

DESPOLIMERIZACIÓN QUÍMICA DE PLA PARA CONVERTIRLO EN UN PLÁSTICO DE ECONOMÍA CIRCULAR

CITINO, Aitana¹

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL/CONICET,

²Laboratorio de Química Orgánica Aplicada

Director: Guastavino, Javier

Codirectora: Gilbert, Elangeni

Área: Ciencias Biológicas

Palabras claves: PLA, Reciclado, L-Láctido.

INTRODUCCIÓN

El plástico tiene un rol primordial en el estilo de vida moderno y está implicado en prácticamente todas las actividades humanas (Geyer, R.; 2017). Dada su durabilidad y baja tasa de reciclado/reutilización, se está transitando una crisis global de procesamiento de residuos con serias implicancias medioambientales. Esto, ha motivado investigaciones en la generación de plásticos desde fuentes renovables y biocompatibles y la implementación de metodologías de reciclado (García, J. M.; 2021). El reciclado mecánico es la principal herramienta de reutilización de los polímeros plásticos, pero tiene el inconveniente de que los mismos pierden sus propiedades mecánicas originales. Una estrategia alternativa es el “reciclado químico a monómero” (**CRM**), la cual se proyecta como la mejor opción para lograr una verdadera economía circular, y representa una oportunidad de innovación y desarrollo productivo.

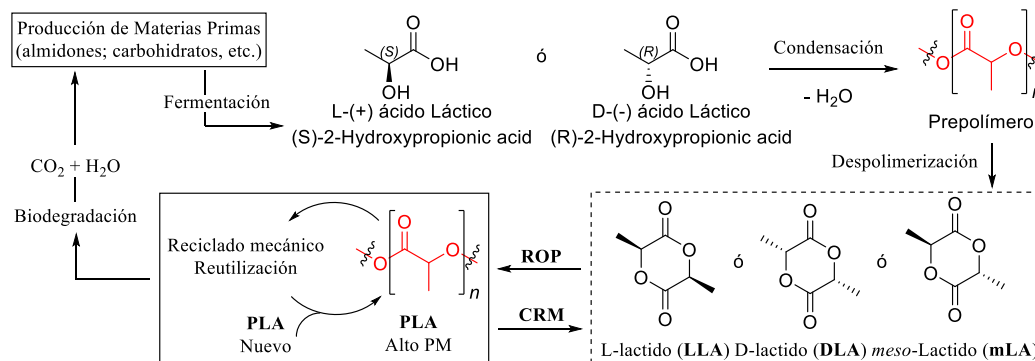
El ácido poliláctico (**PLA**) es el polímero plástico comercial bio-basado más utilizado (Rosenboom, J.-G.; 2022). Su síntesis es un proceso en etapas, cuyo paso final es la polimerización por apertura de anillo (**ROP**) del dímero cíclico Láctido (esquema 1) (Gruber, P. R.; 2001). La vía sintética actual es un proceso que demanda recursos alimenticios y alta cantidad de energía. Por esto, es importante la investigación y desarrollo de metodologías que puedan recuperar y reutilizar los componentes de este. Obtener el monómero cíclico Láctido por “despolimerización por cierre de anillo” (**CRM**) del **PLA** requiere temperaturas $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura, produce reacciones secundarias que afectan negativamente la selectividad y rendimiento, por formación de subproductos. Por esto, se necesita el desarrollo de sistemas que permitan obtener el monómero cíclico a temperaturas moderadas y bajo condiciones de reacción que eviten la epimerización y/o deshidratación. Recientemente se demostró que solventes que interaccionan con el Láctido producen una disminución de la temperatura necesaria para la despolimerización (Cederholm, L.; 2022).

Título del proyecto: Despolimerización química de plásticos como materia prima para el desarrollo y/o funcionalización de materiales bio-basados

Instrumento: Innovar Santa Fe - ASACTEI PEICID-2021-149. Convocatoria: 2021

Organismo financiador: ASACTEI - Director: Vaillard, Santiago





Esquema 1. Ciclo del Poli-Láctido (PLA): Obtención de Láctico por fermentación de materias primas, su conversión en Láctido, síntesis de **PLA** por ROP y alternativas de disposición del PLA.

En el presente trabajo se propuso el estudio de **CRM**¹ del **PLA** utilizando DMF como solvente (Cederholm, L.; 2022). Con los catalizadores más activos se realizó una optimización del sistema en cuanto a concentración, temperatura, tiempo. La intención fue el desarrollo de una metodología más eficiente, sostenibles y eco-compatibles.

OBJETIVOS

Estudiar la despolimerización química de residuos de PLA al monómero cíclico Láctido como estrategia económica, accesible, no tóxica, sustentable y escalable

Investigar distintos solventes y catalizadores que suavicen las condiciones de reacción, minimicen las reacciones secundarias y maximicen el rendimiento.

METODOLOGÍA

El **PLA** utilizado para realizar los ensayos es una muestra comercial de filamento para impresoras 3d, marca grilon3 Batch: 01100569. Características técnicas: Diámetro 1,75 mm, densidad: 1,25 g/cm³, T: 195-215 °C cumple con norma iso9001. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron adquiridos en un espectrómetro digital multinuclear Bruker Avance de 300 MHz.

Ensayos de despolimerización

Las reacciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio con tapas a rosca de volumen variable o balón de una boca de 50 – 100 mL equipados con un agitador magnético. En las reacciones en que se realizó toma de muestra a distintos intervalos de tiempo el balón utilizado tenía más de una boca.

La concentración del polímero (0,25 M, 0,5 M, 1 M y 2 M), el catalizador (orgánico o metálico), el porcentaje de catalizador (5%, 10%, 20% y 200% respecto a los moles de polímero), el tiempo (1 h, 5h, y 24 h) y la temperatura (120 °C, 135 °C, 150 °C y 160 °C) de la reacción son variadas a modo de estudiar su efecto en la reacción de despolimerización y reacciones secundarias. Las condiciones de reacción fueron modificadas de una por vez, realizando una optimización univariable.

En una reacción típica (0.144 g; 1.0 mmol) de **PLLA** (poli-L-láctico) fue agregado a temperatura ambiente a un equipo de reacción cargado con 2 mL de DMF y un 10% de catalizador respecto del mmol de PLA añadido. La mezcla de reacción fue llevada a un baño seco previamente calentado a una temperatura predeterminada (inicialmente 150 °C, luego se varia para optimizar la misma). Al finalizar, la reacción fue enfriada a t. amb.

¹ Los detalles de las reacciones y catalizadores utilizados no se describen por cuestiones de confidencialidad.

y se realizó una extracción múltiple líquido-líquido con acetato de etilo, donde el Láctido es soluble y el **PLLA** no. Posteriormente el solvente orgánico se separó, se secó con Na_2SO_4 , se filtró, se concentró a presión reducida en rotavapor y finalmente fue llevada a sequedad con bomba de vacío. El crudo obtenido fue analizado por cromatografía en capa delgada (TLC) sobre sílica gel. Para ello, en una placa de sílica, soportada sobre aluminio, rectangular de aproximadamente 3 x 5 cm se sembró por separado la reacción, y el catalizador. Previo a la siembra las muestras fueron disueltas en diclorometano. Se realizó el ensayo empleando como solventes de elución mezclas de hexano/acetato de etilo en relación 3:1 y 7:1. Finalizada la corrida la placa fue revelada con permanganato de potasio.

En la etapa de optimización del sistema el Láctido generado en la despolimerización fue cuantificado por RMN utilizando Fumaronitrilo como estándar interno, cloroformo deuterado como solvente y Cl_3CH residual como referencia interna. Para esto, finalizada la reacción y previo a la extracción se añadió como sustancia patrón 1 mmol de Fumaronitrilo. Luego de la extracción y secado se toma una fracción representativa del crudo de reacción, la cual fue puesta en el tubo de RMN y diluida con el solvente deuterado. El análisis espectroscópico se realizó asignando las señales de los posibles productos según la bibliografía. El cálculo de los rendimientos de los productos de reacción se hace en función del área de los protones de los mismos relativa al área de los protones del Fumaronitrilo agregado.

Resultados

Se realizó la caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del **PLA** comercial observándose las señales localizadas a $\delta_{\text{H}} = 5,18$ (q, 1H, CH) y 1,60 ppm (d, 3H, CH_3), las cuales son asignadas respectivamente a el metino (CH, Z) y el metilo (CH_3 , y) de la unidad monomérica repetitiva del polímero (Figura 1). Dada la baja solubilidad del **PLA** utilizado, debido a su alto peso molecular, el espectro de RMN del mismo tiene señales muy bajas y con poca definición, por esto, la señal a $\delta_{\text{H}} = 4.33$ ppm atribuida a el metino del grupo terminal del polímero (z' en Figura 1) no se observa; y se utiliza una imagen de bibliografía para mayor claridad (Pérez, J. M.; 2022). En el espectro adquirido no se observan impurezas, por lo cual, se asume que el PLA comercial es apto para los ensayos de despolimerización.

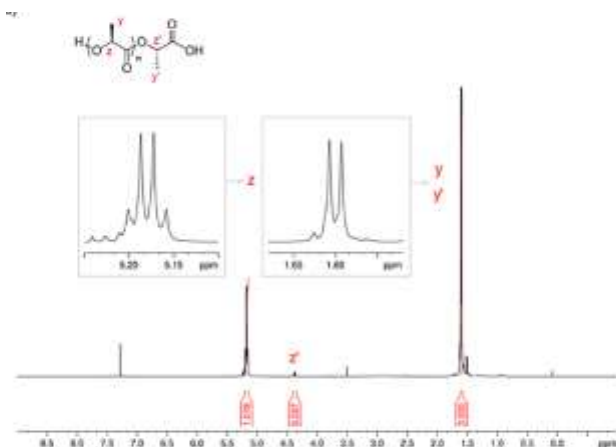


Figura 1. Imagen del espectro de ^1H – RMN del L-PLA

En cuanto a los espectros de las reacciones de despolimerización pueden observarse las señales localizadas a $\delta_{\text{H}} = 5,20 - 5.12$ (q, 2H, CH) y 1,59 – 1.57 ppm (d, 6H, CH_3), las

cuales son asignadas respectivamente a el metino (CH) y el metilo (CH₃) del monómero cíclico Láctido (Figura 2). Dependiendo de las condiciones de reacción el Láctido se observaba como producto exclusivo o como mezclas de isómeros y productos de degradación. Esto, nos permitió seleccionar los catalizadores de mejor desempeño y estudiar las condiciones de reacción que favorecen o no la reacción de despolimerización selectiva y en alto rendimiento. Se seleccionó un catalizador orgánico como el de mejor desempeño, cuando el mismo se utiliza como solvente y catalizador a la vez (200 %) a una concentración de 1 M del PLA. En la mejor condición encontrada, a 135° durante 24h, se obtuvo un 68% de Láctido, sin observarse la presencia de isómeros o impurezas, por lo cual se estima que la reacción puede ser optimizada.

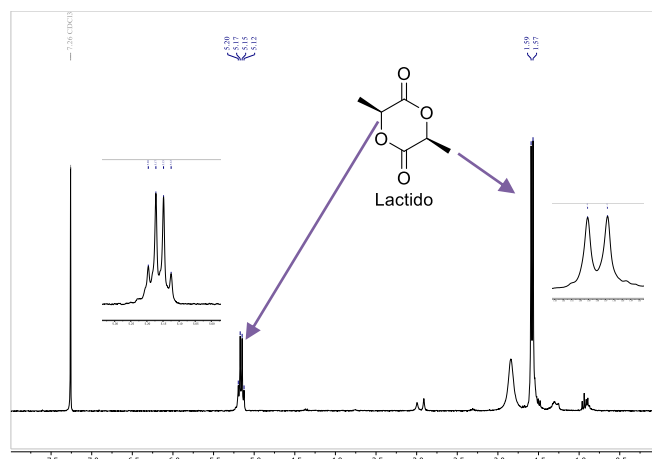


Figura 2. Imagen del espectro de ¹H – RMN de una reacción de despolimerización procesada.

CONCLUSIONES

La despolimerización eficiente y selectiva del **PLA** en el monómero cíclico Láctido es considerada un desafío importante debido a las reacciones de epimerización y eliminación. Por esto, normalmente la CRM no es considerada como un método práctico de reciclado del **PLA**. Nosotros observamos que la misma puede ser llevada a cabo en condiciones moderadas usando DMF como solvente. La condición encontrada es una metodología prometedora ya que la obtención del Láctido permite reiniciar el ciclo de polimerización, por lo que al lograr llevar la reacción a gran escala se obtendría una buena alternativa al reciclado de este tipo de plástico.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Cederholm, L.**; Wohler, J.; Olsén, P.; Hakkarainen, M.; Odellius, K., **2022**. "Like Recycles Like": Selective Ring-Closing Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) to L-Lactide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202204531
- Garcia, J. M.**; Robertson, M. L., 2017. The future of plastics recycling. *Science*, 358, 870-872.
- Geyer, R.**; Jambeck, J. R.; Law, K. L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science. Advance*, 3, e1700782.
- Gruber, P. R.**; Hall, E. S.; Kolstad, J. J.; Iwen, M. L.; Benson, R. D.; Borchardt, R. L., 2001. U.S. Patent 6,277,951, 2001.
- Rosenboom, J.-G.**; Langer, R.; Traverso, G., 2022. Bioplastics for a circular economy. *Nature Review Material*, 7, 117–137.
- Peréz, J. M.** Ruiz, Cr.; Fernández, I. J. *Chem. Educ.* 2022, 99, 1000–1007