

Poliesterren Jasangarritasuna: Jatorri Berriztagarrietatik Birziklapen

Kimikora

Polyester Sustainability: From Renewable Origins to Chemical Recycling

Elena Gabirondo^{1*}, Xabier Lopez de Pariza¹, Agustin Etxeberria¹, Haritz Sardon¹

POLYMAT eta Polimero eta Material aurreratuak: Fisika, Kimika eta Teknologia saila, Kimika

Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea EHU.


LABURPENA: Plastikoen ekoizpena eta kontsumoa etengabe handitzen ari da, eta horrek ingurumen-arazo larriak eragiten ditu. Testuinguru honetan, polimero jasangarri eta zirkularren garapena funtsezkoa da trantsizio ekologikoan aurrera egiteko. Lan honek poliestertan jartzen du arreta, bi arrazoiengatik: batetik, haien erabilera zabalagatik (PET, PLA, PEF...), eta bestetik, egitura hidrolizagarriak izateak birziklapen kimikorako aukera ematen duelako. Poliester jasangarriak bi ikuspegitatik aztertzen dira: lehengai berriztagarrietatik abiatutako sintesia, eta bizi-zikloaren amaieran degradagarritasuna eta birziklagarritasuna. Bereziki, birziklapen kimikoak, polimeroa bere monomeroetan edo beste produktu baliotsu batzuetan banatzeko prozesuak, aukera ematen du polimero horiek kalitatea galdu gabe berrerabiltzeko. Hidrolisia, glikolisia edo metanolisia bezalako metodoak aztertzen dira, baita horien eraginkortasuna eta eskalagarritasuna ere. Azkenik, lanak jasangarritasunaren ikuspegi orokorra ematen du: karbono-aztarna, baliabide fosilen murrizketa, eta zirkulartasun-printzipioen betetzea kontuan hartuz. Lan honen helburua, poliestertan jasangarriagoak sortzeko norabideak identifikatzea da, ekonomiaren eta ingurumenaren arteko oreka bilatuz.

HITZ GAKOAK: poliester, jasangarritasuna, iturri berriztagarriak, birziklapen kimikoa, ekonomia zirkularra, polimero degradagarriak

ABSTRACT: *The production and consumption of plastics is continuously increasing, leading to serious environmental problems. In this context, the development of sustainable and circular polymers is essential for advancing the ecological transition. This work focuses on polyesters for two main reasons: firstly, because of their widespread use (PET, PLA, PEF...), and secondly, because their hydrolyzable structures allow for chemical recycling. Sustainable polyesters are examined from two perspectives: synthesis from renewable raw materials, and degradability and recyclability at the end of their life cycle. In particular, chemical recycling, the processes by which the polymer is broken down into its monomers or other valuable products, offers the possibility of reusing these materials without loss of quality. Methods such as hydrolysis, glycolysis, and methanolysis are explored, along with their efficiency and scalability. Finally, the work provides a general perspective on sustainability, considering carbon footprint, the reduction of fossil resource use, and compliance with circularity principles. The aim of this work is to identify pathways for creating more sustainable polyesters, seeking a balance between economic and environmental considerations.*

KEYWORDS: polyester, sustainability, renewable resources, chemical recycling, circular economy, biodegradable polymers

1

***Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Elena Gabirondo, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea EHU, Manuel de Lardizabal pasealekua, 3, 20018 Donostia.  <https://orcid.org/0000-0001-9635-0790>, elena.gabirondo@ehu.eus

Nola aipatu / How to cite: Gabirondo, Elena; Lopez de Pariza, Xabier; Etxeberria, Agustin; Sardon, Haritz (2026). << Poliestertan Jasangarritasuna: Jatorri Berriztagarrietatik Birziklapen Kimikora >>, Ekaia, 49, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.27541>)

Jasoa: maiatzak 15, 2025; Onartua: otsailak 25, 2026

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2026 UPV/EHU



Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentzian dago

1. SARRERA

Plastikoak munduko kontsumo produktu sintetiko ugariena dira, 2023an 413 milioi tona metrikora iritsi zen urteko ekoizpena[1]. Material hauek hainbat aplikaziotarako erabiltzen dira, hala nola ontzi arinetarako, eraikuntzarako, elektronikarako, gailu biomedikoetarako eta energia biltegitzeko, pisu arina, kostu txikia, prozesagarritasun erraza eta beste hainbat abantaila dituztelako. Maila molekularrean, plastikoak monomero kate luzeak dira, eta kate horien mugimenduak eta antolamenduak zehazten dituzte materialen propietateak. Izan ere, propietateak ez dira soilik monomeroen egituretara mugatzen, pisu molekularren banaketa eta kristaltasuna ere funtsezko faktoreak dira. Abantaila horiek gorabehera, bizitza baliagarriaren amaieran hondakin plastikoen kudeaketak ez du aurrera egin ekoizpenaren erritmo berean; ondorioz, degradatzen ez diren hondakin plastikoen pilaketak eragin negatiboa sortu du ingurumenean, ez bakarrik plastikoen bolumen handiagatik, baita ingurumenean aurkitu daitezkeen mikroplastikoengatik ere.

Plastikoen erabilera jasangaitzaren inguruko kezka geroz eta handiagoa da, eta gizartea ahalegin handia egiten ari den arren plastikoen kontsumoa murrizteko, (10 milioi tona murriztu dira 2018tik hona[1]), plastikoen ekoizpena handia izaten jarraitzea espero da datozen urteetan. Beraz, plastikoentzat bizitza baliagarria amaitu ondorenerako irtenbideak bilatu behar dira, eta polimero jasangarriak diseinatu eta ekoitzi. Polimero jasangarriak material plastikoak dira non ingurumenean, kontsumitzaileen osasunean eta ekonomian eragin kaltegarririk ez duten sortzen[2]. Polimero jasangarriek honako baldintzak bete behar dituzte a) lehengai berriztagarrien bidez ekoiztea, b) sintesian disolbatzaile organikoen erabilera murriztea, berotegi-efektuko gasen isurketa eta horiek ekoiztean sortzen diren hondakinak gutxitzeko, c) ekoiztako plastikoen bizitza amaiera bideragarria, hau da, materiala bere erabilera amaitzean berrerabili, mekanikoki edo kimikoki birziklatu, edota baldintza kontrolatuetan biodegradatu ahal izatea, hondakin iraunkor bihurtu gabe eta bere balioa zirkulazioan mantenduz.

Europar Batasuneko Ingurumen Batzordea buru-belarri ari da lanean plastiko komertzialen jasagarritasuna areagotzeko politika eta programa espezifikoak aplikatzen, eta ahalegin berezia egiten ari da produktu polimerikoen zirkularitatea hobetzeko eta egungo hondakin-tasak murrizteko. Izan ere, Europar Batasuna plastikoen egungo ekoizpen linealetik ekoizpen zirkularerako trantsizioa gidatzen ari da, plastiko berriak fabrikatzeko kalitate handiko iturri gisa plastikozko hondakinak erabiltzea gomendatuz[3].

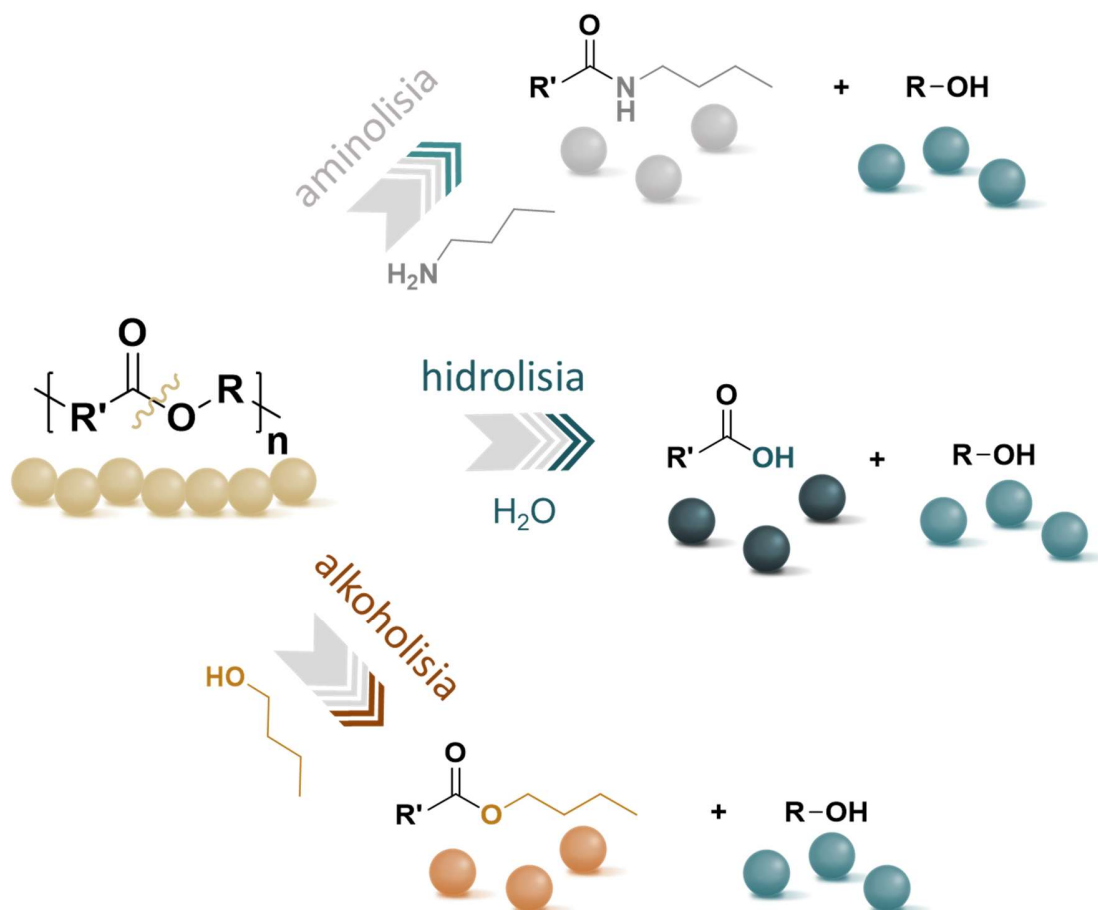
Hala ere, bidea hasi besterik ez da egin; bildutako hondakinen % 23,4ak zabortegean bukatu zuen 2020an, % 42a energia berreskuratzeko erabili zen eta gainerakoa birziklatu egin zen, % 34,6. Joera horrek etorkizun handikoa dirudi, birziklapena % 117 igo baita eta zabortegeetan utzitako hondakinak % 46 murriztu baitira 2006tik hona[1]. Zoritxarrez, gaur egun birziklatzen diren plastikoak ia beti mekanikoki birmoldatzen dira erabilera berria emango zaien materialak lortzeko. Izan ere, plastikoak sailkatzeko tekniken mugak direla eta, gehigarriak, kutsatzaileak, gaizki sailkatutako polimeroak edo geruza anitzeko produktuak nahasten dira hondakin plastikoen birziklatze prozesuetan, eta horrek kalteak sortzen ditu, hots, lortutako plastiko birziklatuak balio erantsi txikiko aplikazioetarako bakarrik eginez baliagarri.

Beraz, birziklatze mekanikoak plastikoak berrerabiltzea ahalbidetzen duen arren, birziklatze prozesua mugatua da, denborarekin materialek hasierako propietateak galtzen baituzte eta ondorioz, jatorrizko aplikaziorako erabilgaitz bihurtzen dira. Bestalde, birziklatze mekanikoaren ordeztan birziklatze kimikoa aplikatu daiteke, polimeroari birziklatze-ziklo amaigabea emanez. Birziklatze metodo honek plastikoa despolimerizatzen du, hau da, polimero-kate luzeak hausteko prozesu kimiko baten bidez materiala osatzen duten monomero edo oligomeroetan banatzen du, eta ondoren jatorrizko materialaren antzeko propietateak dituen plastiko berria polimerizatzeko (birziklapena) edo balio erantsiko beste produktu batzuk lortzeko (ingelesez, upcycling) aukera ematen du[4].

Birziklapen kimikoko estrategiei dagokienez, polimero sintetikoak honela sailka daitezke: C-C loturak dituzten polimeroak eta C-N eta C-O loturak dituzten polimeroak[5]. C-O eta C-N loturen bidez lotutako eskeleto heteroatomikoak dituzten polimeroen despolimerizazio erreakzioak (adibidez, PET, poliamidak eta poliuretanoak) nahiko errazak izaten dira, energia askea berezki gertu izaten dutelako poliolefinekin alderatuz gero, C-O edo C-N loturak normalean C-C edo C-H loturak baino ahulagoak izaten baitira[5]. Ekoizpen handieneko polimero batzuk, hala nola polietilenoa (PE) edo polipropilenoa (PP), jatorrizko materialak lortzeko despolimerizatzea oso zaila izaten da, C-C eta C-H loturak dituztelako eta ondorioz, plastiko horiek energia berreskuratzeko material gisa erabiltzen dira, pirolisi-prozesuan energia kantitate handia sortzen dutelako[5].

Eskeletoan heteroatomoak dituzten polimeroen C-O eta C-N lotura ahulengatik nahiko erraz ematen dira despolimerizazio erreakzioak[5]. Normalean, despolimerizazio erreakzioa talde nukleofilo baten bidez gauzatzen da; nukleofilo horrek karbonilo taldearekin erreakzionatzen du eta horrek katea zatitzea eragiten du. Polimero heteroatomikoak bi despolimerizazio metodo bidez despolimerizatu

daitezke, solbolisi bidez, zehazki hidrolisi, alkoholisi edo aminolisi bidez, eta despolimerizazio termiko bidez.

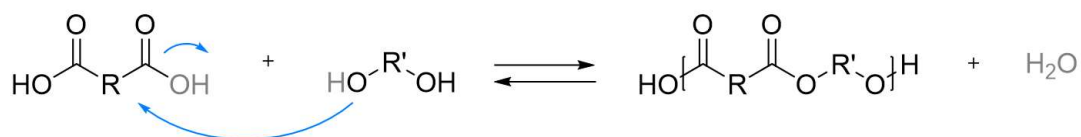


1. irudia. Solbolisiaren eskema, aminolisia, hidrolisia eta alkoholisia azaltzen dituena.

Solbolisian disolbatzaileak nukleofilo gisa jarduten du ordezkatzeko- edo eliminazio-erreakzioak gauzatzeko[6]. Metodo hori erabiltzeak polimeroa despolimerizatzea ahalbidetzen du polimero beraren birsintesia ahalbidetzen duten monomeroetan, baina baita balio erantsi handiko monomeroetan ere[7]. Despolimerizazio termikoa, aldiz, polimero bat monomeroetan despolimerizatzean datza, tenperatura erabiliz[6]. Prozesu horrek ez du errektiborik erabiltzen; hala ere, kasu batzuetan katalizatzaile bat gehitzen da despolimerizazio prozesua hobetzeko.

Heteroatomoak dituzten polimeroen artean poliesterrak dira gehien aztertu direnak eta horien artean polietilen tereftalatoa (PET).

Poliesterrak 1926an aurkitu zituen Wallace Carothersek Ameriketako Estatu Batuetako DuPont enpresako laborategietan. Poliesterrarekin batera, poliamidak ere sintetizatu zituen lehen aldiz Carothersek, polikondentsazio-erreakzioen oinarria zehaztuz. Poliesteren kasuan, diazido karboxilikoek eta diolen arteko konbinazioak zuntz sintetikoak ematen zituela erakutsi zuen, inoiz ikusi gabeko propietateak zituzten materialak sortuz. Polimero horien izaera itzulgarria ere aztertu zuen, izan ere, polimerotik berriro ere monomeroak lortzeko gaitasuna dute poliesterrekin, pisu molekular handiko kateak lortzeko arazoak sortuz (2. irudia)[8].



2. irudia. Carothersek aurkitutako poliesteren sintesiaren eskema.

Carothersen lan aitzindariaren ondoren, ikertzaile askok aztertu dituzte poliesterrak, hala nola polietilen tereftalatoa, 1941ean John Whinfield eta James Dickson zientzialari britainiarrek lehen aldiz sintetizatua. Hainbat propietateetako poliesterrak sortu izan dira, eta beraz, hainbat aplikaziotan erabilgarri dira, hala nola biomedikuntzan, ontzi arinen industrian, eraikuntzan, elektronikan, ehungintzan eta automobilgintzan (3. irudia)[8].



3. irudia. Poliesterrak aplikazio nagusiak.

PETA gehien ekoizten den poliesterrak bat da, urtero 4,14 milioi tona merkaturatuz Europan[1]. Polimero hau dimetil tereftalatoaren (DMT) eta etilen glikolaren (EG) arteko erreakzioaren bidez sintetizatu ohi da industrialki.

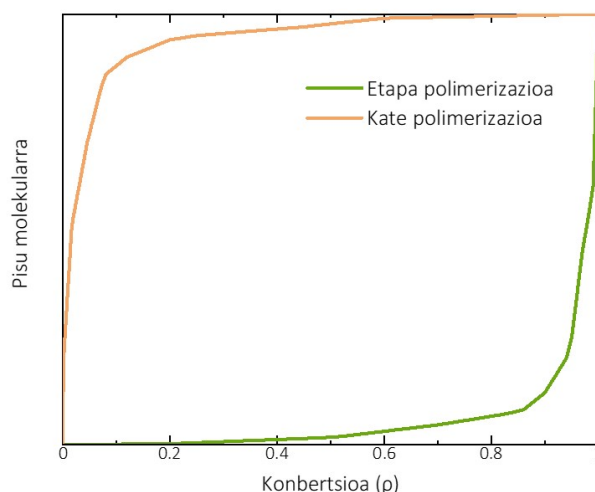
Poliesterrak etapa polimerizazio eta kate polimerizazio bidez presta daitezke, eta bien arteko alde nagusia pisu molekularrean dago. Etapa polimerizazioa monomerotik abiatuta dimeroen sintesiarekin hasten da eta sortutako katearen tamaina handituz doa pisu molekular handiko polimeroak lortu arte. Pisu molekular handiak luzera desberdinetako oligomeroen konbinazioaren bidez lortzen dira eta horregatik konbertsio-maila altuak behar dira (4. irudia, lerro berdea)[9]. Aipatu bezala, Carothersek polikondentsazio-erreakzioaren printzipioak adierazi zituen, eta konbertsioak polimerizazio-mailarekiko duen mendekotasuna ezarri zuen (1. ekuazioa)[9].

$$X_n, \text{ etapa polimerizazioa} = \frac{2}{2 - \rho f_{avg}} \quad (1)$$

Non X_n polimerizazio-maila den, ρ konbertsioa, eta f_{avg} sistemaren batez besteko funtzionaltasuna.

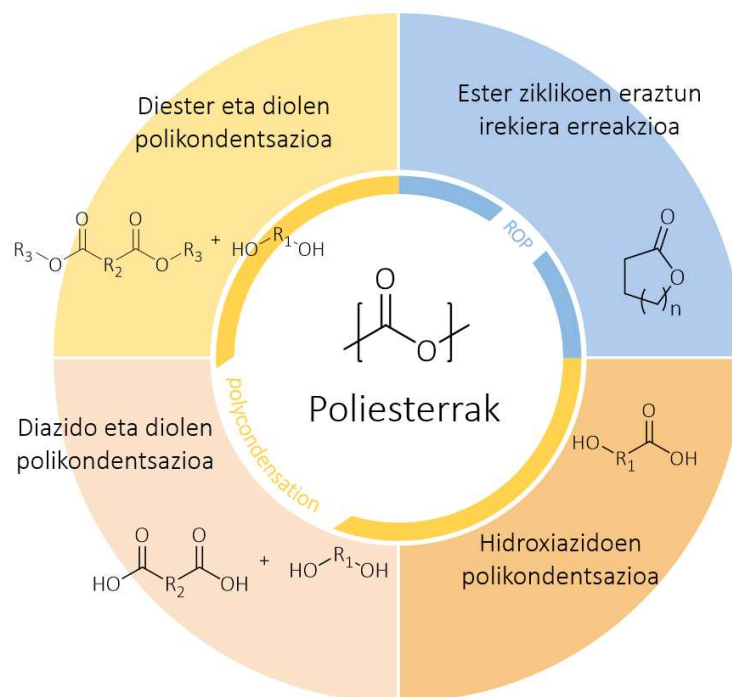
Hala ere, polimerizazio-metodo honen bidez pisu molekular altuak lortzeko polimeroen sintesian baldintza batzuk bete behar dira: monomeroen funtzionaltasuna 2 izatea, talde funtzionalen arteko estekiometria 1 izatea, albo-erreakzioen murrizketa, erreakzio-konbertsio altuak (% 99,9) eta kondentsatuen deuseztatze eraginkorra, hala nola ura eta metanola[9].

Kate polimerizazioaren kasuan, polimerizazioari hasiera emango dion erreakzioak gertatu behar du, normalean hastarazle baten laguntzaz, non bitarteko erreaktiboak eratzten den. Gero, hedatzea deritzona gertatzen da, bertan bitarteko erreaktiboak monomeroari eraso egingo dio eta espezie aktibo berria sortuko du, horrela monomeroak etengabe gehituz. Pisu molekularra kateari monomeroa gehituz handitzen da, eta ez hainbat kateren konbinazioaren bidez; horrek pisu molekularren sakabanaketa baxua izatea eragiten du. Kasu horretan, pisu molekularra erreakzioaren hasieratik handitzen da (4. irudia, lerro laranja)[9].



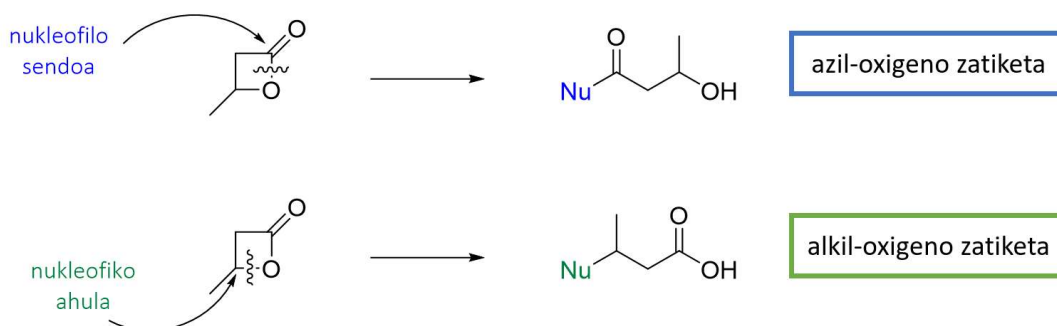
4. irudia. Pisu molekularra konbertsioaren aurrean polimerizazio-metodo desberdinentzat: etapa polimerizazioa eta kate polimerizazioa.

Poliesterraren sintesirako kate polimerizazioa erabiltzen denean, ester ziklikoen eraztun irekiera polimerizazioa (ingelesez ring-opening polymerization (ROP)) da erabilitako bidea (5. irudia)[10–12].



5. irudia. Poliesterren sintesi-metodo nagusien irudikapen grafikoa.

Eraztun irekiera bidezko monomero ziklikoen polimerizazioak arreta handia erakarri du, pisu molekular (PM) handiko poliesterrek lortzeko metodo erraza baita. ROPan monomeroa kate aktiboaren muturrera gehituz doa eta polimerizazioa bi modutan eman daiteke: azil-oxigeno edo alkil-oxigeno apurketa bidez (6. irudia)[13]. Hainbat poliester sintetizatzen dira ROP bidez, hala nola polilaktida (PLA) eta polikaprolaktona (PCL). Polimerizazio metodo honen abantaila nagusia polimero ongi definituak, sakabanatze baxuekin eta PM altuekin lortzeko aukera dagoela da. Hala ere, polimerizazioa aurrera eramateko monomero ziklikoak behar direnez, ROP bidez polimerizagarriak diren monomeroetara mugatzen da prozesua[10–12][14–16]. Gainera, kasu askotan, monomero ziklikoa prestatzea ez da erraza eta hainbat urratsetako sintesi prozedura konplexua behar izaten da.



6. irudia. Kate polimerizazioa azil-oxigeno edo alkil-oxigeno zatiketa erabiliz.

Kate polimerizazioaz gain, poliesterrak etapa polimerizazio bidez ere presta daitezke. Etapa polimerizazioan hiru metodo nagusi erabil daitezke: diazidoen eta diolen arteko polikondentsazioa, diesterren eta diolen arteko polikondentsazioa eta hidroxiazidoen polikondentsazioa (5. irudia). Diolen eta diazido edo diesterren arteko polikondentsazioa da poliesterrak ekoizteko industrian gehien ikertu den ibilbidea. Metodo horren abantaila nagusia monomero horien aukera zabala dagoela da, ziklazio etapa gehigarri behar izan gabe, eta, horren ondorioz, prozesua ekonomikoki eskuragarriagoa eta azkarragoa da. Hala ere, desabantaila nabarmen batzuk ere baditu. Adibidez, prozesu honek polimerizazio-baldintza gogorak eskatzen ditu, hala nola tenperatura altuak, kondentsatua ezabatzen hutsunea, eta PM altuak lortzeko estekiometriaren kontrol bikaina[9–12].

Aipatutako bi polikondentsazio moduez gain, poliesterrak hidroxiazidoen polikondentsazioaren bidez ere lor daitezke. Metodo honen abantaila nagusia diazidoen eta diolen edo diesterren eta diolen arteko polikondentsazioarekin alderatuta estekiometria ez dela kontrolatu behar da. Beraz, polimerizazio baldintza egokiak aukeratuta, hau da, tenperatura ondo kontrolatua, errendimendu handiko katalizatzaile bat eta hutsunea, PM altuak lor daitezke[17].

Lehen azaldu bezala, poliesterrak polimero idealak dira despolimerizatorako, nukleofiloek ester lotura erraz aktiba dezaketelako. Poliesterraren arabera, hainbat bide erabil daitezke: solbolisi bidezko despolimerizazioa edo ester zikliko monomeroa lortzeko despolimerizazioa. Jehanno et al.-ek PET polimeroa glikolisi bidez despolimerizatu zuten, non etilen glikol monomeroak polimeroaren esterrari erasotzen dion, loturaren haustura sortuz[18]. Ondorioz, bis(2-hidroxietil) tereftalato monomeroa eratzten da (BHET), ziklo itxiko birziklatze-prozesu batean PET polimeroa birpolimerizatzea

ahalbidetuko duena edo balio erantsiko monomeroen sorrera (*upcycling*). Sangroniz et al.-ek beste estrategia bat erabili zuten poli(trans-hexahidroftalida)-ko-(γ -butirolaktona) (PT6HP-ko-BL) kimikoki despolimerizatzeko[19]. Kasu horretan, kopolimeroaren sintesirako erabili ziren monomeroak ester ziklikoak ziren eta, beraz, ester ziklikoak lortzeko despolimerizazio kimikoa egin ahal izan zen. Horretarako, $ZnCl_2$ katalizatzailea erabili zen % 2ko kantitatean, toluenotan, 120 °C-an eta 60 orduko erreazio-denbora utziz, amaieran jatorrizko ester ziklikoak, trans-hexahidroftalida eta γ -butirolaktona lortu ziren. Hala ere, baldintza horiek kimikoki eraginkorrak diren arren, jasangarritasunaren ikuspegitik mugak dituzte, prozesuaren iraupen luzeak energia-kontsumo handia baitakar eta erabilitako disolbatzaileak jatorri petrokimikoa baitu; beraz, baldintza leunago eta ingurumenarekiko bateragarriagoen optimizazioa beharrezkoa dela erakusten dute. Prozesu baten jasangarritasuna modu objektiboan ebaluatzeko, ezinbestekoa da Bizi-Zikloaren Analisia (Life Cycle Assessment, LCA) bezalako tresnak erabiltzea, haiek baitira benetan ingurumen-inpaktu globala kuantifikatzeko aukera ematen dutenak.

Ikerketa-proiektu askok poliester berrien garapenean jarri dute funtsa eta ondorioz, poliester jasangarrien ekoizpena asko hobetu da, ingurumena gehiago errespetatuz[20]. Nazio Batuek bultzatutako "Garapen Jasangarriko Helburuak" misioak dituen 17 helburuen artean, plastikoekin lotura handia duen helburu bat du, 12. helburua "Kontsumo eta ekoizpen eredu jasangarriak bermatzea"[21]. Helburu horrek gizartean iturri naturalen kudeaketa jasangarria eta erabilera eraginkorra sustatzen ditu, baita hondakinen gutxitzea ere, besteak beste, prebentzioaren, murrizketaren, birziklatzearen eta berrerabiltzearen bidez. Gaur egun, gehien ekoizten diren poliesterrak ez dira jasangarriak.

Poliester jasangarrien garapena ez dago soilik material berrien diseinura mugatuta, baizik eta sintesi-prozesuen, katalisi-sistemen eta lehengaien jatorriaren birplanteamendu sakona eskatzen du. Horrenbestez, hurrengo ataletan hiru estrategia nagusi jorratuko dira jasangarritasuna ikuspegi integratu batetik lantzeko: lehenik, naturan inspiratutako katalizatzaileen garapena, metal katalizatzaileen alternatiba ez-toxiko eta termikoki egonkorak bilatzeko; bigarrenik, petroliotik eratorritako monomeroetatik biomasa-jatorriko monomeroetara igarotzea, baliabide fosilen mendekotasuna murrizteko; eta, azkenik, energia-kostu handiko polimerizazio-prozesuetatik giro-tenperaturan edo baldintza leunetan gertatzen diren erreazioetara igarotzea, ekoizpen-prozesuen inpaktu energetikoa gutxitzeko.

2. NATURAN INSPIRATUTAKO KATALIZATZAILEAK

Poliesterren sintesirako erabilitako sintesi-bidea edozein dela ere, temperatura altuak behar dira polimerizazioa gerta dadin, 150 eta 300 °C artekoak, eta horrek egonkortasun termiko handiko katalizatzailea eskatzen du[22]. Industrian katalizatzaile metalikoak erabiltzen dira, hala nola eztainu (II) oktoatoa, titanio (IV) tetrabutoxidoa eta aluminiozko eta zinkeko konplexuak. Katalizatzaile metalikoek selektibitate handia erakusten dute, oso eraginkorrak dira eta kantitate baxuak eskatzen dituzte. Hala ere, katalizatzaile hauen arazoa ingurumen- eta ekonomia-kostu handia dakartela da; iragarpen batzuen arabera, metal batzuk desagertzeko arriskuan egon litezke datozen hamarkadetan, kobaltoa eta magnesioa, adibidez[23]. Gainera, horietako batzuk toxikoak dira eta koordinazio-gaitasuna dutenez materiala garbitzeko etapa baten bidez ezabatzea ezinezkoa da, hori dela eta, aplikazio biomediko eta baita elektronikoetan ere arazoak eragiten dituzte, birziklatze-prozesuan zailtasunak sortzearekin batera[24].

Organokatalisia poliesteren sintesirako sistema katalitiko eraginkor gisa sortu da; izan ere, aldakortasun eta selektibitate handia erakusten du eta gainera, erreakzio ingurunetik kentzeko aukera ematen du, garbiketa-etapa baten bidez[9,25,26]. Hala ere, azido eta base organiko ohikoenek, hala nola azido metanosulfonikoak (MSA), 1,5,7-triazabiziklo[4.4.0]dek-5-enoak (TBD), diazabiziklo[5.4.0]undek-7-enoak (DBU) eta 4-dimetilaminopiridinak (DMAP), egonkortasun termiko txikia erakusten dute (50-110 °C), hori dela eta, ez dira egokiak polimerizaziorako[18,27]. Egonkortasun termiko baxuaren arazoa gainditzeko asmoz, azido-base nahasketa estekiometrikoak eta ez-estekiometrikoak aztertu dira, azidoaren eta basearen arteko protoi-transferentziak konposatuen egonkortasuna nabarmen handitzen duela ikusi baitzen. Adibidez, TBD:MSA, DBU:BA eta DMAP:MSA gatzak beren osagaiak baino askoz egonkorragoak dira, 300 °C-ko egonkortasun termikoa lortzen dute zenbait kasutan[27–29]. Katalizatzaile horiek oso egokiak dira poliesteren polimerizazio-erreakzioetarako, ROP bidez, L-laktidaren polimerizaziorako[29] eta polikondentsazio bidez, PETaren sintesirako, dimetil tereftalatoa (DMT) eta etilen glikola (EG) erabiliz monomero gisa[30]. Lehen aipatu moduan, organokatalizatzaileen abantailetakoa bat erreakzio-ingurunetik kentzeko aukera da, ingurumenean eta bizidunetan eragin kaltegarririk ez izateko. Hala ere, arazketa-prozedura baten beharrak urrats gehigarri bat eskatzen du ekoizpen sisteman, prozesuaren kostua nabarmen handituz, azidoaren eta baseen prezio altuekin batera. Horregatik, toxikoak ez diren organokatalizatzaileak izan litezke aukerarik oparoena, erreakzioaren ondoren ingurunetik kendu beharrik ez izateko, ez bailukete inolako ondorio kaltegarririk eragingo.

Entzimek polimerizazio-erreakzioak eta funtzionalizazio-erreakzioak modu eraginkorrean kataliza ditzaketela ikusi izan da eta sintesi kimikoaren aurrean abantaila nagusia batzuk erakusten

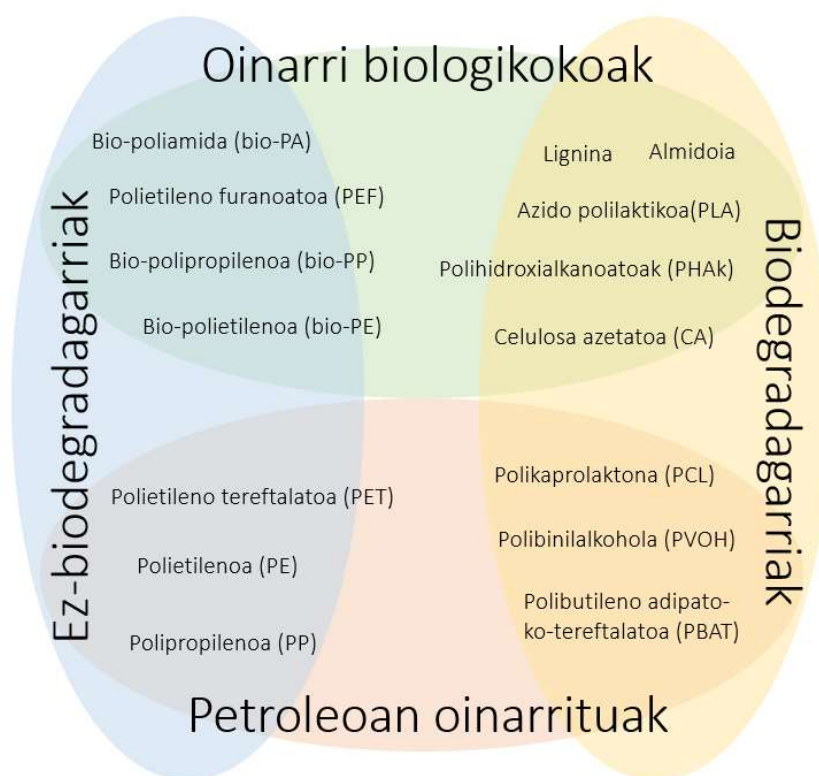
dituztela, horien artean katalizatzailearen jasangarritasuna, espezifikotasuna eta polimerizazio-prozesurako baldintza gogorren deuseztatzea[31]. Hala ere, polimerizazio-erreakzioak muturreko baldintzak eskatzen dituenean, hala nola pH-aren baldintza gogorak edo 40-50 °C-tik gorako tenperaturak, entzimen jardueraren murriztea edo desnaturalizazio prozesua gertatuko lirateke. Aminoazidoen kasuan, aldiz, tenperaturaren aurrean oso erresistenteak direla frogatu da eta aztertutako kasu gehienetan 200 °C-tik gorako degradazio-tenperaturak erakusten dituzte[32,33].

Aminoazidoak erreakzio polimerikoak katalizatzeke asko erabili ez diren arren, ikertzaile batzuek beren katalizatzaileen aitzindari gisa erabili dituzte. Sanchez-Sanchez et al.-ek dentsitate altuko taldeen bidez ordezkatu zuten L-prolina eta DBUekin konbinatuz estereokontrol handiko laktida errazemikoaren polimerizazioa gauzatu zuten[34]. He et al.-ek ere PLA sintetizatu zuten eztainu-aminoazido konplexuak erabiliz, eta pisu molekular handiko eta ondo kontrolatutako polimeroak lortu zituzten[35]. Konplexu horiek errendimendu handia erakutsi badute ere, haien kostu handiak ez ditu erabilgarriak egiten polimeroen ekoizpen-prozesuetarako eta ondorioz, aminoazidoen erabilera zuzena industrialki askoz interesgarriagoa izan daitekeela uste da. Aminoazioen egituraren talde azidoak eta basikoak daudenez eta termikoki oso egonkorak direnez, poliesteren polimerizaziorako eraginkorrak izango direla espero da, azido-base gatzaren antzera funtziona dezaketela pentsa baitaiteke. Gainera, giza gorputzean aurki daitezkeenez, ez direla toxikoak izango edo toxikotasun txikia izango dutela uste da, sintetizatutako materialak garbitzeko beharra saihestuz.

3. PETROLIOTIK ERATORRITAKO MONOMEROETATIK BIOMASATIK EGINDAKO MONOMEROETARA

Garrantzi industrialak duten polimero gehienak petroliotan oinarrituta daude; monomeroak petroliotik findu eta polimerizazioetarako erabiltzen dira. Fintzeko prozesuan baldintza gogorak erabiltzen dira, hala nola tenperatura eta presio altuak eta, gainera, atmosferara gas kaltegarriak askatzen dira, metanoa eta karbono dioxidoa, besteak beste, klima-aldaketaren erantzule direnak. Joera hori aldatzen saiatzeko, oinarri biologikoa duten polimeroak sortu dira eta horien interes industrialak handitzen hasi da, batez ere erabilera bakarreko aplikazioetarako. Oinarri biologikoko polimeroak bi modutakoak izan daitezke, batetik, modu naturalean sortutakoak, normalean mikroorganismoen bidez, eta bestetik, monomeroak naturatik hartuz sortu direnak, adibidez, azido polilaktikoa (PLA), landareetatik eta esne garratzetik azido laktikoa hartuta prestatzen dena. Gainera, PLA material biodegradagarrien multzoan ere sailka daiteke, horrek balio gehigarria emanik polimeroari[36].

Polimero biodegradagarriak erabat hondatzen eta degradatzen dira mikroorganismoen eraginpean jartzen direnean eta azpiproduktu naturalak sortzen dira, hala nola gasak (CO_2 eta N_2), ura eta biomasa. Prozesu hau oso interesgarria da jasangarritasunaren ikuspegitik, polimeroa lurrera itzuliko baita bizitza baliagarriaren aldia amaitutakoan eta ondorioz, tratatu beharreko hondakin kopurua murriztuko da. Polimero biodegradagarrien jatorria askotarikoa izan daiteke, oinarri biologikoa duten polimeroak edo petrolioan oinarrituak izan daitezke (7. irudia)[37].



7. irudia. Ohiko polimeroen sailkapena, oinarri biologikokoak, petrolioan oinarrituak, biodegradagarriak eta ez-biodegradagarriak taldeetan.

Aipatu bezala, ontziratze industrian gehien erabiltzen den plastikoetako bat polietilen tereftalatoa (PET) da[1] eta batez ere bi metodoren bidez sintetizatzen da: etilen glikolaren eta azido tereftalatoaren arteko poliesterifikazio bidez edo etilen glikolaren eta dimetiltereftalatoaren arteko transesterifikazioaz[38,39]. Erabilitako sintesi-prozesua edozein dela ere, beharrezko monomeroak petrolio-jatorrikoak dira, baina, neurri batean, PET bio-oinarritua sintetiza daiteke, etilen glikola baliabide naturaletatik lor baitaiteke. Hala ere, beste monomeroa, azido tereftalikoa, ezin da prozesu

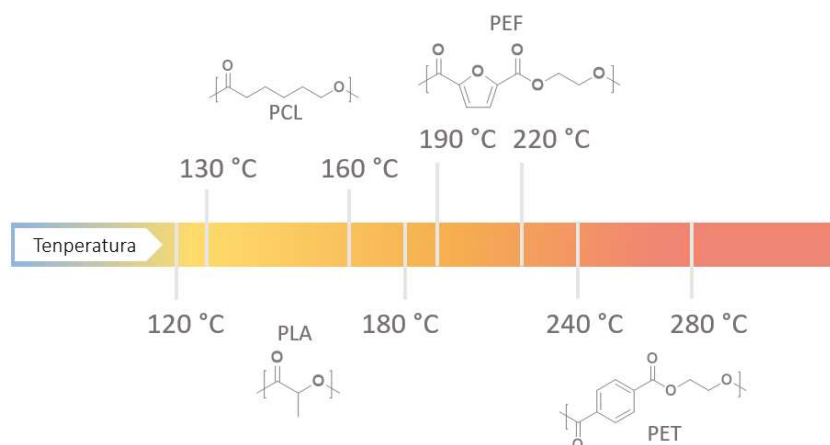
ekologiko baten bidez lortu. Beraz, oinarri biologikoa duten monomero alternatiboak aurkitzeko beharra ikusi da polimero jasangarrien sintesirako[40,41].

Azido furandikarboxilikoa petroliotik eratorritako azido tereftalikoaren oinarri biologikoko ordezeko monomeroa izan daitekeela uste da. Konposatu jasangarri hau azukretik eratorritako konposatu bat da, etilen glikolarekin batera polietilen furanoato (PEF) polimeroa sintetizatu dezakeena. Literaturaren arabera, PETaren ordezkari PEF polimeroa erabiltzeko sintesi-prozesuaren kostu energetikoa murriztuko luke, atmosferara gas kaltegarrien isurtzea gutxitzearekin batera[42]. Gainera, PEF polimeroak PETarekin alderatuta gas-hesi propietate hobekiak erakusten ditu O₂ eta CO₂arekiko, baita propietate mekaniko eta termikoak ere, furan eraztunaren egitura zurrunago eta polarizagarriagoari esker.

Interesa erakartzen ari den beste oinarri biologikoko polimero bat polihidroxibutiratoa da (PHB). Polimero honek garraio propietate bikainak erakusten ditu, hau da, O₂, CO₂ eta ur lurrunaren iragazkortasun baxua, eta gainera, poliester alifatiko gehienak bezala, biodegradagarria da lurrun eta uretan, eta horrek interesgarri egiten du, batez ere erabilera bakarrekiko aplikazioetarako, adibidez, ontzi arinetarako[43]. Hala ere, PHBren eragozpen nagusia garestia dela da, petrolioan oinarritutako polimero konbentzionalak baino garestiagoa eta ondorioz, erabilera bakarrekiko aplikazioetarako polimero hau errentagarri bihurtzeko aukera bat berreraikitzea da. Hala ere, PHBren kasuan, birziklatze mekanikoa ez da posible, alde txikia baitago urtze-tenperaturaren (T_m) (170-180 °C) eta degradazio-tenperaturaren (200-220 °C) artean[44,45]; beraz, birziklatze mekanikoak nabarmen degradatzen du polimeroa. Temperatura-mugak direla eta, badirudi birziklapen kimikoa dela prozesurik eraginkorrena PHBren bizitza baliagarriaren amaiera ebaluatzeko. Orokorrean poliesterrentzako erabil daitezkeen birziklapen kimikoko hainbat mekanismo aplikatu daitezke, hala nola hidrolisia eta alkoholisia. Hidrolisi bidez hidroxiazido monomero interesgarriak lortuko lirateke, hainbat alorretan aplikazio ugari dituztenak, kosmetika, farmazia eta elikadura industrian, besteak beste. Kosmetikan, hidroxiazidoak azaleko hainbat gaixotasun tratatzeko erabiltzen dira, horien artean, fotozahartzea, aknea, pigmentazioaren nahasmenduak eta psoriasis. Era berean, garrantzi farmazeutikoa duten konposatu kiral ugari sintetizatzen diren gaia dira, adibidez, azido mandelikoa, zein agente antitumoralen, obesitatearen aurkako agenteen, penizilina erdisintetikoaren eta zefalosporinaren sintesian erabiltzen dena[17].

4. ENERGIA KOSTU HANDIKO POLIMERIZAZIOETATIK GIRO-TENPERATURA ERREAKZIOETARA

Aurrez deskribatu den bezala, masan egiten diren poliester industrial konbentzionalen sintesiak erreakzio tenperatura altuak eskatzen ditu (8. irudia). Horrek mugatu egiten du material horien aplikazioa, izan ere, askotan tenperatura baxuak behar izaten dira, hala nola estaldura eta itsasgarriak sortzeko. Gehien ekoizten diren poliesterrek polikondentsazio-erreakzio bidez sintetizatzen dira eta tenperatura altuak eta hutsunea behar dituzte pisu molekular handiak lortzeko; adibidez, PETak 240-280 °C behar ditu polimerizazioa emateko[29].



8. irudia. Poliester ezagunen polimerizazio-tenperaturak.

Hirabayashi et al.-ek giro-tenperaturan sintetizatutako poliesterren berri eman zuten azido dikarboxilikoaren eta diolen polikondentsazio-erreakzioaren bidez, eskandioan oinarritutako katalizatzaileak erabiliz[46]. Katalizatzaile horiek polikondentsazio erreakzioak sustatzeko gai dira, hidrolisi-konstante txikia dutelako eta konposatu protikoekiko sentiberatasunik ez dutelako erakusten. Hala ere, lurtean arraroak diren metaletan oinarrituta daudenez, ezin dira eskala handian erabili, eta ondorioz, zaila da metodo hori ezartzea eskala handiko poliesterren sintesirako.

Giro-tenperaturan poliesterren polikondentsazio bidezko sintesia organokatalizatzaileak erabiliz egitea erronka handia dela onartu da, izan ere, lotura sorkuntza bakoitzean askatzen diren uraren edo beste molekula txiki batzuen presentziak desaktibatu egingo ditu. Horregatik, ikertzaile batzuk giro-tenperaturan polimeroen sintesia ikertzen saiatu dira eratzun irekiera polimerizazio metodoa erabiliz.

Lu et al.-ek giro-tenperaturan poliesterren sintesia gauzatzeko metodo bat deskribatu zuten, tioanhidrido sukzinikoaren eta propileno sulfuroaren eratzun irekiera kopolimerizazioa[47]. Polimerizazio erreakzioa hasteko eta katalizatzeke, base organiko bat, DBU, erabili zen; hala ere,

ordubeteko erreakzioaren ondoren, konbertsio baxuak lortzen zirela ikusi zen. Polimerizazioa hobetzeko, amonio-gatz batekin ordezkatu zen DBU, bis(trifenilfosfina) iminioarekin, ordubeteen % 100eko konbertsioa emanez. Eraginkortasun hori bis(trifenilfosfina) iminioak fosfonio bitarteko bat eratuz tioanhidrido sukzionikoa aktibatzeke gaitasuna duelako da, elektrofilizitatea areagotuz. Aktibazio horrek propileno sulfuroaren eraso nukleofilikoa errazten du, ondorioz, kate polimerikoaren hedapen azkar eta kontrolatua ahalbidetuz. Polimeroaren sintesia arrakastaz sustatzen bada ere, poliester hori hasierako monomeroetan despolimerizatzea ez da erraza, tentsio oso handiko 3 kideko propileno-sulfuroa ez baita erraz ixten.

Lu et al.-ek tentsio handia duten monomeroen despolimerizazio arazoa konpontzeko bide interesgarri bat proposatu zuten[48]. Lau kideko tioester ziklikoei dimetilo germinal bat sartu zioten eraztunean, eraztun irekiera polimerizazio bidez politioesterrak sintetizatu ondoren, despolimerizazio prozesua errazteke helburuarekin. Ordezkatzaille hori gehituta, despolimerizazioaren termodinamika eta polimerizazioarena orekara hurbiltzen dira, eta ondorioz bi prozesu horiek hobeto kontrolatzen dira. Horrela, despolimerizazio erreakzioak 60 °C-an egin litezke, eta polimerizazioa, giro-tenperaturan, pisu molekular altuak lortuz ($\approx 70000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) modu kontrolatuan.

Poliesterren kasuan, Coulembier et al.-ek giro-tenperaturan egindako ester ziklikoen eraztun irekiera polimerizazioaren berri eman zuten[49]. Katalizatzaile halogenatu baten, ICl_3 , erabilerak PLAREN sintesia baldintza leunetan egitea ahalbidetu dezakeela ikusi zuten, hala ere, giro-tenperaturan erreakzio-zinetika baxua zela adierazi zuten eta tenperatura igo beharko litzatekeela polimerizazio-abiadura hobetzeko.

Zhu et al.-ek PCL baldintza leunetan (25-40 °C) sintetizatzea lortu zuten, titaniozko konposatu bat hastarazle eta katalizatzaile gisa erabiliz[50]. Poliesterra modu eraginkorrean sintetizatzen bada ere, konposatu metaliko bat erabiltzeak etorkizunean aplikatzeko eragozpen batzuk eragin ditzake.

Literaturan jasotako kasu gehienetan, poliesterak giro-tenperaturan sintetizatzeke gakoa katalizatzaile eraginkorra bilatzean dago. Hala ere, giro-tenperaturan poliesterren sintesia ahalbidetzeko bide berriak aurkitu behar direla uste dugu, hala nola polimerizazio-metodo berriak edota baldintza leunagoetan polimerizatzeke gai diren monomero erreaktiboagoak.

5. ONDORIOAK

Laburbilduz, poliesterrak polimero interesgarriak dira plastikoetatik eratorritako erronkei aurre egiteko, haien egitura kimikoak birziklagarritasun kimikorako eta degradagarritasunerako aukera ematen duelako. Gaur egungo plastikoen erabilera intentsiboak ingurumen-inpaktua handitu du, eta horren aurrean ezinbestekoa da material jasangarriagoak garatzea. Poliesterrak, bereziki, baliabide berriztagarrietatik abiatuta sintetiza daitezke, eta bere bizi-zikloan zehar zirkulartasun handiagoa ahalbidetzen dute.

Polikondentsazio eta eratzun irekidurazko polimerizazio bidez sortutako poliesterrek egitura zehatzak lortzeko aukera ematen dute, baita ondorengo despolimerizazio kontrolatua egiteko ere. Hori dela eta, poliester mota hauek oso egokiak dira birziklatze kimikorako, hala nola glikolisi, metanolisi edo hidrolisi bidezko prozesuetarako. Horri esker, monomeroak berreskura daitezke eta berriro erabil daitezke, benetako ekonomia zirkular baterako ateak irekiz.

Hala ere, zirkulartasun efektiboa lortzeko, ezinbestekoa da ikuspegi integratua izatea, non sintesia, erabilera eta bizitza amaierako tratamendua kontuan hartzen diren. Ez da nahikoa jatorri berriztagarria duten materialak garatzea; baizik eta haien prozesagarritasuna, funtzionaltasuna eta berrerabilgarritasuna ere optimizatu behar dira. Etorkizuneko erronkei aurre egiteko, poliesterren inguruko ikerketak funtsezko zeregina izango du jasangarritasunaren eta plastikoen arazoari erantzun berritzaileak emateko bidean.

ESKER ONAK

E.G.-k eskerrak ematen dizkio Espainiako Unibertsitate Ministerioari emandako laguntzagatik (PRE2018-083734).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Plastics – the fast Facts 2024 - Plastics Europe ES, <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/> (2025(e)ko maiatzakaren 14a).
- [2] Descubre todo sobre los polímeros sostenibles en esta guía, <https://ewearandtear.com/polimeros-sostenibles> (2025(e)ko maiatzakaren 14a).
- [3] Waste and recycling - European Commission, https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling_en?prefLang=es (2025(e)ko maiatzakaren 14a).
- [4] GARCIA, J. M., ROBERTSON, M. L. 2017. <<The future of plastics recycling>>. *Science* ,**358**, 870–872.

- [5] ELLIS, L. D., RORRER, N. A., SULLIVAN, K. P., OTTO, M., MCGEEHAN, J. E., ROMÁN-LESHKOV, Y., WIERCKX, N., BECKHAM, G. T. 2021. <<Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling>>. *Nature Catalysis* ,**4**, 539–556.
- [6] PAYNE, J., JONES, M. D. 2021. <<The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities>>. *ChemSusChem* ,**14**, 4041–4070.
- [7] JEHANNO, C., ALTY, J. W., ROOSEN, M., DE MEESTER, S., DOVE, A. P., CHEN, E. Y. X., LEIBFARTH, F. A., SARDON, H. 2022. <<Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers>>. *Nature* ,**603**, 803–814.
- [8] M. ZHANG, S. M. J. AND T. E. L. Elsevier, Amsterdam 2012, or. 7–47.
- [9] BOSSION, A., HEIFFERON, K. V., MEABE, L., ZIVIC, N., TATON, D., HEDRICK, J. L., LONG, T. E., SARDON, H. 2019. <<Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods>>. *Progress in Polymer Science* ,**90**, 164–210.
- [10] ROGERS, M. E., LONG, T. E. 2003. <<SYNTHETIC METHODS IN STEP-GROWTH POLYMERS>>. *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers* 1–605.
- [11] ODIAN, G. 2004. <<Principles of Polymerization>>. *Principles of Polymerization*, DOI: 10.1002/047147875X.
- [12] FLORY, P. J. 1953. <<Principles of Polymer Chemistry. Paul J. Flory.>>. *Cornell University Press* 687.
- [13] RAESKINET, B., MOINS, S., HARVEY, L., DE WINTER, J., HENOUMONT, C., LAURENT, S., COULEMBIER, O. 2019. <<Simultaneous «o-Alkyl» and «o-Acyl» Lactone Cleavages from Hydroxy-Carboxylic Acid Initiators: Direct Access to Multiblock Architectures>>. *Macromolecules* ,**52**, 6382–6392.
- [14] JÉRÔME, C., LECOMTE, P. 2008. <<Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization>>. *Advanced Drug Delivery Reviews* ,**60**, 1056–1076.
- [15] ALBERTSSON, A. C., VARMA, I. K. 2002. <<Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications>>. *Advances in Polymer Science* ,**157**, 1–40.
- [16] DRUMRIGHT, R. E., GRUBER, P. R., HENTON, D. E. 2000. <<Polylactic Acid Technology>>. *Advanced Materials* ,**12**, 1841–1846.
- [17] GABIRONDO, E., SANGRONIZ, A., ETXEBERRIA, A., TORRES-GINER, S., SARDON, H. 2020. <<Poly(hydroxy acids) derived from the self-condensation of hydroxy acids: from polymerization to end-of-life options>>. *Polymer Chemistry* ,**11**, 4861–4874.
- [18] JEHANNO, C., FLORES, I., DOVE, A. P., MÜLLER, A. J., RUIPÉREZ, F., SARDON, H. 2018. <<Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt>>. *Green Chemistry* ,**20**, 1205–1212.
- [19] SANGRONIZ, A., ZHU, J. B., TANG, X., ETXEBERRIA, A., CHEN, E. Y. X., SARDON, H. 2019. <<Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability>>. *Nature Communications* ,**10**, 1–7.
- [20] DE SOUSA, F. D. B. 2023. <<Consumer Awareness of Plastic: an Overview of Different Research Areas>>. *Circular Economy and Sustainability* ,**3**, 2083–2107.
- [21] THE 17 GOALS | Sustainable Development, <https://sdgs.un.org/goals> (last time accessed:

2025(e)ko maiatzakaren 14a).

- [22] LIM, L. T., AURAS, R., RUBINO, M. 2008. <<Processing technologies for poly(lactic acid)>>. *Progress in Polymer Science* ,**33**, 820–852.
- [23] LINNEN, R., TRUEMAN, D. L., BURT, R. 2013. <<Tantalum and niobium>>. *Critical Metals Handbook* 361–384.
- [24] JAISHANKAR, M., TSETEN, T., ANBALAGAN, N., MATHEW, B. B., BEEREGOWDA, K. N. 2014. <<Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals>>. *Interdisciplinary Toxicology* ,**7**, 60–72.
- [25] KIESEWETTER, M. K., SHIN, E. J., HEDRICK, J. L., WAYMOUTH, R. M. 2010. <<Organocatalysis: Opportunities and challenges for polymer synthesis>>. *Macromolecules* ,**43**, 2093–2107.
- [26] NEDERBERG, F., CONNOR, E. F., MÖLLER, M., GLAUSER, T., HEDRICK, J. L. 2001. <<New paradigms for organic catalysts: The first organocatalytic living polymerization>>. *Angewandte Chemie - International Edition* ,**40**, 2712–2715.
- [27] FLORES, I., DEMARTEAU, J., MÜLLER, A. J., ETXEBERRIA, A., IRUSTA, L., BERGMAN, F., KONING, C., SARDON, H. 2018. <<Screening of different organocatalysts for the sustainable synthesis of PET>>. *European Polymer Journal* ,**104**, 170–176.
- [28] BASTERRETxea, A., GABIRONDO, E., JEHANNO, C., ZHU, H., COULEMBIER, O., MECERREYES, D., SARDON, H. 2021. <<Stereoretention in the Bulk ROP of l -Lactide Guided by a Thermally Stable Organocatalyst>>. *Macromolecules* ,**54**, 6214–6225.
- [29] BASTERRETxea, A., JEHANNO, C., MECERREYES, D., SARDON, H. 2019. <<Dual Organocatalysts Based on Ionic Mixtures of Acids and Bases: A Step Toward High Temperature Polymerizations>>. *ACS Macro Letters* ,**8**, 1055–1062.
- [30] FLORES, I., ETXEBERRIA, A., IRUSTA, L., CALAFEL, I., VEGA, J. F., MARTÍNEZ-SALAZAR, J., SARDON, H., MÜLLER, A. J. 2019. <<PET- ran-PLA Partially Degradable Random Copolymers Prepared by Organocatalysis: Effect of Poly(l -lactic acid) Incorporation on Crystallization and Morphology>>. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* ,**7**, 8647–8659.
- [31] HEVILLA, V., SONSECA, A., ECHEVERRÍA, C., MUÑOZ-BONILLA, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. 2021. <<Enzymatic Synthesis of Polyesters and Their Bioapplications: Recent Advances and Perspectives>>. *Macromolecular Bioscience* ,**21**, DOI: 10.1002/MABI.202100156.
- [32] WEISS, I. M., MUTH, C., DRUMM, R., KIRCHNER, H. O. K. 2018. <<Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine>>. *BMC Biophysics* ,**11**, 1–15.
- [33] TAIRA, H., TAIRA, H., SUGIMURA, K., SAKURAI, Y. 1965. <<Studies on Amino Acid Contents of Processed Soybean>>. *Agr. Biol. Chem.* ,**29**, 1074–1079.
- [34] SANCHEZ-SANCHEZ, A., RIVILLA, I., AGIRRE, M., BASTERRETxea, A., ETXEBERRIA, A., VELOSO, A., SARDON, H., MECERREYES, D., COSSÍO, F. P. 2017. <<Enantioselective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide Dictated by Densely Substituted Amino Acids>>. *Journal of the American Chemical Society* ,**139**, 4805–4814.
- [35] HE, M., CHENG, Y., LIANG, Y., XIA, M., LENG, X., WANG, Y., WEI, Z., ZHANG, W., LI, Y. 2020. <<Amino acid complexes with tin as a new class of catalysts with high reactivity and

- low toxicity towards biocompatible aliphatic polyesters>>. *Polymer Journal* ,**52**, 567–574.
- [36] MCKEOWN, P., JONES, M. D. 2020. <<The Chemical Recycling of PLA: A Review>>. *Sustainable Chemistry* ,**1**, 1–22.
- [37] HELANTO, K., MATIKAINEN, L., TALJA, R., ROJAS, O. J. 2019. <<Bio-based polymers for sustainable packaging and biobarriers: A critical review>>. *BioRes.* ,**14**, 4902–4951.
- [38] ŠVEC, P., HUBENÁ, P., RŮŽIČKOVÁ, Z., HOLUBOVÁ, J., POUZAR, M., MERNA, J., RŮŽIČKA, A. 2016. <<Poly(ethylene terephthalate) synthesis catalysed by chelated Sn, Zn and Mg complexes>>. *Applied Organometallic Chemistry* ,**30**, 20–25.
- [39] XIAO, B., WANG, L., MEI, R., WANG, G. 2011. <<PET synthesis in the presence of new aluminum catalysts>>. *Journal of Polymer Research* ,**18**, 2221–2227.
- [40] VISPUTE, T. P., ZHANG, H., SANNA, A., XIAO, R., HUBER, G. W. 2010. <<Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils>>. *Science* ,**330**, 1222–1227.
- [41] SHIRAMIZU, M., TOSTE, F. D. 2011. <<On the Diels-Alder approach to solely biomass-derived polyethylene terephthalate (PET): Conversion of 2,5-dimethylfuran and acrolein into p-xylene>>. *Chemistry - A European Journal* ,**17**, 12452–12457.
- [42] EERHART, A. J. J. E., FAAL, A. P. C., PATEL, M. K. 2012. <<Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance>>. *Energy & Environmental Science* ,**5**, 6407–6422.
- [43] ALTAE, N., EL-HITI, G. A., FAHDIL, A., SUDESH, K., YOUSIF, E. 2016. <<Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil>>. *SpringerPlus* ,**5**, 1–12.
- [44] PACHEKOSKI, W. M., DALMOLIN, C., AGNELLI, J. A. M. 2013. <<The influence of the industrial processing on the degradation of poly(hidroxybutyrate) - PHB>>. *Materials Research* ,**16**, 237–332.
- [45] ANBUKARASU, P., SAUVAGEAU, D., ELIAS, A. 2015. <<Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting>>. *Scientific Reports* ,**5**, 1–14.
- [46] TAKASU, A., IIO, Y., OISHI, Y., NARUKAWA, Y., HIRABAYASHI, T. 2005. <<Environmentally benign polyester synthesis by room temperature direct polycondensation of dicarboxylic acid and diol>>. *Macromolecules* ,**38**, 1048–1050.
- [47] YUE, T. J., ZHANG, M. C., GU, G. G., WANG, L. Y., REN, W. M., LU, X. B. 2019. <<Precise Synthesis of Poly(thioester)s with Diverse Structures by Copolymerization of Cyclic Thioanhydrides and Episulfides Mediated by Organic Ammonium Salts>>. *Angewandte Chemie International Edition* ,**58**, 618–623.
- [48] XIONG, W., CHANG, W., SHI, D., YANG, L., TIAN, Z., WANG, H., ZHANG, Z., ZHOU, X., CHEN, E. Q., LU, H. 2020. <<Geminal Dimethyl Substitution Enables Controlled Polymerization of Penicillamine-Derived β -Thiolactones and Reversed Depolymerization>>. *Chem* ,**6**, 1831–1843.
- [49] COULEMBIER, O., MEYER, F., DUBOIS, P. 2010. <<Controlled room temperature ROP of L-lactide by ICl₃: a simple halogen-bonding catalyst>>. *Polymer Chemistry* ,**1**, 434–437.
- [50] FAN, J. B., LONG, F., ALDRED, M. P., LI, Y. J., LIANG, Z. W., ZHU, M. Q. 2012. <<Controlled

EKAIA (2026), artikulua prentsan/article in press.
<https://doi.org/10.1387/ekaia.27541>
Behin-behineko bertsioa (euskara-orrazketaren faltan).

Elena Gabirondo eta lankideak

synthesis and Ti-O bond stability of star-shaped biodegradable polyesters via titanate-initiated ROP of cyclic esters at ambient temperature>>. *Macromolecular Chemistry and Physics* ,**213**, 1499–1508.