beraz, oro har esan daiteke erregaiarekin edo energiaren erabilerarekin giza toxikotasunaren inpaktua areagotu egiten dela, TPU-petropoliol laginaren kasuan bezala. Hala ere, jatorri biooinarritako TPUaren eragina inpaktu honetan handia da ere, pestizida, ongarri eta nekazaritza sektorean erabiltzen den urarekin erlazionatuta baitago [15]. Horregatik, baliabide fosilen inpaktua murrizten da TPU-m laginean (11. znb.), nahiz eta lagin horretan EGaren kontsumoa lineala izan, errekupeazioa ez delako kontuan hartu.

Oro har, poliol biooinarritua erabiltzeak baliabide fosilak nabarmen aurrezteko dakar [11]. Patel et al.-ek aipatu bezala [16], polimero biooinarrituek, ingurumena errespetatzeko praktika on bat da, izan ere lortutako poliol kilo bakoitzeko gutxienez 1 kg CO<sub>2</sub> saihestea da. 8.11 Taulan ikusi daitezkeen bezala, TPU-m kasuan, TPU-petropoliolarekin alderatuz, 1 kg CO<sub>2</sub> baino gehiago aurrezten da, ingurumenaren ikuspegitik TPU-m biooinarritua aproposa dela baieztatuz. Gainera, ur-kontsumoaren inpaktua antzekoa da bi polioletan, biooinarrituan eta petrokimikoan [11,17].

Aldiz, beste inpaktu garrantzitsu batzuek, hala nola erradiazio ionizatzaileak (3. zenb.), lurraren azidotzea (5. zenb.), lurraren ekotoxikotasuna (6. zenb.) eta lurraren erabilerak (8. zenb.), emaitza okerragoak aurkezten dituzte TPU lagin biooinarrituek, literaturarekin bat etorrita [11,17].

Azidotzea, ekotoxikotasuna eta lurraren erabilera nekazaritza-ekoizpenarekin lotura zuzena duten kategoriak dira. Alderik handiena lurraren erabileran ikusten da, eta hori nabarmen handitzen da TPU-m laginean erabilitako poliol biooinarrituaren kasuan, lur landuarekin erlazionatua baitago [12,17].

#### **8.4. Ondorioak**

Kapitulu honetan, BHET-m, BHET-ref, TPU-m, TPU-ref eta TPU-petropoliolaren inpaktuak aztertu dira bizi-zikloaren azterketa burutuz. 10 inpaktu-kategoriaren analisitik ondoriozta daiteke BHET-m monomeroa ekoizteko PET-m hondakinen birziklatze kimikoa egitea, BHET komertziala baino ingurumenarekiko errespetagarriagoa dela. Gainera, BHET-m laginerako lurraren berotze globalaren inpaktua txikiagoa da BHET komertzialarekin alderatuz gero. Horretaz gain, giza toxikotasuna altuagoa da BHET-ref laginentzat BHET-m laginentzat baino. Izan ere, BHET-ref ekoizteko, PETa sarrera gisa erabiltzen da eta lehengai honen ekoizpena giza toxikotasunean inpaktu handiena duen plastikoa da [10]. BHET-m laginerako, berriz, aurrez inpakturik izan ez duen itsasoko hondakinen sarrera bat sortu da.

TPU-m eta TPU-ref laginen bizi-zikloaren azterketatik ez da ezberdintasun nabarmenik lortu, aldaketa bakarra erabilitako BHET izan baita. Hala ere, sintetizatutako lagin ezberdinetan, BHET edukia handituz (edo bio-poliola gutxituz), ingurumen-inpaktu handiagoak ikusi dira, BHETak bio-poliolarekin alderatuta dituen inpaktu handiagoen ondorioz. Gainera, TPU-ref eta TPU-m laginak konparatzean, TPU-ref laginak kasu guztietan inpaktu handiagoak dituela konprobatu da, ingurumenaren ikuspuntutik BHET-m lagina BHET-ref baino hobea delako.

Gainera, BZAren ikerketaren arabera, TPUak sintetizatzeko oinarri biologikoko poliola erabiltzea, oro har, onuragarria dela egiaztatu da. Nahiz eta poliol biooinarrituentzat nekazaritza-sektoreari lotutako inpaktuak handiagoak diren, inpaktu horiek ez dira besteak bezain negatiboak [11,12]. Gainera, sintetizatutako TPUEk ingurumena errespetatzen duten materialak dira, lortutako polimero kilo bakoitzeko gutxienez 1 kg CO<sub>2</sub> eq ekiditen baitute [16].

Ikerketa honetan garatutako prozesu guztien BZAek prozesu industrialak baino ingurumen-inpaktu txikiagoa dutela baieztatzen dute. TPUEn sintesirako poliol biooinarritua eta BHET-m birziklatua erabiltzea ingurumena errespetatzen duten alternatibak dira. TPU-petropolirolekin alderatuta, giza toxikotasun kartzinogeno eta baliabide fosilen eskasiaren inpaktu-kategoriaren txikitzea handiagoa lortzen da, karbono-aztarna txikiagoarekin batera. Hala ere, nahiz eta ingurumenaren ikuspegitik modelatutako bio-poliola, petropoliola baino hobea den, emandako lurraren berotze globalaren inpaktua ez da hain ezberdina, 3,5 eta 4,8 kg CO<sub>2</sub> eq dira, hurrenez hurren. Makrodiolaren hornitzailearen datuetan Pripast motako beste poliol batzuk daude, aztarna txikiagoa dutenak [14], 0 eta 1 kg CO<sub>2</sub> ingurukoak. Beraz, eduki berriztagarri handiagoa duen

poliol bioinarriritua erabiliko balitz, ingurumen-inpaktuak txikiagoak lortuko lirateke, eta TPU-petropoliolarekin alderatuta emaitzak askoz ere esanguratsuagoak izango lirateke.

Inpaktu handiena energia-kontsumoari egozten zaio. Hala ere, garrantzitsua da aipatzea modelatutako prozesuak energia-kontsumoari dagokionez gairik gabekoak daudela, laborategiko eskalan egin baitira. Emaitza hobekien lortzeko, prozesuen energia-kontsumo totalaren azterketa sakona egin beharko litzateke, erabilitako makina guztietan energia-kontagailuak erabiliz. Gainera, kontuan izan behar da despolimerizazioan EGA berreskuratzeko sistema batek, hobetu egingo litzateke orain lortutako emaitza positiboak. Faktore horiek kontuan hartuko dira etorkizuneko lanetan.

### **8.5. Erreferentziak**

- [1] S. Cornago, D. Rovelli, C. Brondi, M. Crippa, B. Morico, A. Ballarino, G. Dotelli, Stochastic consequential Life Cycle Assessment of technology substitution in the case of a novel PET chemical recycling technology, *J Clean Prod.* 311 (2021) 127406–127420. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127406>.
- [2] R. Meys, F. Frick, S. Westhues, A. Sternberg, J. Klankermayer, A. Bardow, Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the environmental potential of chemical recycling, *Resour Conserv Recycl.* 162 (2020) 105010–105020. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105010>.
- [3] I. Deviatkin, M. Khan, E. Ernst, M. Horttanainen, Wooden and plastic pallets: A review of life cycle assessment (LCA) studies, *Sustainability.* 11 (2019) 5750–5767. <https://doi.org/10.3390/su11205750>.
- [4] H. Sugiyama, M. Hirao, R. Mendivil, U. Fischer, K. Hungerbühler, A hierarchical Activity model of chemical process design based on Life cycle Assessment, *Process Saf Environ Prot.* 84 (2006) 63–74. <https://doi.org/10.1205/PSEP.04142>.
- [5] L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel, Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling, *Resour Conserv Recycl.* 55 (2010) 34–52. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014>.
- [6] E.S. Barboza, D.R. Lopez, S.C. Amico, C.A. Ferreira, Determination of a recyclability index for the PET glycolysis, *Resour Conserv Recycl.* 53 (2009) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.10.002>.

- [7] J. Kim, Y. Yang, J. Bae, S. Suh, The importance of normalization references in interpreting Life Cycle Assessment results, *J Ind Ecol.* 17 (2013) 385–395. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00535.x>.
- [8] M. Pizzol, A. Laurent, S. Sala, B. Weidema, F. Verones, C. Koffler, Normalisation and weighting in life cycle assessment: quo vadis?, *Int J Life Cycle Assess.* 22 (2017) 853–866. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1199-1>.
- [9] E.G. Hertwich, S.F. Mateles, W.S. Pease, T.E. Mckone, Human toxicity potentials for life-cycle assessment and toxics release inventory risk screening, *Environ Toxicol Chem.* 20 (2001) 928–939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.5620200431>.
- [10] P. Fantke, A. Ernststoff, LCA of chemicals and chemical products, in: *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*, Springer International Publishing, 2017: pp. 783–815. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3_31).
- [11] A. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs, U. Cabulis, Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production, *J Clean Prod.* 266 (2020) 121403–121431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121403>.
- [12] S. Tortoioli, L. Paolotti, F. Romagnoli, A. Boggia, L. Rocchi, Environmental assessment of bio-oil transformation from thistle in the Italian context: an LCA study, *Environ Clim Technol.* 24 (2020) 430–446. <https://doi.org/10.2478/rtuect-2020-0114>.
- [13] J.L. Lane, Stratospheric ozone depletion, in *Life Cycle Impact Assessment: 2015*: pp. 51–73. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-9744-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9744-3_4).
- [14] Croda, Product carbon footprint of Priplast™ grades, 2011.
- [15] S.V. Hjulær, S.B. Hansen, LCA of biofuels and biomaterials, in: *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*, Springer International Publishing, 2017: pp. 755–782. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3\\_30](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3_30).
- [16] M. Patel, C. Bastioli, L. Marini, E. Würdinger, Environmental assessment of bio-based polymers and natural fibres, in: A. Steinbüchel (Ed.), *Biopolymers Online*, Wiley, 2002 1-59. <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpola014>.
- [17] P. Pawelzik, M. Carus, J. Hotchkiss, R. Narayan, S. Selke, M. Wellisch, M. Weiss, B. Wicke, M.K. Patel, Critical aspects in the life cycle assessment (LCA) of bio-based materials - Reviewing methodologies and deriving recommendations, *Resour Conserv Recycl.* 73 (2013) 211–228. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.02.006>.



# 9. Kapituluia

---

ONDORIO NAGUSIAK, ETORKIZUNERAKO LAN-  
INDOAK ETA ARGITALPENAK





## **9. ONDORIO NAGUSIAK, ETORKIZUNERAKO LAN-ILDOAK ETA ARGITALPENAK**

### **9.1. Ondorio orokorrak**

Lan honen helburua PET hondakin oso degradatuen balorizazio aukerak aztertzea izan da, hala nola gaur egun industrian sistematikoki birziklatzen ez diren itsasoko PET hondakinak. Degradazioak propietate fisiko-kimikoetan duen eragina aztertzeko, hainbat PET lagin karakterizatu dira, PET lehengaiak (PET-v eta PET-ssp) eta hondakinak (PET-u eta PET-m), hain zuzen ere. Laginek pairatzen duten degradazio prozesu nagusiak fotodegradazioa eta hidrolisia dira, eta, eragindako kate hausturaren ondorioz kate amaierako talde karboxiloak eta hidroxiloak, -COOH eta -OH, sortzen dira. Hori FTIR bidezko analisian berretsi da, eta baita kontaktu-angeluen balioetan ere, polimero kateen ester taldearen hausturaren ondorioz sortutako talde karboxilo eta hidroxiloek PET-u eta PET-m laginak hidrofiliokoagoak bihurtzen baitituzte, kontaktu-angelua nabarmen txikituz. Era berean, urtze fluxu-indizea (MFI) eta biskositate intrintseko (IV) emaitzen bidez hiriko PET-u hondakinen eta itsasoko PET-m hondakinen degradazioa ere baieztatu da, masa molekularren beherakada handi batekin. Gainera, UV erradiazioa eta itsasoko ura dela eta, itsas-inguruneko PET-m hondakinak hiriko PET-u hondakinek baino degradazio handiagoa jasan duela ondorioztatu da.

Hori kontuan izanik, PET-m hondakinen balorizaziorako hainbat metodo aztertu dira, horrela, sortutako material berrien inpaktuak eta lehengaiak murrizten dira, ekonomia zirkularerantz urrats bat emanez. Birziklatze termo-mekanikoari dagokionez, alde aurretik degradatutako PET-m laginentzat ez dela alternatiba egokia egiaztatu da, laginak estrusio-baldintzako tenperatura altuen ondorioz, azkarrago degradatzen baitira. Degradazioa hainbat azterketen ondoren berretsi da, hala nola birziklatutako PET-m laginetan degradazio termo-oxidatzailearekin lotutako kolore marroiaren areagotzea, edo masa molekularren eta biskositatearen balioen txikitzea ikusi baita. Gainera, TGA, FTIR eta WCA bidez birziklatze prozesuan polimeroaren kate haustura eta -COOH eta -OH taldeen eraketa baieztatu da, laginen hidrofilitatea handituz. Era berean, termo-mekanikoki birziklatutako RPET laginetan -COOH taldeen formazioak, degradazio autokatalitikoa gertatu izana egiaztatu da. Horrela, oso degradatuak dauden material hauen birziklatze termo-mekanikoa baztertu da eta bigarren metodo konbentzionala aztertu da, hau da aprobetxamendu energetikoa. Kasu honetan, nahiz eta degradatutako laginentzat balio energetikoak zertxobait txikiagoak lortu diren, lortutako emaitzak literaturan aurkitutako balioen tartean daude.

Hala ere, ingurumenaren eta ekologiaren ikuspegitik PETaren errekuntza ez da aukerarik onena, horregatik, alternatiba gisa, PET laginen birziklatze kimikoa aztertu da. Despolimerizazio-erreakzioa erreakzio-denboraren eta tenperaturaren arabera da. Oso emaitza onak lortu dira oso denbora laburrean. Horretaz gain, 30 minututan eta 180 °C-tan BHET purua lortu da, despolimerizazio-erreakzioaren ezaugarri itzulgarria baieztatuz. PET-m laginaren glikolisia errektore itxi batean eginez, 30 minututan %  $63 \pm 10$ -ko errendimendua lortu da. Horrela birziklatze kimikoa material degradatuentzako aukera posiblea dela frogatu da. Despolimerizazio-erreakzioetan lehengai kontuan hartu beharreko faktore garrantzitsua dela baieztatu da, materialen degradazioak despolimerizazioan lagun dezakeelako, produktu glikolizatuaren monomero-edukia handituz. Horrela baieztatzen da birziklatze kimikoa alternatiba ona dela PET-m eta PET lagin oso degradatuentzat.

Gainera, birziklatutako BHET-m erabiliz PU termoplastiko eta termoeogonkorren konposizio ezberdinak sintetizatu dira. Lortutako TPU-m laginak BHET komertzialarekin sintetizatutako TPU-ref laginekin alderatu dira, propietate antzekoak lortuz. Beraz, TPUak ekoizteko, PET-m hondakinetatik birziklatutako BHET-m iturri fosiletatik datorren BHETaren alternatiba egokia izan daiteke. Era berean, egiaztatu da itsasoko BHET-m alternatiba ona izan daitekeela errendimendu altuko PU termoeogonkorren sintesirako. Izan ere, BHETaren egitura aromatikoari esker material zurrinak lortu daitezke. Gainera, PU horien birziklagarritasuna aztertu da. TPUrako birprozesatzea eta birziklatze kimikoa, eta PU termoeogonkorretarako birziklatze kimikoa, produktu horiek ekonomia zirkularrean sartuz.

Azkenik, PET-m hondakinen birziklatze kimikoaren eta sintetizatutako TPU-m laginen BZAK emaitza onak erakutsi ditu, BHET komertzialaren ekoizpenarekin eta BHET komertziala erabiliz sintetizatutako TPUekin alderatuta. Gainera, TPU-m lagina eta jatorri fosileko poliola erabiliz sintetizatutako TPUarekin alderatuz gero, aldeak handiagoak dira, TPU-m laginetarako ingurumen-inpaktu baxuagoak lortuz. Beraz, PET-m hondakinetatik birziklatutako BHET-m PUak sintetizatze alternatiba egokia dela ondoriozta daiteke, ingurumen-inpaktuak nabarmen murriztuz. Horrela, ekonomia zirkularrean eta iraunkortasunean jartzen da arreta, gaur egun beharrezkoak diren bi kontzeptu.

## 9.2. Etorkizunerako lan-ildoak

Tesi honetan lortutako emaitzetan oinarrituta eta ikerketa-ildo jarraituz, etorkizunerako lan-ildo ezberdinak proposatzen dira, lan hau osatzeko eta ikerketa-ildo berriak sortzeko helburuarekin.

- PET:EG arteko erlazio ezberdinak aztertzea PETaren birziklatze kimikoa optimizatzeke. Horrela, BHETaren glikolisia eta konbertsioa aztertu nahi dira, ahalik eta EG gutxien kontsumitzeko.

- PUen sintesia optimizatzeko iturri berriztagarrietatik eratorritako isozianato eta karbono aztarna (kg CO<sub>2</sub> eq) txikiagoko biopolimeroak erabiltzea. Horrela, produktuaren inpaktua nabarmen murriztuko litzateke.
- Birziklatze kimikoan erabilitako EGaren berreskuratzea BZAren inpaktuak are gehiago murrizteko.
- Azkenik, erabilitako ekipoetan energia-kontagailuak jartzea proposatzen da, kontsumo energia zehatz-mehatz ezagutzeko eta BZA zehatzago bat egitea bermatuz.

### 9.3. Argitalpen eta komunikazio zerrenda

#### 9.3.1. Argitalpenak

<b>Autoreak:</b>	Eider Mendiburu-Valor, Gurutz Mondragon, Nekane González, Galder Kortaberria, Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez
<b>Izenburua:</b>	Improving the efficiency for the production of bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from the glycolysis reaction of poly (ethylene terephthalate) (PET) in a pressure reactor
<b>Aldizkaria:</b>	Polymers <b>Zenbakia:</b> 13
<b>Artikuluaren zenbakia:</b>	1461
<b>Urtea:</b>	2021
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.3390/polym13091461">https://doi.org/10.3390/polym13091461</a>
<b>Inpaktu-faktorea:</b>	4.967 (JCR 2021)
<b>Posizioa:</b>	POLYMER SCIENCE 16/90 (Q1)
<b>Autoreak:</b>	Eider Mendiburu-Valor, Gurutz Mondragon, Nekane González, Galder Kortaberria, Loli Martin, Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez
<b>Izenburua:</b>	Valorization of urban and marine PET waste by optimized chemical recycling
<b>Aldizkaria:</b>	Resources, Conservation and Recycling <b>Zenbakia:</b> 184
<b>Artikuluaren zenbakia:</b>	106413
<b>Urtea:</b>	2022
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106413">https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106413</a>
<b>Inpaktu-faktorea:</b>	13.716 (JCR 2021)
<b>Posizioa:</b>	ENGINEERING, ENVIRONMENTAL 4/54 (Q1, D1) ENVIROMENTAL SCIENCES 12/279 (Q1, D1)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Tamara Calvo-Correas, Loli Martin, Isabel Harismendy, Cristina Peña-Rodríguez, Arantxa Eceiza

**Izenburua:** Synthesis and characterization of sustainable polyurethanes from renewable and recycled feedstocks

**Aldizkaria:** Journal of Cleaner Production **Zenbakia:** 400

**Artikuluaren zenbakia:** 136749

**Urtea:** 2023

**DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136749>

**Inpaktu-faktorea:** 11.072 (JCR 2021)

**Posizioa:** ENGINEERING, ENVIRONMENTAL 9/54 (Q1)  
ENVIRONMENTAL SCIENCES 24/279 (Q1, D1)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Izaskun Larraza, Oihane Echeverria-Altuna, Isabel Harismendy, Cristina Peña-Rodríguez, Arantxa Eceiza

**Izenburua:** Thermoset polyurethanes from biobased and recycled components

**Aldizkaria:** Journal of Polymers and the Environment

**Urtea:** 2023

**DOI:** <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02891-1>

**Inpaktu-faktorea:** 4.705 (JCR 2021)

**Posizioa:** ENGINEERING, ENVIRONMENTAL 25/54 (Q2)  
POLYMER SCIENCE 20/90 (Q1)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Florencio Fernandez Marzo, Giovanni Dotelli, Cristina Peña-Rodríguez, Arantxa Eceiza

**Izenburua:** Life Cycle Assessment of polyurethane synthesis from biobased and recycled components

**Urtea:** Artikulu hau prestatzen ari da

#### *Kolaborazioak*

**Autoreak:** Gurutz Mondragon, Galder Kortaberria, Eider Mendiburu-Valor, Nekane González, Aitor Arbelaiz, Cristina Peña-Rodríguez

**Izenburua:** Thermomechanical recycling of polyamide 6 from fishing nets waste

**Aldizkaria:** Journal of Applied Polymer Science **Zenbakia:** 137

**Artikuluaren zenbakia:** 48442  
**Urtea:** 2020  
**DOI:** <https://doi.org/10.1002/app.48442>  
**Inpaktu-faktorea:** 3.057 (JCR 2021)  
**Posizioa:** POLYMER SCIENCE 43/90 (Q2)

**Autoreak:** Cristina Peña-Rodríguez, Gurutz Mondragon, Eider Mendiburu-Valor, Amaia Mendoza, Galder Kortaberria, Arantxa Eceiza,

**Liburuaren izenburua:** Recent Developments in Plastic Recycling  
**Kapituluaren izenburua:** Recycling of Marine Plastic Debris Recent Developments pp 121-141

**Editoreak:** Jyotishkumar Parameswaranpillai, Sanjay Mavinkere Rangappa, Arpitha Gulihonnehalli Rajkumar, Suchart Siengchin

**Editoriala:** Springer Nature Singapore  
**Liburu bilduma:** Composites Science and Technology (CST)  
**Urtea:** 2021  
**ISBN** 978-981-16-3626-4  
**DOI:** <https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1>

### 9.3.2. Konferentziak

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Gurutz Mondragon, Nekane González Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez

**Izenburua:** Physico-Chemical Characterization and Mechanical Process of Poly (Ethylene Terephthalate) Recovered from the Basque Coast

**Kongresua:** World Congress on Recycling  
**Parte-hartzea:** Ahozko aurkezpena  
**Urtea:** 2019  
**Lekua:** Valentzia (Espainia)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez  
**Izenburua:** PET-aren birziklapena: prozesaketa termo-mekanikoaren optimizazioa eta kimikoan oinarritutako material berrien garapena  
**Kongresua:** UPV/EHUko II. Doktorego jardunaldiak

**Parte-hartzea:** Posterra  
**Urtea:** 2019  
**Lekua:** Bilbo (Espainia)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Gurutz Mondragon, Iker González, Nekane González, Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez  
**Izenburua:** Itsas-hondakinak: PET-aren birziklapena eta balorizazioa  
**Kongresua:** Materialen Zientzia eta Teknologiaren IV. kongresua  
**Parte-hartzea:** Ahozko aurkezpena  
**Urtea:** 2019  
**Lekua:** Donostia- San Sebastián (Espainia)

**Autoreak:** Eider Mendiburu-Valor, Arantxa Eceiza, Cristina Peña-Rodríguez  
**Izenburua:** Study of Degradation and Chemical Recycling by Glycolysis of Urban and Marine PET litter  
**Kongresua:** New Trends in Polymer Science: Health of Planet, Health of the People- Polymers  
**Parte-hartzea:** Posterra  
**Urtea:** 2022  
**Lekua:** Turin (Italia)

#### *Kolaborazioak*

**Autoreak:** **Gurutz Mondragon**, Eider Mendiburu-Valor, Alex Garcia, Aitor Arbelaiz, Nekane González, Cristina Peña-Rodríguez  
**Izenburua:** Arrantza-sareen birziklapen termo-mekanikoa  
**Kongresua:** Materialen Zientzia eta Teknologiaren IV. kongresua  
**Parte-hartzea:** Ahozko aurkezpena  
**Urtea:** 2018  
**Lekua:** Donostia- San Sebastián (Espainia)

**Autoreak:** A. Saralegi, T. Calvo-Correa, L. Ugarte, J. Vadillo, I. Larraza, O. Echevarria, R. Olmos, S. Torresi, E. Mendiburu-Valor, **A. Eceiza**  
**Izenburua:** New biobased polyurethane materials  
**Kongresua:** GEP-SLAP 2022

**Parte-hartzea:** Ahozko aurkezpena, Gonbidatua  
**Urtea:** 2022  
**Lekua:** Donostia- San Sebastián (Espainia)

**Autoreak:** E. Mendiburu-Valor, I. Larraza, O. Echevarria-Altuna, I. Harismendy, C. Peña-Rodríguez, **A. Eceiza**

**Izenburua:** Poliuretanos termoedtables en base constituyentes reciclados y biobasados

**Kongresua:** MATCOMP 2023

**Parte-hartzea:** Posterra

**Urtea:** 2023

**Lekua:** Xixon, Asturias (Espainia)

### 9.3.3. Difusioa

- E. Mendiburu-Valor, A. Mendoza, A. Elejoste, G. Mondragon, C. Peña-Rodríguez. ¿Y qué hacemos con los residuos del mar? Zientzia astea, UPV/EHU Zientzia, Teknologia eta Berrikuntza astea. Donostia- San Sebastián (Espainia), 8-10/11/2018.
- E. Mendiburu-Valor. Jornadas de Ecología- Campo creativo cero. Ahozko aurkezpena: Proyecto Reciclado y Valorización de Residuos Marinos PET. 16/04/2018 [Web link](#).
- E. Mendiburu-Valor, A. Mendoza, G. Mondragon, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez. GMT instalazioen bisita Ekonomia Zirkularren I. Nazioarteko Topaketan, Gipuzkoako Foru Aldundiko Ingurumen Departamentuak sustatua. Donostia- San Sebastián (Spain) 31/01/2019.
- E. Mendiburu-Valor, A. Mendoza, A. Elejoste, G. Mondragon, C. Peña-Rodríguez. Zientzia astea, UPV/EHU Zientzia, Teknologia eta Berrikuntza astea. Donostia- San Sebastián (Espainia), 10/11/2019.
- E. Mendiburu-Valor. GK Recycling Alderdi Eder. Ahozko aurkezpena eta stand: GMT ikerketa talde Gipuzkoako Ingeniaritza Eskola UPV/EHU. Donostia- San Sebastián (Espainia), 20/11/2019. [Web link](#).
- E. Mendiburu-Valor eta G. Mondragon. Irrati elkarrizketa. Naiz Irratia – Gelditu makinak. Urak eta plastikoak maite al dute elkar? 12/05/2020. [Web link](#).
- E. Mendiburu Valor eta G. Mondragon. Egunkariko elkarrizketa. Plastikoak eta Irratia, GAUR8. Donostia- San Sebastián (Espainia), 27/02/2021. [Web link](#).



- E. Mendiburu-Valor et al. Non hasten da itsasoa? Difusio bideoa 06/05/2021. [Web link](#).
- E. Mendiburu-Valor, A. Mendoza, A. Elejoste, C. Peña-Rodríguez. Materialak eta ekonomia zirkularra. European Research Night. Bilbao (Espainia) 29/09/2021. [Web link](#).

9.3.4. Doktorego aurreko estantzia

- Politecnico di Milano, “Materials for Energy and Environment Mat4En2”, 2022ko martxoaren 20tik 202ko ekainaren 19ra.

# Eranskinak

---



## I. ERANSKINA- Taulen zerrenda

### 1. Kapituluua. Sarrera

1.1. Taula. Biskositate intrintsekoaren balio-tarteak PET motaren arabera.....	10
1.2. Taula. Glikolisi-prozedura ezberdinen baldintzak.....	16

### 2. Kapituluua. Materialak eta metodoak

2.1. Taula. Modelatutako zink azetatoaren inbentarioa.....	56
2.2. Taula. Modelatutako BHET komertzialaren inbentarioa. Irteerak letra lodiz daude.....	57
2.3. Taula. Modelatutako bio-poliolaren inbentarioa.....	58
2.4. Taula. Modelatutako HMDAaren inbentarioa.....	59
2.5. Taula. Modelatutako HDIaren inbentarioa.....	59

### 3. Kapituluua. Jatorri ezberdineko Poli(etilen tereftalato) laginen karakterizazioa

3.1. Taula. PET lagin desberdinentzat neurtutako MFI balioak, dagozkien IV eta $M_n$ eta $M_w$ balioekin batera.....	66
3.2. Taula. PET lagin ezberdinen errauts emaitzak.....	66
3.3. Taula. Jatorri ezberdineko PET laginen EA emaitzak.....	70
3.4. Taula. PET-v, PET-ssp, PET-u, PET-m, eta PET-bottle laginen DSC termogrametatik lortutako parametro nagusiak.....	71
3.5. Taula. PET laginen TGA emaitzak.....	73
3.6. Taula. PET lagin ezberdinen kontaktu-angeluaren balioak, eta laginen gainean ezarritako ur-tantaren irudia.....	74

### 4. Kapituluua. Itsasoko PET hondakinen balorizazioa metodo konbentzionalen bidez

4.1. Taula. RPET laginen hainbat kolore-parametroren balioak.....	83
4.2. Taula. PET eta RPET laginen, MFI, IV, $M_n$ eta $M_w$ balioak.....	84
4.3. Taula. RPET laginen DSC emaitzak.....	87
4.4. Taula. RPET laginen uraren kontaktu-angeluaren balioak, eta laginen gainean ezarritako ur-tantaren irudiak.....	90
4.5. Taula. 255 °C -ko tenperatura konstantean birziklatutako PET laginen MFI, IV, $M_n$ eta $M_w$ .....	91

4.6. Taula. RPET eta moldeatu ondorengo laginen hainbat kolore-parametroen balioak.....	92
4.7. Taula. RPET nahasketen konposizio ezberdinen MFI, IV, $M_n$ eta $M_w$ balioak.....	93
4.8. Taula. WCA emaitzak birziklatutako konposizio desberdinetarako. ....	94
4.9. Taula. PET laginen bero-ahalmen balioak. ....	95

## 5. Kapituluua. Birziklatze kimikoa

5.1. Taula. G180 eta BHET komertzialaren GPC emaitzak.....	106
5.2. Taula. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako frakzio disolbaezinak eta errendimendu balioak 220 °C-tan.....	107
5.3. Taula. GPC bidez lortutako BHET, dimero eta oligomero edukia (%), $M_w$ eta $M_n$ balioekin batera. ....	110
5.4. Taula. TGA bidez lortutako parametro nagusiak. ....	111
5.5. Taula. Frakzio disolbaezinak eta glikolisi-produktuen errendimendu-balioak PET lagin bakoitzerako. ....	115
5.6. Taula. DSC bidez PET lagin ezberdinetarako lortutako urtze-tenperatura eta entalpiak. ..	117
5.7. Taula. GPC bidez lortutako oligomero edukia (%) eta $M_w$ eta $M_n$ balioak. ....	118

## 6. Kapituluua. Birziklatutako BHET-an oinarritutako poliuretano termoplastiko berrien sintesia

6.1. Taula. Sintetizatutako TPU termoplastiko ezberdinen izendapena, osagai erlazio molarra eta HS eta BHET edukiak. ....	128
6.2. Taula. TPU laginen $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , $\Delta E^*$ eta WI balioak.....	129
6.3. Taula. DSC bidez lortutako propietate termikoak.....	132
6.4. Taula. Sintetizatutako TPUen TGA bidez lorturiko emaitzak. ....	135
6.5. Taula. Sintetizatutako TPUen propietate mekanikoak. ....	137
6.6. Taula. Sintetizatutako TPUen WCA. ....	137
6.7. Taula. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen DSC emaitzak. ....	139
6.8. Taula. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen propietate mekanikoak. ....	140
6.9. Taula. TPU-Gly laginaren, makrodiolaren eta BHET-m 1:6:5 laginaren DSC bidez lortutako emaitzak. ....	146

## 7. Kapitulumua. Birziklatutako BHET-an oinarritutako poliuretano termoeogonkor berrien sintesia

7.1. Taula. Nomeklatura, erlazio molarra, osagai ezberdinen portzentajea eta PU termoeogonkorren karbono berriztagarri edukia. ....	156
7.2. Taula. PU lagin ezberdinen 1. eta 2. ekorketa dinamikoen DSC emaitzak. ....	158
7.3. Taula. PU termoeogonkorren $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ eta $\Delta E^*$ kolore balioak eta zurtasun indizea. ....	158
7.4. Taula. Sintetizatutako PU termoeogonkorren TGA bidezko degradazio tenperaturak eta hondar ehunekoa. ....	160
7.5. Taula. PU ezberdinen $T_g$ , pilatze-modulua 25 °C-tan eta plateau kautxiarrean, eta saretzedentsitate. ....	161
7.6. Taula. Sintetizatutako PU termoeogonkor laginen propietate mekanikoak. ....	163
7.7. Taula. Sintetizatutako PU termoeogonkorren WCA emaitzak. ....	163
7.8. Taula. PU-Gly, poliola eta PU 0,7:0,3 laginaren DSC emaitzak. ....	168

## 8. Kapitulumua. Prozesu ezberdinen eta garatutako materialen bizi-zikloaren azterketa

8.1. Taula. Itsasoko PET hondakinen bilketa eta prestaketaren inbentarioa. Irteera nagusiak letra lodiz identifikatuak. ....	179
8.2. Taula. BHET-m lortzeko PET-m hondakinaren birziklatze kimikoaren inbentarioa, hiru etapa desberdinak kontuan hartuta. Irteerak letra lodiz adierazten dira. ....	180
8.3. Taula. 1kg BHET-m eta BHET-ref ekoizteko BZAren ingurumen-inpaktuen emaitzak. ....	183
8.4. Taula. BZAn aztertutako TPUak. ....	185
8.5. Taula. TPU- m 1:2:1 lagina sintetizatze inbentarioa. ....	187
8.6. Taula. Bio-poliola, HDI eta BHET-m kopurua TPU sintesi erreakzio bakoitzerako, GWP inpaktuarekin batera. ....	187
8.7. Taula. TPU-m lagin ezberdinen sintesian ingurumen-inpaktu nagusiak. ....	188
8.8. Taula. Sintetizatutako TPU laginen BZAaren inpaktu-kategorien emaitzak. ....	189
8.9. Taula. TPU-ref lagin ezberdinen sintesian ingurumen-inpaktuei egindako ekarpen nagusiak. ....	192
8.10. Taula. Sintetizatutako TPU-m eta TPU-ref laginen inpaktu-kategorien BZA emaitzak. ....	193
8.11. Taula. Sintetizatutako TPU-m eta TPU-petropoliola ekoizteko BZAren ingurumen-inpaktuen emaitzak. ....	195



## II. ERANSKINA- Irudien zerrenda

### 1. Kapituluua. Sarrera

1.1. Irudia. Plastikoen eskari globala. ....	4
1.2. Irudia. PETaren degradazio hidrolitiko. ....	6
1.3. Irudia. Hidroperoxido taldeen eratzea. ....	6
1.4. Irudia. PETaren fotodegradazio eskema. ....	7
1.5. Irudia. PETaren degradazio termikoa. ....	8
1.6. Irudia. Ekonomia linealeko fluxu-diagrama. ....	9
1.7. Irudia. Ekonomia zirkularreko estrategiak. ....	9
1.8. Irudia. PETaren egitura kimikoa. ....	10
1.9. Irudia. PETaren sintesirako TA eta EGaren arteko zuzeneko esterifikazioa. ....	11
1.10. Irudia. PETaren sintesirako DMT eta EGaren arteko transesterifikazio erreakzioa. ....	11
1.11. Irudia. Birziklapen termo-mekanikoaren eskema. ....	13
1.12. Irudia. PETaren metanolisi erreakzioa. ....	14
1.13. Irudia. PETaren glikolisi erreakzioa [101]. ....	15
1.14. Irudia. PETaren hidrolisi eskema. ....	17
1.15. Irudia. PETaren amonolisi eskema. ....	18
1.16. Irudia. PETaren aminolisi eskema. ....	19
1.17. Irudia. BHETaren egitura kimikoa. ....	20
1.18. Irudia. Gehikuntza-erreakzioa <b>a)</b> uretano eta <b>b)</b> urea taldeak sortzeko. ....	22
1.19. Irudia. PU termoplastikoen, elastomeroen eta termoeگونkorren egiturak [157]. ....	23
1.20. Irudia. PU segmentu zurrinak eta hidrogeno zubiko loturen elkarrekintzak. ....	24
1.21. Irudia. TPUen bi etapako erreakzioaren eskema orokorra. ....	24
1.22. Irudia. TPUen HS eta SS banaketaren irudi eskematikoa. ....	25
1.23. Irudia. PU termoeгонkorren egitura molekular orokorra. ....	26

### 2. Kapituluua. Materialak eta metodoak

2.1. Irudia. Itsasotik jasotako PET botilak. ....	48
2.2. Irudia. Aztertutako PET lagin ezberdinen irudi digitala. ....	48
2.3. Irudia. Birziklatze kimikoko erreakzioetan erabili diren erreaktiboaren egitura. ....	48
2.4. Irudia. TPUen sintesian erabilitako konposatuaren egitura. ....	49
2.5. Irudia. PU termoeгонkorren sintesian erabilitako isozianatoaren egitura. ....	49
2.6. Irudia. Zink azetatoaren sintesi erreakzioa. ....	56



2.7. Irudia. Modelatutako zink azetatoaren eskema. ....	56
2.8. Irudia. Modelatutako bio-poliolaren eskema.....	57
2.9. Irudia. HDI sintesi erreakzioa. ....	57
2.10. Irudia. Modelatutako HDIaren eskema. ....	60

### 3. Kapituluua. Jatorri ezberdineko Poli(etilen tereftalato) laginen karakterizazioa

3.1. Irudia. PET-v, PET-ssp, PET-bottle, PET-u eta PET-m laginen errautsak ezkerretik eskumara. ....	66
3.2. Irudia. FTIR espektroak: <b>a)</b> PET-v, PET-ssp, PET-u eta PET-m laginena eta <b>b)</b> PET-v eta PET-ssp laginena 1450-1300 cm <sup>-1</sup> tartean.....	67
3.3. Irudia. PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen espektroa tarte ezberdinetan: <b>a)</b> 3500-2700 cm <sup>-1</sup> artean, <b>b)</b> 1800-1600 cm <sup>-1</sup> artean, <b>c)</b> 1600-1000 cm <sup>-1</sup> tartean eta <b>d)</b> PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen espektroa PET-bottle laginarekin batera, -CH <sub>2</sub> - taldeari dagokion tartean (1450-1300 cm <sup>-1</sup> ). ....	68
3.4. Irudia. Lagin ezberdinen DSC termogramak. Lehenengo beroketa ekorketa (□□), hozketa ekorketa (-----) eta bigarren beroketa ekorketa (----). ....	70
3.5. Irudia. PET-ssp, PET-v, PET-u eta PET-m laginen masaren eboluzio-kurbak.....	73
3.6. Irudia. Konpresio-moldeaketaren bidez lortutako PET laginen irudiak. Ezkerretik eskumara: PET-ssp, PET-v, PET-u eta PET-m. ....	74

### 4. Kapituluua. Itsasoko PET hondakinen balorizazioa metodo konbentzionalen bidez

4.1. Irudia. Birziklatze termo-mekanikoaren aurretik egokitutako PET laginak, <b>a)</b> PET-ssp, <b>b)</b> PET-u eta <b>c)</b> PET-m. ....	82
4.2. Irudia. Birziklatze termo-mekanikoaren ondoren txikitutako PET laginak ezkerretik eskumara: RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m. ....	82
4.3. Irudia. RPET laginen FTIR espektroak tarte ezberdinetan: <b>a)</b> 4000-700 cm <sup>-1</sup> tartean, <b>b)</b> 3500-2700 cm <sup>-1</sup> tartean, <b>c)</b> 1800-1600 cm <sup>-1</sup> tartean eta <b>d)</b> 1600-1000 cm <sup>-1</sup> tartean. ....	85
4.4. Irudia. Jatorrizko laginen (PET) eta birziklatutako laginen (RPET) FTIR espektroak: <b>a)</b> 4000-700 cm <sup>-1</sup> tartean eta <b>b)</b> 3500-2700 cm <sup>-1</sup> tartean. ....	86
4.5. Irudia. RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m laginen DSC termogramak. Lehen beroketa ekorketa (—), hozketa ekorketa (-----) eta bigarren beroketa ekorketa (----). ....	87
4.6. Irudia. RPET laginen <b>a)</b> masa eboluzio galera eta <b>b)</b> DTG kurbak. ....	88
4.7. Irudia. Beheko aldean ehotutako lagin birziklatuak eta goiko aldean horietatik abiatuta konpresio-moldeaketaz lorturiko laginak, ezkerretik eskumara RPET-ssp, RPET-u eta RPET-m laginak. ....	89

4.8. Irudia. PET-ssp, PET-u eta PET-m laginen biskositatearen eboluzioa denbora ezberdinetan, 10(-----) eta 20 (——) minututan.....	91
4.9. Irudia. RPET laginen konposizio ezberdinak, ezkerretik eskumara 90u/10m, 80u/20m eta 70u/30m.....	92
4.10. Irudia. RPET nahasketen ezberdinen FTIR espektroak <b>a)</b> 3500-270 cm <sup>-1</sup> tartean eta <b>b)</b> 1600-1000 cm <sup>-1</sup> tartean. ....	93

## 5. Kapituluua. Birziklatze kimikoa

5.1. Irudia. Glikolisan erabilitako errektore itxia. ....	104
5.2. Irudia. PETaren glikolisi erreakzioa eta produktuen arazketaren eskema.....	104
5.3. Irudia. <b>a)</b> Lortutako glikolisi frakzioaren (G180), PETaren eta BHET komertzialaren FTIR espektroak eta <b>b)</b> G180 eta BHET komertzialaren GPC kromatogramak. ....	105
5.4. Irudia. PET glikolisi erreakzio-produktuen FTIR espektroak: <b>a)</b> erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktuen espektroak, erreferentziako BHETarekin batera; <b>b)</b> BHET, PET eta G produktuen espektroak 3100-2800 cm <sup>-1</sup> tartean; <b>c)</b> BHET, PET eta G produktuen espektroak 1800-1600 cm <sup>-1</sup> tartean. ....	108
5.5. Irudia. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako produktuen DSC termogramak, erreferentziako BHET laginarekin batera.....	109
5.6. Irudia. GPC emaitzak erreakzio-denbora desberdinetan lortutako produktuentzat: <b>a)</b> G laginen kromatogramak, BHET laginarekin batera, eta <b>b)</b> BHET, dimero eta oligomero frakzioen eboluzioa. ....	109
5.7. Irudia. PETaren glikolisi erreakzio itzulgarria. ....	110
5.8. Irudia. Erreakzio-denbora ezberdinetan lortutako <b>a)</b> masa eboluzioa eta <b>b)</b> DTG kurbak. ....	111
5.9. Irudia. Erreakzio-denbora desberdinetan eta 180, 200 eta 220 °C-tan <b>a)</b> erreakzioaren errendimenduak eta <b>b)</b> frakzio disolbaezinen balioak.....	112
5.10. Irudia. GPC bidez lortutako BHET monomero (——) eta dimero (-----) frakzioen eboluzioa, erreakzio-tenperatura eta -denbora desberdinetan. ....	113
5.11. Irudia. 180 °C-tan glikolisi erreakzio-denbora desberdinetan lorturiko produktuen GPC kromatogramak. ....	113
5.12. Irudia. Despolimerizazio-erreakzioetan lortutako produktu glikolizatuaren irudia, PET-v, PET-ssp, PET-u eta PET-m (ezkerretik eskumara).....	114
5.13. Irudia. Arazte-etaparen ondoren glikolizatutako G-m frakzioa. ....	115
5.14. Irudia. PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren FTIR espektroak, PET-v eta BHET komertzialei dagozkienekin batera. ....	116
5.15. Irudia. PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren DSC termogramak. ....	116

5.16. Irudia. Erreferentziako BHET eta PET laginen despolimerizazio-erreakziotik lortutako produktu glikolizatuaren: <b>a)</b> GPC kromatogramak eta <b>b)</b> BHET monomero, dimero eta oligomero frakzioak.....	117
5.17. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen FTIR espektroak.....	119
5.18. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen: <b>a)</b> GPC kromatogramak, <b>b)</b> DSC termogramak, <b>c)</b> masa eboluzioa eta <b>d)</b> DTG grafikoa.....	120
5.19. Irudia. BHET-ref eta G-m laginen <sup>1</sup> H NMR espektroa.....	120

## **6. Kapituluak. Birziklatutako BHET-an oinarritutako poliuretano termoplastiko berrien sintesia**

6.1. Irudia. TPU ezberdinen irudi digitala, BHET-m seriea (goian) eta BHET-ref seriea (behean) kate-luzatzaile gisa erabiliz. ....	129
6.2. Irudia. <b>a)</b> BHET-m erabiliz sintetizatutako TPU, makrodiol eta BHET-m osagai puruen FTIR espektroa. <b>b)</b> Amida I + amida II eskualdea 1800-1500 cm <sup>-1</sup> bitartean. <b>c)</b> BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn eta makrodiolaren FTIR espektroa. ....	130
6.3. Irudia. <b>a)</b> BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn, makrodiolaren eta HDI:BHET-m segmentuaren DSC termogramak; eta <b>b)</b> BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUn, makrodiolaren eta HDI: BHET-ref segmentuaren DSC termogramak.....	131
6.4. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn AFM fase irudiak, ezkerretik eskumara 1:2:1, 1:4:3 eta 1:6:5 erlazio molarrekin (200 nm eskalako barra).....	133
6.5. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn, HDI:BHET-m laginaren eta makrodiolaren <b>a)</b> masa eboluzioa eta <b>b)</b> DTG kurbak, eta BHET-ref erabiliz sintetizatutako TPUn, HDI:BHET-ref laginaren eta makrodiolaren <b>c)</b> masa eboluzioa eta <b>d)</b> DTG kurbak. ....	134
6.6. Irudia. Sintetizatutako TPUn pilatze-modulua (E') eta galera-faktorea (tan δ): <b>a)</b> BHET-m erabiliz eta <b>b)</b> BHET-ref erabiliz. ....	136
6.7. Irudia. BHET-m erabiliz sintetizatutako TPUn tentsio-deformazio kurbak.....	136
6.8. Irudia. Termo-mekanikoki birziklatutako RTPU lagin injektatua. ....	138
6.9. Irudia. RTPU eta sintetizatutako BHET-m 1:6:5 laginen FTIR espektroak. ....	139
6. 10. Irudia. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen DSC termogramak. ....	139
6.11. Irudia. RTPU eta BHET-m 1:6:5 TPU laginen tentsio-deformazio kurbak.....	140
6.12. Irudia. PUen glikolisi erreakzio eskema.....	141
6.13. Irudia. Sintetizatutako TPUn glikolisian gerta daitezkeen erreakzioen eskema.....	142
6.14. Irudia. TPU laginen glikolisitik lortutako TPU-Gly lagina.....	142
6.15. Irudia. Polioliol glikolizatuaren, BHET-m monomeroaren eta makrodiol komertzialaren GPC kromatogramak. ....	143

6.16. Irudia. <b>a)</b> TPU-Gly laginaren, makrodiolaren eta sintetizatutako BHET-m 1:6:5 TPUaren FTIR espektroak <b>a)</b> 4000-700 $\text{cm}^{-1}$ tartean, <b>b)</b> 3700-3100 $\text{cm}^{-1}$ tartean eta <b>c)</b> amida I eta amida II eskualdean 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$ tartean.....	144
6.17. Irudia. TPU-Gly, makrodiola eta BHET-m 1.6:5 laginaren DSC termogramak.....	145
6.18. Irudia. TPU-Gly, makrodiola eta BHET-m 1:6:5 laginaren <b>a)</b> masa eboluzioa eta <b>b)</b> DTG kurbak.....	146

## **7. Kapituluua. Birziklatutako BHET-an oinarritutako poliuretano termoeonkor berrien sintesia**

7.1. Irudia. PU termoeonkorrak, ezkerretik eskuinera BHET edukia handituz.....	156
7.2. Irudia. PU erretxina ezberdinen ontze erreakzioaren DSC termogramak: lehen ekorketa (—) eta bigarren ekorketa (-----).....	157
7.3. Irudia. PU termoeonkorren FTIR espektroa, BHET-m eta poliolarekin batera. ....	159
7.4. Irudia. PU termoeonkorren TGA bidezko termogramak: <b>a)</b> masa eboluzioa eta <b>b)</b> DTG.....	160
7.5. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren pilatze-modulua ( $E'$ ) eta galera-faktorea ( $\tan \delta$ ) tenperaturarekiko.....	161
7.6. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren tentsio-deformazio kurbak.....	162
7.7. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren glikolisian gerta daitezkeen erreakzioen eskema.....	164
7.8. Irudia. Sintetizatutako PU termoeonkorren glikolisi erreakziotik lortutako PU-Gly.....	165
7.9. Irudia. Polioliol glikolizatuaren, BHET-m monomeroaren eta makrodiol komertzialaren GPC kromatogramak.....	165
7.10. Irudia. Produktu glikolizatuaren, PU termoeonkor baten eta sintesirako erabilitako polioliol komertzialaren FTIR espektroak.....	167
7.11. Irudia. PU-Gly, polioliol eta sintetizatutako PU termoeonkor baten DSC termogramak...	167
7.12. Irudia. Produktu glikolizatuaren, polioliolaren eta sintetizatutako PU termoeonkor baten <b>a)</b> masa eboluzioa eta <b>b)</b> DTG kurbak.....	168

## **8. Kapituluua. Prozesu ezberdinen eta garatutako materialen bizi-zikloaren azterketa**

8.1. Irudia. Itsasoko PET hondakinen birziklapen-eskema BHET-m ekoizteko. Kolore-legenda: berdea lehengaien sarrerei dagokie; laranja, energia-sarrerei; grisa, hondakin-irteerei; eta urdina, etapa bakoitzaren ondoren lortutako irteerei. Izartxoak * aurretik modelatutako aldagaiak adierazten ditu.....	178
8.2. Irudia. BHET-m monomeroaren ekoizpenean inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama (% 10etik gora).....	181

8.3. Irudia. BHET-ref monomeroaren inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama. ....	182
8.4. Irudia. BHET-m eta BHET-ref produkzioaren inpaktuen grafiko normalizatua.....	184
8.5. Irudia. TPU-m 1:2:TPUen sintesi prozesu osoaren eskema. Izartxoak (*) aurretik modelatutako aldagaiak adierazten ditu. ....	186
8.6. Irudia. TPU-m 1:2:1 laginaren sintesirako inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama. .	188
8.7. Irudia. TPU-m laginen inpaktu-kategorien grafiko normalizatua. ....	190
8.8. Irudia TPU-ref 1:2:1 laginaren sintesi-prozesuaren eskema. ....	191
8.9. Irudia. TPU-ref 1:2:1 laginaren inpaktu-ekarpen nagusien zuhaitz-diagrama. ....	192
8.10. Irudia. Sintetizatutako TPU-m eta TPU-ref laginen inpaktu-kategoria garrantzitsuenen grafiko normalizatua. ....	194
8.11. Irudia. TPU-m eta TPU-petropoliola ekoizteko produkzioaren inpaktuen grafiko normalizatua. ....	196

**III. ERANSKINA- Laburduren zerrenda**

<sup>1</sup> H NMR	Protoi erresonantzia magnetiko nuklearra
ADN	Adiponitrilo
AFM	Indar atomikoren mikroskopia
BHET	Bis(2-hidroxietyl) tereftalatoa
BZA	Bizi-zikloaren azterketa
DEG	Dietilen glikola
DMA	Analisi dinamiko mekanikoa
DMSO	Dimetil sulfoxidoa
DMT	Dimetil tereftalatoa
DSC	Ekorketa diferentzialeko kalorimetria
EG	Etilen glikola
FTIR	Fourier-en transformatu bidezko infragorri espektroskopia
G	Produktu glikolizatua
GPC	Gel iragazkorreko kromatografia
GPR	Glikolisi erreakzio produktua
HDI	Hexameten diisozianatoa
HDPE	Dentsitate altuko polietilenoa
HHV	Goiko berotze-ahalmena
HMDA	Hexametilendiamina
HS	Segmentu zurruna
IF	Frakzio disolbaezina
IV	Biskositate intrintsekoa
LDPE	Dentsitate baxuko polietilenoa
LHV	Beheko berotze-ahalmena
MA	Anhidrido maleikoa
MDA	Metilendianilina
MDI	Metilen difenilo diisozianatoa
MFI	Urtze fluxu-indizea
Mt	Miloi tona
PCL	Polikaprolaktona
PET	Poli(etilen tereftalato)a
pMDI	Metilen difenilo diisozianato polimerikoa
PG	Propilen glikola
PS	Poliestirenoa

PU	Poliuretanoa
PU-Gly	Poliuretano termoegonkor glikolizatua
PVC	Polibinil kloruroa
RPET	Birziklatutako poli(etilen tereftalato)a
rpm	Bira minutuko
RPU	Birziklatutako poliuretanoa
SS	Segmentu malgua
TA	Azido tereftalikoa
TDI	Tolueno diisozianatoa
TEG	Trietilen glikola
TGA	Analisi termograbitmetrikoa
THF	Tetrahidrofuranoa
TPU	Poliuretano termoplastikoa
TPU-Gly	Poliuretano termoplastiko glikolizatua
UP	Poliester asegabea
UV	Ultramorea
UNEP	Nazio Batuen ingurumen-programa
VOC	Konposatu organiko lurrunkorra
WCA	Uraren kontaktu-angelua

#### IV. ERANSKINA - Sinboloen zerrenda

$a^*$	Gorri-berde espektrofotometria parametroa
$b^*$	Hori-urdin espektrofotometria parametroa
$E$	Trakzio/Flexio modulu elastikoa
$E'$	Pilatze-modulua
$E'_{T\alpha+50}$	Pilatze-modulua kautxu eremuan
$H$	Hidrogenoaren pisua
$I_{OH}$	Hidroxilo indizea
$L^*$	Argitasun-iluntasun espektrofotometria parametroa
$M_{eq}$	Pisu-baliokidea
$M_n$	Zenbakizko masa molekularra
$M_w$	Pisuzko masa molekularra
$P$	Potentzia
$Pt$	Puntua
$Q$	Energia-kontsumoa
$t$	Denbora
$T$	Tenperatura
$\tan \delta$	Fase angeluaren tangentea
$T_d$	Degradazio maximoaren tenperatura
$T_g$	Beirazko trantsizio tenperatura
$tkm$	Pisua bider distantzia (tona bider kilometroak)
$T_m$	Urtze-tenperatura
$T_t$	Egonkortasun termo-mekanikoa galtzen duen tenperatura
$W$	Hezetasunaren pisua
$WI$	Zuritasun-indizea
$X_c$	Kristaltasun maila
$\alpha$	DMAko erlaxazioa
$\Delta E^*$	Kolore-desberdintasuna laginaren eta estandar zuriaren artean
$\Delta H_0$	Polimero % 100 kristalino baten urtze-entalpia
$\Delta H_m$	Urtze-entalpia
$\varepsilon$	Deformazioa
$\varepsilon_b$	Haustura uneko deformazioa
$\eta$	Errendimendua
$\sigma$	Makurdurarekiko erresistentzia
$\sigma_b$	Gehieneko deformazioa ematen den trakzio erresistentzia



$\sigma_y$	Muga elastikoko trakzio erresistentzia
$\nu$	Saretze-dentsitatea

