Ekaia, 2026, 49, 237-256
https://doi.org/10.1387/ekaia.27541

ekaia
ZIENTZIA eta TEKNOLOGIA ALDIZKARIA

ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255

Poliesterren jasangarritasuna: jatorri berriztagarrietatik birziklapen kimikora

(Polyester Sustainability: From Renewable Origins to Chemical Recycling)

Elena Gabirondo, Xabier Lopez de Pariza, Agustin Etxeberria, Haritz Sardon*

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 horretan, polimero jasangarri eta zirkularren garapena funtsezkoa da trantsizio ekologikoan aurrera egiteko. Lan honek poliesterretan jartzen du arreta, bi arrazoirengatik: 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 amaierako 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-printzipioak kontuan hartuz. Lan honen helburua poliesterren jasangarriagoak sortzeko bideak identifikatzea da, ekonomiaren eta ingurumenaren arteko oreka bilatuz.

GAKO-HITZAK: poliesterra, 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.

*** *Harremanetan jartzeko/Corresponding author:*** Elena Gabirondo, POLYMAT eta Polimero eta Material Aurreratuak: Fisika, Kimika eta Teknologia Saila, 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). «Poliesterren jasangarritasuna: jatorri berriztagarrietatik birziklapen kimikora», *Ekaia*, 49, 2026, DOI: https://doi.org/10.1387/ekaia.27541

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

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

Lan hau *Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-PartekatuBerdin 4.0 Nazioartekoa* lizentzia baten mende 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 biltegiratzeko, 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 molekularraren 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 plastiko-kontsumoa murrizteko (10 milioi tona murriztu dira 2018tik hona [1]), plastikoaren ekoizpenak 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 ingurumenean, kontsumitzaileen osasunean eta ekonomian eragin kaltegarririk sortzen ez dutenak [2]. Polimero jasangarriek honako baldintza hauek 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) ekoitzitako plastikoen bizitza amaiera bideragarria (hau da, materiala bere erabilera amaitzean berrerabili, mekanikoki edo kimikoki birziklatu, edo baldintza kontrolatuetan biodegradatu ahal izatea, hondakin iraunkor bihurtu gabe eta beraren balioa zirkulazioan mantenduz).

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

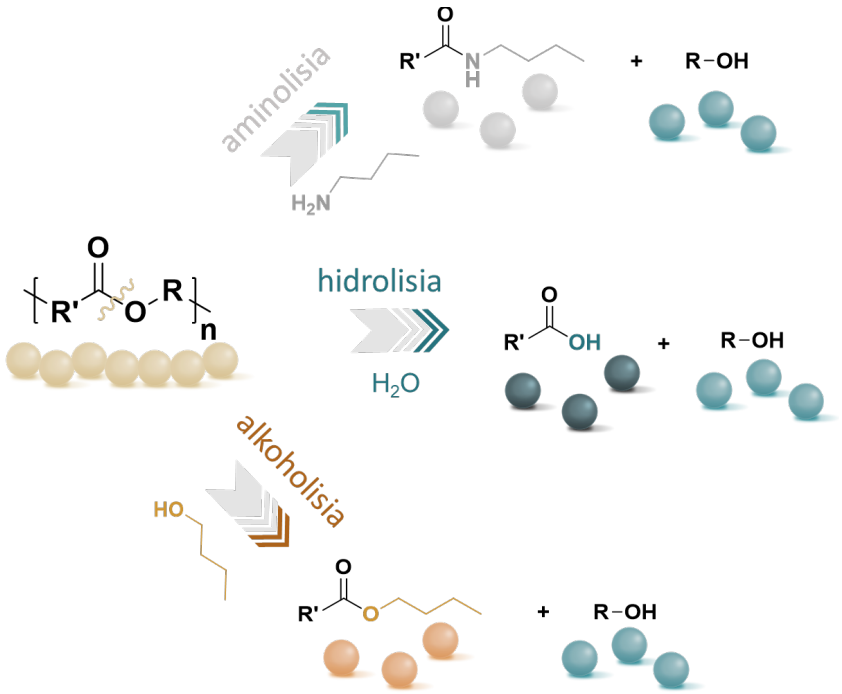
Hala ere, bidea hasi besterik ez da egin; bildutako hondakinen % 23,4ak zabortegian bukatu zuen 2020an, % 42a energia berreskura-

tzeko erabili zen eta gainerakoa birziklatu egin zen, % 34,6. Joera horrek etorkizun handikoa dirudi, birziklapena % 117 igo baita eta zabortegietan 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, halako moldez non lortutako plastiko birziklatuak balio erantsi txikiko aplikazioetarako bakarrik baitira baliagarri.

Beraz, birziklatze mekanikoak plastikoak berrerabiltzea ahalbidetzen duen arren, birziklatze prozesua mugatua da, denborarekin materialek hasierako propietateak galtzen baitituzte eta, ondorioz, jatorrizko aplikaziorako erabilgaitz bihurtzen baitira. Bestalde, birziklatze mekanikoaren ordez birziklatze kimikoa aplika daiteke, polimeroari birziklatze-ziklo amaigabea emanez. Birziklatze-metodo horrek 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 berezkotik 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 batzuetan, hala nola polietilenoan (PE) edo polipropilenoan (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 gauzatzen 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-metodoren bidez despolimerizatu daitezke, solbolisi bidez, zehazki hidrolisi, alkoholisi edo aminolisi bidez, eta despolimerizazio termiko bidez.



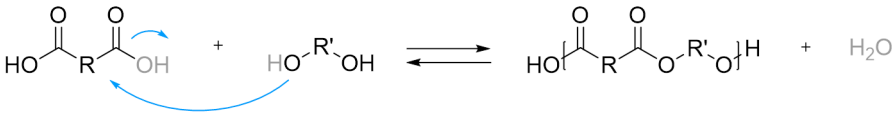
1. irudia. Solbolisiaren eskema, aminolisia, hidrolisia eta alkoholisia azaltzen dituena.

Solbolisian, disolbatzaileak nukleofilo gisa jarduten du ordezkatze- 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 monomerotan despolimerizatzean datza, tenperatura erabiliz [6]. Prozesu horrek ez du erreaktiborik 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. Poliesterren kasuan, diazido karboxilikoen 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 poliesterrek, pisu molekular handiko kateak lortzeko arazoak sortuz (2. irudia) [8].



2. irudia. Carothersek aurkitutako poliesterren 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 propietatetako 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. Poliesterren aplikazio nagusiak.

https://doi.org/10.1387/ekaia.27541

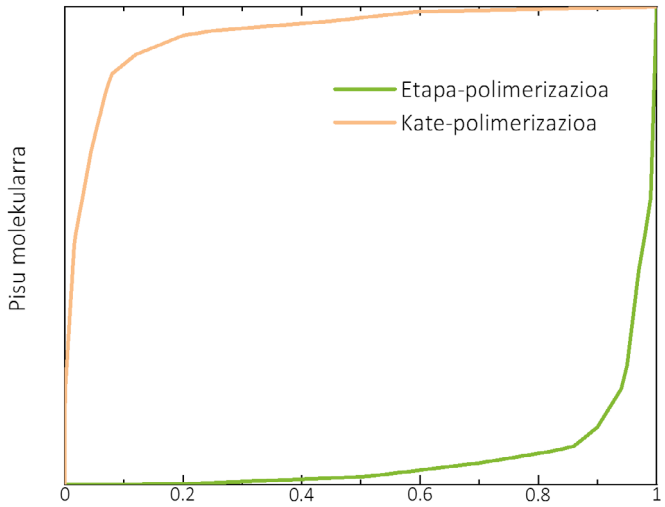
PETa gehien ekoizten den poliesterretako bat da, urtero 4,14 milloi tona merkaturatuz Europan [1]. Polimero hori dimetil tereftalatoaren (DMT) eta etilen glikolaren (EG) arteko erreakzioaren bidez sintetizatu ohi da industrialki.

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].

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

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

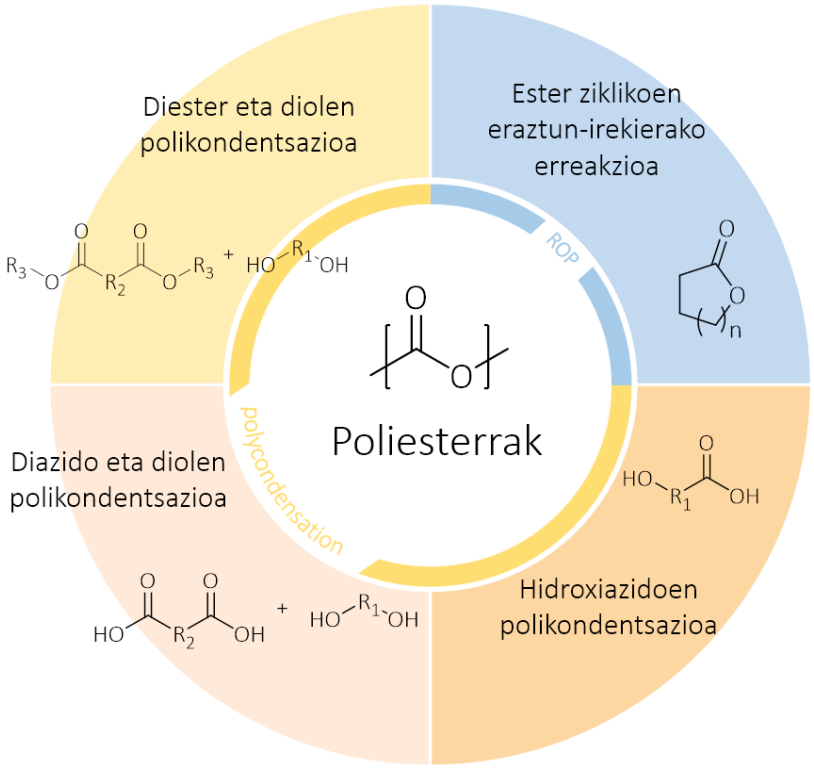
Hala ere, polimerizazio-metodo honen bidez pisu molekular altuak lortzeko polimeroen sintesian baldintza batzuk bete behar dira: monomeroen funtzionaltasuna 2 izatea, talde funtzionalen arteko estekiometria 1 izatea, albo-erreakzioen murrizketa, erreakzio-konbertsio altuak (% 99,9) eta kondentsatuen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



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

Kate-polimerizazioaren kasuan, polimerizazioari hasiera emango dion erreakzioak gertatu behar du, normalean hasarazle baten laguntzaz, non bitarteko erreaktiboa eratzen den. Gero, hedatze 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 molekularraren sakabanaketa baxua izatea eragiten du. Kasu horretan, pisu molekularra erreakzioaren hasieratik handitzen da (4. irudia, lerro laranja) [9].

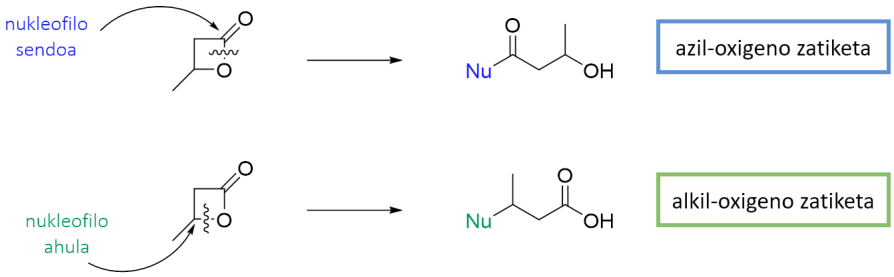
Poliesterraren sintesirako kate-polimerizazioa erabiltzen denean, ester ziklikoen eraztun-irekierako polimerizazioa (ingelesez *ring-opening polymerization* [ROP]) da erabilitako bidea (5. irudia) [10-12].



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

Eraztun-irekiera bidezko monomero ziklikoen polimerizazioak arreta handia erakarri du, pisu molekular (PM) handiko poliesterrak lortzeko metodo erraza baita. ROPean monomeroa kate aktiboaren muturrera gehituz

doa, eta polimerizazioa bi modutan gauzatu daiteke: azil-oxigeno edo alkil-oxigeno zatiketen bidez (6. irudia) [13]. Hainbat poliester sintetizatzen dira ROP bidez, hala nola polilaktida (PLA) eta polikaprolaktona (PCL). Polimerizazio-metodo horren abantaila nagusia da polimero ongi definituak, sakabanatze baxuekin eta PM altuekin lortzeko aukera dagoela. 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 da monomero horien aukera zabala dagoela, ziklazio-etapa gehigarririk behar izan gabe, eta, horren ondorioz, prozesua merkeagoa eta azkarragoa da. Hala ere, desabantaila nabarmen batzuk ere baditu. Adibidez, prozesu honek polimerizazio-baldintza gogorrak eskatzen ditu, hala nola tenperatura altuak, kondentsatua ezabatzeko hutsunea, eta PM altuak lortzeko estekiometriaren kontrol bikaina [9-12].

Aipatutako bi polikondentsazio moduez gain, poliesterrak hidroxiazidoen polikondentsazioaren bidez ere lor daitezke. Metodo horren abantaila nagusia da, diazidoen eta diolen edo diesterren eta diolen arteko polikondentsazioarekin alderatuta, estekiometria ez dela kontrolatu behar. 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 despolimerizaziorako, nukleofiloek ester lotura erraz aktiba dezaketelako. Poliesterraren arabera, hainbat bide erabil daitezke: solbolisi bidezko despolimerizazioa

edo ester zikliko monomeroa lortzeko despolimerizazioa. Jehanno *et al.*k PET polimeroa glikolisi bidez despolimerizatu zuten, halako moldez non etilen glikol monomeroak polimeroaren esterrari erasotzen dion, loturaren haustura sortuz [18]. Ondorioz, bis(2-hidroxietil) tereftalato monomeroa eratzen da (BHET), ziklo itxiko birziklatze-prozesu batean PET polimeroa birpolimerizatzea ahalbidetuko duena edo balio erantsiko monomeroen sorrera (*upcycling)*. Sangroniz *et al.*k 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 proportzioan, toluenotan, 120 °C-an eta 60 orduko erreakzio-denbora utziz, eta 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) edo antzeko tresnak erabiltzea, haiek baitira benetan ingurumen-inpaktu globala kuantifikatzeko aukera ematen dutenak.

Ikerketa-proiektu askok poliester berrien garapenean jarri dute arreta, 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 egonkorrak 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 erreakzioetara igarotzea, ekoizpen-prozesuen inpaktu energetikoa gutxitzeko.

2. NATURAN INSPIRATUTAKO KATALIZATZAILEAK

Poliesterren sintesirako erabilitako sintesi-bidea edozein dela ere, tenperatura 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 zinkezko konplexuak. Katalizatzaile metalikoek selektibitate handia erakusten dute, oso eraginkorrak dira eta kantitate baxuak eskatzen dituzte. Hala ere, katalizatzaile horien arazoa da ingurumen- eta ekonomia-kostu handia dakartela; 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 poliesterren 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, ikusi baitzen azidoaren eta basearen arteko protoi-transferentziak konposatuen egonkortasuna nabarmen handitzen duela. Adibidez, TBD:MSA, DBU:BA eta DMAP:MSA gatzak beren osagaiak baino askoz egonkorragoak dira, eta 300 °C-ko egonkortasun termikoa lortzen dute zenbait kasutan[27-29]. Katalizatzaile horiek oso egokiak dira poliesterren 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 abantailetako 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 kimikoa-

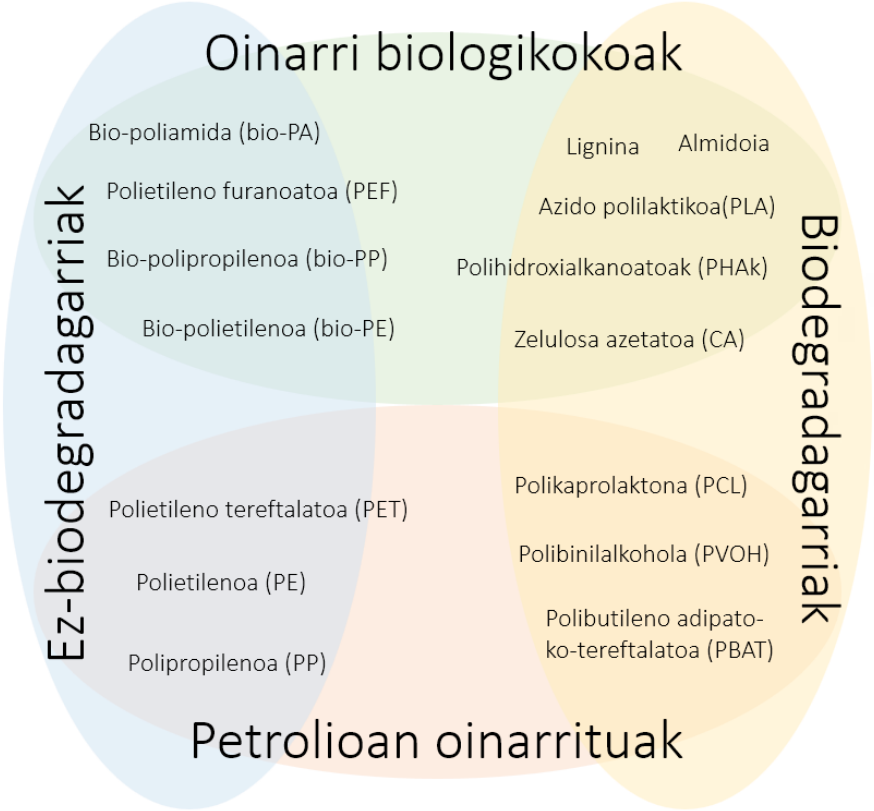
ren aurrean abantaila nagusia batzuk erakusten dituztela, horien artean katalizatzailearen jasangarritasuna, espezifikotasuna eta polimerizazio-prozesurako baldintza gogorren deuseztatzea [31]. Hala ere, polimerizazio-erreakzioak muturreko baldintzak eskatzen dituenean, hala nola pH-aren baldintza gogorrak 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 katalizatzeko asko erabili ez diren arren, ikertzaile batzuek beren katalizatzaileen aitzindari gisa erabili dituzte. Sanchez-Sanchez *et al.*k dentsitate altuko taldeen bidez ordezkatu zuten L-prolina eta DBUrekin konbinatuz estereokontrol handiko laktida errazemikoaren polimerizazioa gauzatu zuten [34]. He *et al.*k 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, uste da aminoazidoen erabilera zuzena industrialki askoz interesgarriagoa izan daitekeela. Aminoazioen egituran talde azidoak eta basikoak daudenez eta termikoki oso egonkorrak direnez, poliesterren polimerizaziorako eraginkorrak izango direla espero da, azido-base gatzen antzera funtziona dezaketela pentsa baitaiteke. Gainera, giza gorputzean aurki daitezkeenez, uste da ez direla toxikoak izango edo toxikotasun txikia izango dutela, eta, hala, sintetizatutako materialak garbitzeko beharra saihestuko da.

3. PETROLIOTIK ERATORRITAKO MONOMEROETATIK BIOMASATIK EGINDAKO MONOMEROETARA

Garrantzi industriala duten polimero gehienak petrolioan oinarrituta daude; monomeroak petroliotik findu eta polimerizazioetarako erabiltzen dira. Fintzeko prozesuan baldintza gogorrak erabiltzen dira, hala nola tenperatura eta presio altuak, eta, gainera, atmosferara gas kaltegarriak isurtzen dira, metanoa eta karbono dioxidoa, besteak beste, klima-aldaketaren erantzule direnak. Joera hori aldatzen saiatzeko, oinarri biologikoa duten polimeroak sortu dira, eta horien interes industriala 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, eta horrek balio gehigarria ematen dio 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 hori oso interesgarria da jasangarritasunaren ikuspegitik, polimeroa lurrera itzuliko baita bizitza baliagarria 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.

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,

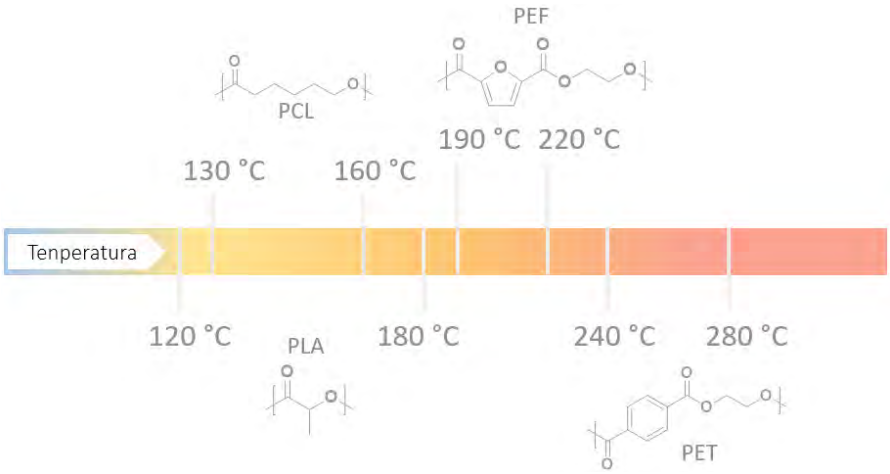
beharrezko monomeroak petrolio-jatorrikoak dira, baina, neurri batean, PET bio-oinarritua sintetiza daiteke, etilen glikola baliabide naturaletatik lor baitaiteke. Hala ere, beste monomeroa, azido tereftalikoa, ezin da prozesu ekologiko baten bidez lortu. Beraz, oinarri biologikoa duten monomero alternatiboak aurkitzeko beharra ikusi da polimero jasangarrien sintesirako [40, 41].

Azido furandikarboxilikoa petroliotik eratorritako azido tereftalikoaren oinarri biologikoko ordezko monomeroa izan daitekeela uste da. Konposatu jasangarri hori azukretik eratorritako konposatu bat da, etilen glikolarekin batera polietilen furanoato (PEF) polimeroa sintetizatu dezakeena. Literaturaren arabera, PETaren ordez PEF polimeroa erabiltzeak sintesi-prozesuaren kostu energetikoa murriztuko luke, atmosferara gas kaltegarrien isurtzea gutxitzearekin batera [42]. Gainera, PEF polimeroak, PETarekin alderatuta, gas-hesi propietate hobeak erakusten ditu O_2-arekiko eta CO_2-arekiko, baita propietate mekaniko eta termiko hobeak ere, furaneraztunaren egitura zurrunago eta polarizagarriagoari esker.

Interesa pizten ari den oinarri biologikoko beste polimero bat polihidroxibutiratoa da (PHB). Polimero horrek garraio-propietate bikainak erakusten ditu, hau da, O_2-aren, CO_2-aren eta ur-lurrunaren iragazkortasun baxua, eta, gainera, poliester alifatiko gehienak bezala, biodegradagarria da lurrean eta uretan, eta horrek interesgarri egiten du, batez ere erabilera bakarreko aplikazioetarako, adibidez, ontzi arinetarako [43]. Hala ere, PHBaren eragozpen nagusia da garestia dela, petrolioan oinarritutako polimero konbentzionalak baino garestiagoa, eta, ondorioz, erabilera bakarreko aplikazioetarako polimero hau errentagarri bihurtzeko aukera bat berrerabiltzea da. Hala ere, PHBaren kasuan, birziklatze mekanikoa ez da posible, alde txikia baitago urtze-tenperaturaren (Tm) (170-180 °C) eta degradazio-tenperaturaren (200-220 °C) artean [44, 45]; beraz, birziklatze mekanikoak nabarmen degradatzen du polimeroa. Tenperatura-mugak direla eta, badirudi birziklapen kimikoa dela prozesurik eraginkorrena PHBaren bizitza baliagarriaren amaiera ebaluatzeko. Orokorrean poliesterrekin erabil daitezkeen birziklapen kimikoko hainbat mekanismo aplika daitezke, hala nola hidrolisia eta alkoholisia. Hidrolisi bidez hidroxiazido-monomero interesgarriak lortuko lirateke, hainbat alorretan aplikazio ugari dituztenak, kosmetikan, farmazian eta elikagai-industrian, besteak beste. Kosmetikan, hidroxiazidoak azaleko hainbat gaixotasun tratatzeko erabiltzen dira, besteak beste, fotozahartzea, aknea, pigmentazio-nahasmenduak eta psoriasia. Era berean, lehengai dira garrantzi farmazeutikoa duten konposatu kiral ugari sintetizatzeko (adibidez, azido mandelikoa, zeina agente antitumoralen, obesitatearen aurkako agenteen, penizilina erdisintetikoaren eta zefalosporinaren sintesian erabiltzen baita [17].

4. ENERGIA KOSTU HANDIKO POLIMERIZAZIOETATIK GIRO-TENPERATURAKO 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, askotan tenperatura baxuak behar izaten baitira, hala nola estaldurak eta itsasgarriak sortzeko. Gehien ekoizten diren poliesterrak polikondentsazio-erreakzio bidez sintetizatzen dira, eta tenperatura altuak eta hutsunea behar dituzte pisu molekular handiak lortzeko; adibidez, PETak 240-280 °C behar ditu polimerizazioa gauzatzeko [29].



8. irudia. Poliester ezagunenen polimerizazio-tenperaturak.

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

Jakina da erronka handia dela giro-tenperaturan organokatalizatzaileak erabiliz poliesterren polikondentsazio bidezko sintesia egitea; izan ere, lotura-sorkuntza bakoitzean askaturiko urak edo beste molekula txiki batzuek desaktibatu egiten dute. Horregatik, ikertzaile batzuk eraztun-irekierako polimerizazio-metodoa erabiliz saiatu dira giro-tenperaturako polimeroen sintesia ikertzen.

Lu *et al.*k giro-tenperaturan poliesterren sintesia gauzatzeko metodo bat deskribatu zuten, tioanhidrido sukzinikoaren eta propileno sulfuroaren eraztun-irekierako kopolimerizazioa [47]. Polimerizazio-erreakzioa hasteko eta katalizatzeko, 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, ordubetean % 100eko konbertsioa emanez. Eraginkortasun hori bis(trifenilfosfina) iminioak fosfonio bitarteko bat eratuz tioanhidrido sukzionikoa aktibatzeko gaitasunari zor zaio, zeinak elektrofilizitatea areagotzen baitu. Aktibazio horrek propileno sulfuroaren eraso nukleofilikoa errazten du, eta, ondorioz, kate polimerikoaren hedapen azkar eta kontrolatua ahalbidetu ere bai. 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.*k tentsio handia duten monomeroen despolimerizazioaren arazoa konpontzeko bide interesgarri bat proposatu zuten [48]. Lau kideko tioester ziklikoei dimetilo germinal bat sartu zioten eraztunean, eraztun irekierako polimerizazio bidez politioesterrak sintetizatu ondoren, despolimerizazio-prozesua errazteko helburuarekin. Ordezkatzaile 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 ($\approx 70.000\ g \cdot mol^{-1}$) modu kontrolatuan.

Poliesterren kasuan, Coulembier *et al.*k giro-tenperaturan egindako ester ziklikoen eraztun irekierako 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.*k PCL baldintza leunetan (25-40 °C) sintetizatzea lortu zuten, titaniozko konposatu bat hasarazle 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, poliesterrak giro-tenperaturan sintetizatzeko gakoa katalizatzaile eraginkorra bilatzean dago. Hala ere, uste dugu giro-tenperaturan poliesterren sintesia ahalbidetzeko bide berriak aurkitu behar direla, hala nola polimerizazio-metodo berriak edota baldintza leunagoetan polimerizatzeko 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 beraren bizi-zikloan zehar zirkulartasun handiagoa ahalbidetzen dute.

Polikondentsazio eta eraztun-irekierako polimerizazio bidez sortutako poliesterrek egitura zehatzak lortzeko aukera ematen dute, baita ondorengo despolimerizazio kontrolatua egiteko ere. Hori dela eta, poliester mota horiek oso egokiak dira birziklatze kimikorako, hala nola glikolisi, metanolisi edo hidrolisi bidezko prozesuetarako. Horri esker, monomeroak berreskuratu 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).

BIBLIOGRAFIA

[1] Plastics – the fast Facts 2024 - Plastics Europe ES, https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/ (2025(e)ko maiatzaren 14a).

[2] Descubre todo sobre los polímeros sostenibles en esta guía, https://ewearandtear.com/polimeros-sostenibles (2025(e)ko maiatzaren 14a).

[3] Waste and recycling - European Commission, https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling_en?prefLang=es (2025(e)ko maiatzaren 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 maiatzaren 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., FAAIJ, 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] ALTAEE, 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 po-

lycondensation 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 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.