

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών

Εργαστήριο Συνθετικών Βιοϋλικών & Υπερμοριακής Χημείας



# Παραγωγή Βιοδιασπώμενου Πλαστικού από Υπολείμματα Τροφών

Διπλωματική Εργασία

Ελένη Κόη

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κέλλυ Βελώνια

Ηράκλειο 2019

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Ευχαριστίες.....	4
Συνομεύσεις.....	5
1. Εισαγωγή	
1.1 Τα πλαστικά και οι επιπτώσεις τους.....	6
1.2 Τα βιοπλαστικά και η χρησιμότητά τους.....	8
1.3 Γαλακτικό οξύ και ο πολυμερισμός του.....	10
1.4 Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP).....	12
1.5 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR.....	13
1.6 Στόχος διπλωματικής εργασίας.....	14
2. Αποτελέσματα και Συζήτηση	
2.1 Στάδια διαδικασίας.....	16
2.2 Ζυμώσεις πολτοποιημένης τροφής.....	16
2.3 Απομόνωση γαλακτικού οξέος.....	17
2.4 Πολυμερισμός L-λακτιδίου.....	20
2.5 Φάσματα <sup>1</sup> H-NMR.....	22
2.5.1 Πολυμερισμός L λακτιδίου με μεθανόλη ως εκκινητή.....	23
2.5.2 Πολυμερισμός L λακτιδίου με PEG ως εκκινητή.....	25
2.5.3 Πολυμερισμός L λακτιδίου χωρίς εκκινητή.....	27
2.6 Συμπεράσματα.....	28
3. Πειραματικό Μέρος	
3.1 Αντιδραστήρια.....	29
3.2 Γενικά.....	29
3.3 Γενική διαδικασία πολυμερισμού.....	30
3.4 Πολυμερισμός με εκκινητή PEG.....	32
3.5 Πολυμερισμός με εκκινητή PhCH <sub>2</sub> OH.....	32
3.6 Ξήρανση μέσω αντλίας.....	33
3.7 Πολυμερισμός με D,L-Lactic acid.....	34
Βιβλιογραφία.....	35
Παράρτημα.....	37

## Περίληψη

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως κατά κύριο λόγο το πολυγαλακτικό οξύ, αποτελούν το μέλλον στον τομέα των υλικών. Περιβαλλοντικοί, κυρίως, λόγοι επιτάσσουν τη μεταστροφή από τα ρυπογόνα πλαστικά τα οποία έχουν ως βάση το πετρέλαιο, σε νέα υλικά που θα έχουν χαμηλό κόστος παρασκευής, θα αποτελούνται από καθαρά ανανεώσιμες πρώτες ύλες και θα είναι φιλικά τόσο προς το περιβάλλον, όσο και προς την ανθρώπινη ύπαρξη. Σχετικά πρόσφατα, ομάδα ερευνητών από την Ιαπωνία ανακάλυψε μια πρωτοποριακή μέθοδο παραγωγής βιοδιασπώμενων σακουλών από απορρίματα τροφών. Η διαδικασία περιλαμβάνει την απομόνωση του γαλακτικού οξέος μέσω ζυμώσεων και επεξεργασίας των ενδιαμέσων προϊόντων, καθώς και τον μετέπειτα πολυμερισμό του προς παρασκευή του πολυγαλακτικού οξέος. Απώτερος στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση του τελευταίου σταδίου της μεθόδου, του πολυμερισμού, στάδιο πιο καθοριστικό για τη σύσταση του τελικού προϊόντος. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, αρχικών ενώσεων (L-λακτιδίου και γαλακτικού οξέος) και εκκινητών παρουσία ή μη υγρασίας περιβάλλοντος. Έπειτα από κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί ώστε να αξιολογηθεί το κάθε αποτέλεσμα. Τα συμπεράσματα παρατίθενται παρακάτω.

## Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας οφείλω προτίστως ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Κέλλυ Βελώνια, τόσο για όλα αυτά που διδίαχτηκα δίπλα της καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας όσο και για την βοήθεια και ενθάρρυνση που μου έδωσε για την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών. Στη συνέχεια οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους, Δρ. Χάρη Γρυπάρη και Δρ. Αλέξη Θεοδώρου για τη πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν οποιαδήποτε στιγμή τη χρειάστηκα αλλά και για το θερμό χαμόγελο που είχαν πάντα στο εργαστήριο.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα παιδιά από το εργαστήριο της κ. Μητράκη (εργαστήριο Βιοϋλικών) για τη προσφορά τους στη φυγόκεντρο που χρειαστήκαμε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Σε αυτό το σημείο θέλω να ευχαριστήσω τη συνάδελφο και φίλη μου, Σοφία Κουτάντου που δουλέψαμε μαζί το ίδιο πρότζεκτ και η συνεργασία μας έκανε αυτούς τους μήνες ακόμα πιο ευχάριστους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογενεία μου που ήταν δίπλα, όπως πάντα, σε αυτά τα ξεχωριστά χρόνια αλλά και στους φίλους μου που πιστεύουν πάντα σε εμένα και είναι κοντά μου σε οποιοδήποτε βήμα.

## ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ

$^1\text{H-NMR}$ : Proton- Nuclear Magnetic Resonance

LA: Lactic acid

PLLA: Poly(lactic L-acid)

MeOH: Methanol

$\text{CHCl}_3$ : Chloroform

$\text{CDCl}_3$ : Deuterated chloroform

$\text{PhCH}_2\text{OH}$ : benzyl alcohol

DCM: Dichloromethane

$\text{Sn}(\text{oct})_2$ : Tin(II) octoate

PEG: Poly(ethylene) glycol

Mw: Molecular weight

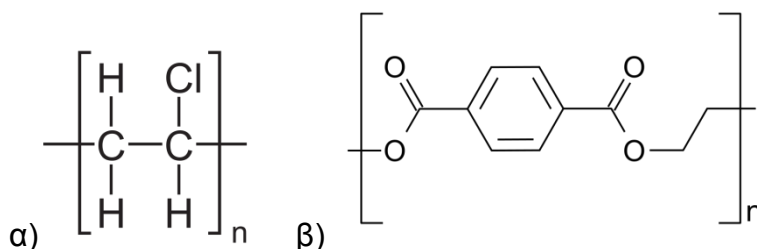
ROP: Ring opening polymerization

## 1. Εισαγωγή

### 1.1 Τα πλαστικά και οι επιπτώσεις τους.

Το πλαστικό εμπεριέχεται στη ζωή μας στις περισσότερες καθημερινές μας ανάγκες ή δραστηριότητες. Αποτελείται από συνθετικά οργανικά πολυμερή υψηλής συνήθως μάζας και από ουσίες οι οποίες προέρχονται κατά βάση από πετροχημικές πηγές.<sup>1</sup> Εξαιτίας της σταθερότητας, της ανθεκτικότητας αλλά και του χαμηλού του κόστους, το πλαστικό χαρακτηρίζεται ως ένα υλικό κατάλληλο για μεγάλο εύρος κατασκευών προϊόντων.<sup>2,3</sup>

Τα πλαστικά διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Η επικρατέστερη κατηγοριοποίηση διαχωρίζει τα πλαστικά με βάση τη χημική τους σύνθεση. Η πρώτη κατηγορία αφορά σε πλαστικά που αποτελούνται από πολυμερή που φέρουν αλειφατικά άτομα άνθρακα στις αλυσίδες του σκελετού τους. Το πλέον γνωστό υλικό αυτής της κατηγορίας είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο (Εικόνα 1α). Η δεύτερη κατηγορία πλαστικών αποτελείται από ετεροκυκλικά πολυμερή. Οι ενώσεις αυτές απαρτίζονται από άτομα οξυγόνου, θείου ή αζώτου στις αλυσίδες του σκελετού τους. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (Εικόνα 1β).



Εικόνα 1: Οι δομές των επικρατέστερων πολυμερών στην κατηγορία των πλαστικών. (α) Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). (β) Τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET).

Τα πλαστικά είναι πλέον τόσο χρήσιμα λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, είναι ανθεκτικά σε χημικά και φως και αν και είναι πολύ σταθερά, ορισμένα μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν κατά τη καυτή τους τήξη.<sup>4</sup> Ωστόσο, χαρακτηρίζονται και ως υλικά με υψηλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες μόνωσης. Η πολυμορφία των πολυμερών και το εύρος προϊόντων που προκύπτουν, φέρουν σημαντική εξέλιξη στις τεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές καθώς και σε μία νέα γενιά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στην Ευρώπη μόνο, η βιομηχανία πλαστικών κοστολογείται σε πάνω από 300 εκατομμύρια ευρώ και απασχολεί πάνω από 1,6

εκατομμύρια άτομα.<sup>4</sup> Η χρήση πλαστικών συνέβαλε και σε σημαντική εξοικονόμηση υλικών και ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση στη χρήση γυαλιού ή μετάλλου, προκαλώντας μείωση στη κατανάλωση ενέργειας κατά 52%. Σημαντική εξοικονόμηση καυσίμων συναντάμε και στον τομέα του σχεδιασμού αεροσκαφών και της αυτοκινητοβιομηχανίας, καθώς τη θέση των βαρέων μετάλλων έχει αντικαταστήσει το σύνθετο πλαστικό.<sup>4</sup> Παρόλα αυτά, εξαιτίας της όλο και περισσότερο αυξημένης παραγωγής πλαστικού, ιδίως τα τελευταία 60 χρόνια, έχουν δημιουργηθεί πολύ σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Περίπου το 4% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου, ένας μη ανανεώσιμος πόρος, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για τα πλαστικά και ένα επιπλέον 3-4% δαπανάται για την παροχή ενέργειας για την κατασκευή τους. Ένα μεγάλο μέρος του πλαστικού που παράγεται κάθε χρόνο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ειδών συσκευασίας μίας χρήσης ή προϊόντων βραχείας διάρκειας που απορρίπτονται εντός του έτους κατασκευής. Δυστυχώς, μεγάλο ποσοστό αυτής της παραγωγής καταλήγει στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα η ρύπανση του πλανήτη μας να αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα σήμερα. Τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι και ο λόγος που τα καθιστούν σοβαρό κίνδυνο για το περιβάλλον.<sup>2</sup> Σύμφωνα με έρευνες, περίπου 380 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο. Ενώ από το 1950 έως το 2018 παρήχθησαν 3,8 δισεκατομμύρια τόνοι του ίδιου υλικού, από το οποίο εκτιμάται ότι μόνο το 9% ανακυκλώθηκε.<sup>1</sup> Έμπρακτα αυτό σημαίνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό από το παραχθέν πλαστικό διασκορπίζεται σε όλο το πλανήτη και ίσως χρειαστούν αιώνες προκειμένου να διασπαστεί πλήρως.<sup>2</sup> Η «πλαστική απειλή» αγνοήθηκε για πολύ καιρό, με αποτέλεσμα σήμερα να κινδυνεύει η θαλάσσια πανίδα (Εικόνα 2)<sup>4</sup>. Ένας μεγάλος αριθμός θαλάσσιων ειδών κινδυνεύουν να αφανιστούν διότι τραυματίζονται, ακόμα και θανάσιμα, από τα πλαστικά υπολείμματα. Με την έλλειψη κάποιου από τους χαμηλότερους οργανισμούς του τροφικού επιπέδου, επηρεάζονται άμεσα και οι μεγαλύτεροι με αποτέλεσμα την καταστροφή όλης της τροφικής αλυσίδας.<sup>2,4</sup> Έτσι, ενώ η ανθεκτικότητα και η πρόβλεψη για την ευρεία ποικιλία πλαστικών ήταν αναμενόμενη, δεν ίσχυε το ίδιο και για τα προβλήματα που συνδέονται με τη διαχείριση των αποβλήτων και τα πλαστικά υπολείμματα.<sup>4</sup> Η ανακύκλωση είναι μία από τις σημαντικότερες και πλέον αναγκαίες δράσεις σήμερα, που έχει ως στόχο τη μείωση όλων αυτών των επιπτώσεων που αντιπροσωπεύουν μία από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες παγκοσμίως. Σκοπός είναι η μείωση της κατανάλωσης πετρελαίου, της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα καθώς και των τεραστίων ποσοτήτων πλαστικών που προορίζονται ως απόβλητα μετά τη βραχυπρόθεσμη χρήση τους.<sup>5</sup>



Εικόνα 2: Δυσμενές αποτέλεσμα της πλαστικής ρύπανσης στη θάλασσα πανίδα.

### *1.2 Τα βιοπλαστικά και η χρησιμότητά τους.*

Ενώ από την δεκαετία του 1970 που ξεκίνησε η ανακύκλωση πλαστικών σε αρκετές χώρες έχει σημειωθεί ταχεία ανάπτυξη, πλέον η εξέλιξη έχει επιφέρει κι άλλους τρόπους μείωσης της πλαστικής ρύπανσης.<sup>5</sup> Περιβαλλοντικές και οικονομικές προκλήσεις, καθώς και προκλήσεις ασφάλειας έχουν προκάλεσει πολλούς επιστήμονες να αντικαταστήσουν εν μέρει τα πετροχημικά πολυμερή με βιοδιασπώμενα, τα βιο-πλαστικά.<sup>6</sup> Με τον όρο βιοπλαστικό αναφερόμαστε σε πλαστικά που προέρχονται από πηγές ανανεώσιμης βιομάζας, όπως φυτικά λίπη, έλαια, απορρίμματα τροφών και άλλα.<sup>6,7,8</sup> Τα βιοπλαστικά θεωρούνται από τα πιο καινοτόμα, περιβαλλοντικά και φιλικά υλικά που αναπτύχθηκαν και εκτιμάται ότι η παγκόσμια αγορά τους ανέρχεται σε ποσοστό 20%, 25% ετησίως. Τα βιοπλαστικά κατασκευάζονται και από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές όπως είναι τα φυτά, τα ζώα και μικροβιακές πηγές. Αν και οι πηγές προέλευσης διαφέρουν από το κοινό πλαστικό, εντούτοις έχουν τις ίδιες εφαρμογές.<sup>6,7</sup> Έχουν ανακαλυφθεί βιοαποικοδομήσιμα βιοπλαστικά που διαθέτουν ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, βρίσκοντας εφαρμογή στον τομέα της βιοϊατρικής. Για παράδειγμα, σε εμφυτεύματα, ράμματα, εγκλεισμός φαρμάκων κλπ.<sup>6</sup>

Το πλέον γνωστό και εμφανές πλεονέκτημα των βιοαποικοδομήσιμων βιοπλαστικών είναι η φυσική τους διάσπαση, που οδηγεί σε μείωση των μόνιμων απορριμάτων.<sup>6,7</sup> Το πρόβλημα των πλαστικών σακουλών μίας χρήσης που εκτείνονται στις θάλασσες παγκοσμίως αυξάνεται δραματικά.<sup>5</sup> Έτσι πόλεις και



χώρες σε όλο τον κόσμο αναλαμβάνουν δράση εναντίον των απορριμμάτων, μερικές φορές απαγορεύοντας εξ ολοκλήρου τις μη αποικοδομήσιμες πλαστικές σακούλες. Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι ένα μόνιμο πλαστικό αποθηκεύει για πάντα το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), ακόμα και αν το πλαστικό ανακυκλωθεί πολλές φορές σε αντίθεση με το βιοπλαστικό, όπου καταστέλλει το CO<sub>2</sub> που συλλαμβάνεται από το φυτό στη διαδικασία φωτοσύνθεσης.

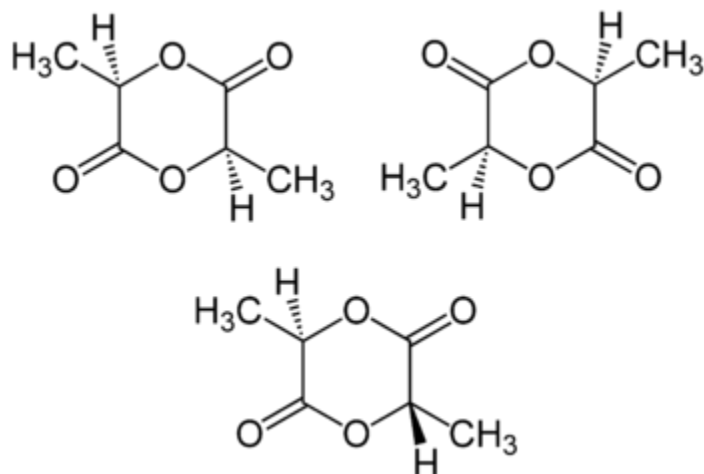
Ωστόσο, η παραγωγή βιοπλαστικού επιφέρει και κάποια μειονεκτήματα. Αρχικά, συναντάμε υψηλότερο κόστος έναντι του κοινού πλαστικού, που δείχνει να κοστίζει δύο φορές λιγότερο. Επιπροσθέτως, η διαδικασία διαχωρισμού του βιοπλαστικού έναντι του συμβατικού πλαστικού κατά τη διαλογή, θεωρείται κοστοβόρα. Τέλος, για την παρασκευή του βιοπλαστικού συνήθως απαιτείται βιομηχανική επεξεργασία κομποστοποίησης, η οποία δεν είναι εύκολα διαθέσιμη.<sup>6</sup>

Παρόλα αυτά, τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα βιοπλαστικά είναι τόσο σε αριθμό όσο και σε αξία πολύ σημαντικότερα. Αρχικά, γίνεται εξοικονόμηση στις μη ανανεώσιμες πηγές όπως, το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, πηγές από τις οποίες αποτελείται το πλαστικό. Αυτό συνεπάγεται τη μείωση της εκπομπής αέριων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, όπου οδηγεί σε σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως η θέρμανση του πλανήτη (λιώσιμο πάγων) και η παγκόσμια κλιματική αλλαγή.<sup>6,8</sup>

Τα βιοπλαστικά είναι τα νέα υλικά του 21<sup>ου</sup> αιώνα και προβλέπονται να είναι υλικά μέγιστης σημασίας. Η βιοπλαστική παραγωγή αλλά και κατανάλωση θα αυξηθεί παγκοσμίως, γι' αυτό και είναι απαραίτητη η σωστή αξιολόγηση για τη βιωσιμότητα και τη διαχείριση των αποβλήτων τους. Ο όρος "βιοαποικοδομήσιμα" αναφέρεται σε υλικά που μπορούν να αποσυντεθούν ή να καταστραφούν φυσικά σε βιοαέριο και βιομάζα (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και νερό) όταν αυτά εκτίθενται σε μικροβιακό περιβάλλον και υγρασία, μειώνοντας έτσι τα πλαστικά απόβλητα. Ωστόσο, το αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης βασίζεται έντονα σε συνθήκες όπως η υγρασία, η θερμοκρασία και οι μικροοργανισμοί. Είναι πλέον γνωστό πως η καύση ορυκτών καυσίμων καθώς και οι ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν αισθητά στην ανατροπή του κλίματος της Γης. Νέες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και χημικών αποτελούν αντικείμενο δραστηριοτήτων έρευνας και ανάπτυξης. Στόχος είναι η αντικατάσταση πετροχημικών ως πρώτη ύλη σε μη ορυκτά υλικά, ανακουφίζοντας έτσι το ζήτημα της αιχμής του πετρελαίου, των ασταθών τιμών και τη μείωση των επιπτώσεων στο παγκόσμιο κλίμα. Σήμερα, η χρήση βιομάζας, όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, το ξύλο και η ζάχαρη που υποκαθιστούν την αντίστοιχη χρήση ορυκτών πόρων για την παραγωγή πλαστικών, είναι μία ευρέως διαδεδομένη στρατηγική για την βιώσιμη ανάπτυξη.<sup>8</sup>

### 1.3 L λακτίδιο και ο πολυμερισμός του

Το λακτίδιο το συναντάμε σε τρεις διαφορετικές στερεοϊσομερείς μορφές, το R,R λακτίδιο, το S,S λακτίδιο και το meso λακτίδιο (Εικόνα 3). Συγκεκριμένα, το L (ή S,S) λακτίδιο είναι ένας κυκλικός δι-εστέρας, προερχόμενο από δύο μονάδες L γαλακτικού οξέος συμπυκνωμένες. Ο πολυμερισμός αυτού σχηματίζει το πολυ(γαλακτικό οξύ).<sup>9</sup>

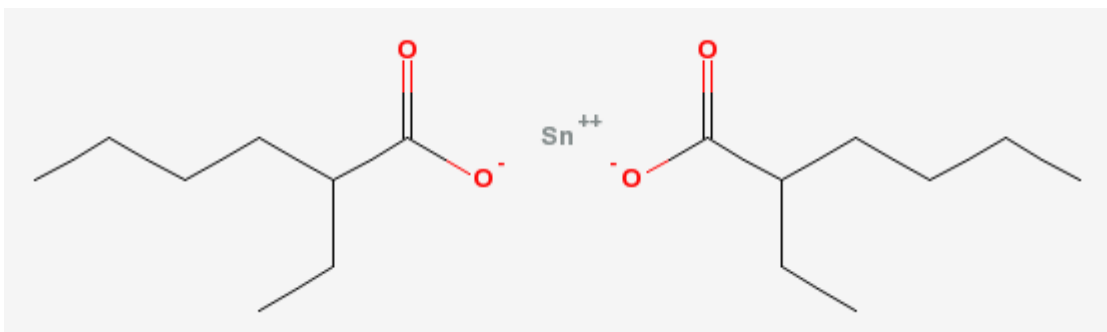


Εικόνα 3: R,R λακτίδιο (αριστερά), S,S λακτίδιο (δεξιά), meso λακτίδιο (μεσαίο).

Πλέον, η επιστήμη έχει φέρει στη επιφάνεια τεχνικές βασισμένες στο PLA με σκοπό την επίτευξη χημικών, μηχανικών και βιολογικών ιδιοτήτων συγκριτικά πιο βελτιωμένων σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή. Το πολυγαλακτικό οξύ είναι βιοδιασπώμενος, αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτά, το ζαχαροκάλαμο και κυρίως το καλαμπόκι. Έχει το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο βιοαποικοδομήσιμο και ανανεώσιμο θερμοπλαστικό πολυμερές με δυνατότητα αντικατάστασης συμβατικών πολυμερών βασιζόμενων σε πετροχημικά.<sup>10,11,12</sup>

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό και κυμαίνονται από μαλακά και ελαστικά πλαστικά μέχρι σκληρά και υψηλής αντοχής υλικά.<sup>13</sup> Το PLA αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό εξαιτίας της φυσικής βιοαποικοδόμησής του αλλά και εξαιτίας των φυσικών ιδιοτήτων του που πλησιάζουν αυτές των συνθετικών πλαστικών.<sup>11</sup> Παρουσιάζει επίσης ηλεκτρικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των πολυμερών που προέρχονται από παράγωγα πετρελαίου. Η αντιστάση του σε διαρροή ρεύματος σε περίπτωση

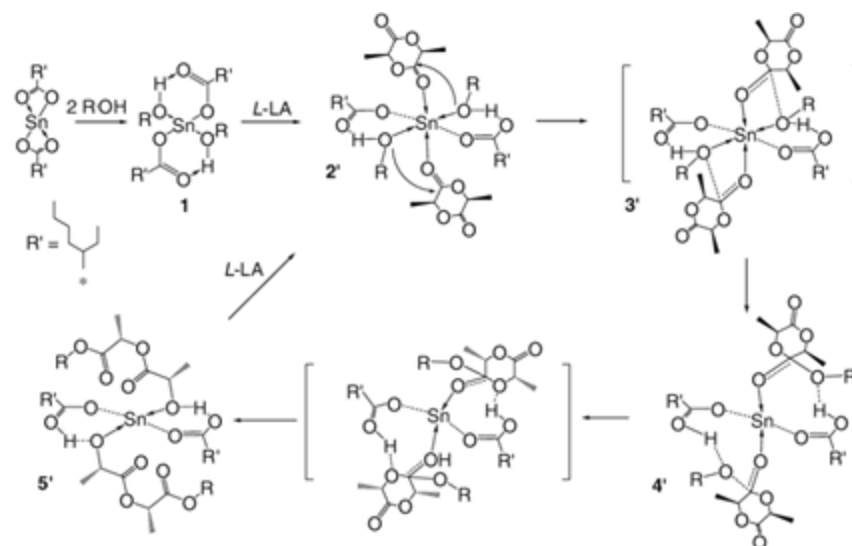
που χρησιμοποιηθεί ως μονωτικό υλικό, η διηλεκτρική σταθερά και άλλες ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να συγκριθούν με αυτές του διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό.<sup>12</sup> Το γαλακτικό οξύ δεν μπορεί να πολυμερισθεί απευθείας προς ένα χρήσιμο προϊόν, καθώς σε κάθε πολυμερική αντίδραση παράγεται ένα μόριο νερού, η παρουσία του οποίου διασπά τη σχηματιζόμενη πολυμερική αλυσίδα σε μικρότερα τμήματα χαμηλότερου μοριακού βάρους. Για το λόγο αυτό έχουν σχεδιαστεί δύο τρόποι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP) και ο πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης (DPP).<sup>13,14</sup> Το PLA μπορεί να συντεθεί με διάφορους τρόπους χρησιμοποιώντας ποικιλία καταλυτών. Μέχρι σήμερα υπάρχουν περισσότεροι από 100 καταλύτες για την παραγωγή πολυγαλακτικού οξέος. Συνήθως, χρησιμοποιούνται οργανομεταλλικές ενώσεις από κασσίτερο, ψευδάργυρο, αλουμίνιο ή μαγνήσιο.<sup>15,16</sup> Η πιο συνηθισμένη μέθοδος προς τη παραγωγή PLA είναι ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου με πιο κοινό καταλύτη τον οκτανοϊκό κασσίτερο (Εικόνα 4) σε διάλυμα, στο τήγμα ή ως εναιώρημα.<sup>12,14,15</sup> Αυτό ο καταλύτης έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως η διαλυτότητα στον οργανικό διαλύτη, η σταθερότητα κατά την αποθήκευση, ο καλός ρυθμός αντίδρασης και τα χαμηλά επίπεδα ρακεμοποίησης.<sup>17</sup> Αυτή η μέθοδος επίσης προτιμάται λόγω της έλλειψης τοξικών αντιδραστηρίων και των ήπιων συνθηκών αντίδρασης.<sup>12,14</sup> Η καταλυόμενη από μέταλλο αντίδραση τείνει να μειώσει τη στερεοεκλεκτικότητα στο παραγόμενο PLA σε σύγκριση με το αρχικό υλικό (συνήθως άμυλο καλαμποκιού).<sup>12</sup> Η αγορά πλαστικών συσκευασιών από PLA είναι αρκετά εκτεταμένη και περιλαμβάνει συσκευασίες τροφίμων, νερού και γάλακτος και η παραγωγή πραγματοποιείται από διάφορες εταιρίες σε παγκόσμιο επίπεδο, με κυριότερες τις Nature Works LLC στις Η.Π.Α και η Mitsubishi Plastics στην Ιαπωνία. Μικροοργανισμοί μετατρέπουν το σάκχαρο σε γαλακτικό οξύ της μορφής  $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ . Από το γαλακτικό οξύ παράγεται το λακτίδιο και με αφαίρεση της υγρασίας και πολυμερισμό δημιουργείται το PLA. Το πολυγαλακτικό οξύ αποικοδομείται με ενζυματική υδρόλυση και μετατρέπεται και πάλι σε γαλακτικό οξύ, ολοκληρώνοντας τον κύκλο ζωής του.<sup>11</sup>



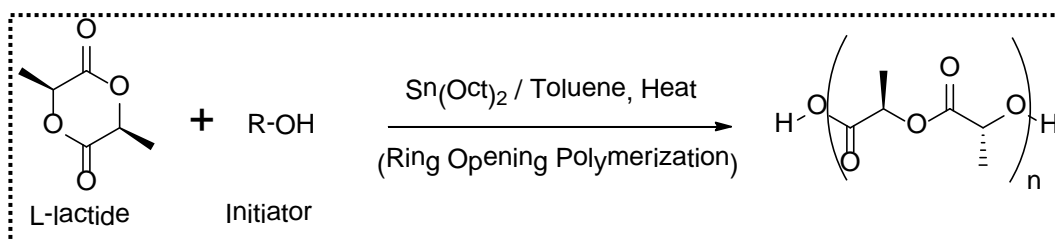
Εικόνα 4: Οκτανοϊκός κασσίετρος ( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ).

#### 1.4 Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP)

Το ROP είναι μια ευέλικτη μέθοδος για τη σύνθεση των βιοπολυμερών. Είναι μία μορφή πολυμερισμού ανάπτυξης αλυσίδας, στην οποία το άκρο μιας αλυσίδας πολυμερούς προσβάλλει κυκλικά μονομερή για να σχηματίσει ένα μακρύτερο πολυμερές.<sup>18</sup> Το δραστικό κέντρο μπορεί να είναι ριζικό, ανιονικό ή κατιονικό.<sup>17</sup> Ο πολυμερισμός του λακτιδίου στο άνοιγμα του δακτυλίου παρουσία οκτανοϊκού κασσιτέρου προχωράει μόνο παρουσία εκκινήτων, ενώσεις που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου (π.χ. αλκοόλες ή νερό), ο μηχανισμός του οποίου αναπαριστάται στην εικόνα 5. Μία δυσκολία που συναντάται σε αυτόν τον καταλύτη είναι η απομακρυσή του από το πολυμερές.<sup>15,16</sup> Τα ίχνη οκτανοϊκού κασσιτέρου είναι ανεπιθύμητα όταν χρησιμοποιείται πολυγαλακτικό οξύ για την παροχή φαρμάκων, τη μηχανική ιστών και άλλες ιατρικές εφαρμογές.<sup>15</sup> Στον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου το γαλακτικό οξύ πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη (Εικόνα 6). Η γενική εφαρμογή της διεργασίας του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου για τα πολυλακτίδια περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά βήματα. Τη πολυσυμπύκνωση, επεξεργασία λακτιδίων και πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.<sup>13</sup>



Εικόνα 5: Μηχανισμός προς το πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του L λακτιδίου μέσω του οκτανοϊκού κασσιτέρου.



Εικόνα 6: Πολυμερισμός L λακτιδίου για τη παραγωγή πολυ(γαλακτικού οξέος) μέσω ROP.

### 1.5 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Το NMR είναι γνωστό σαν μία από τις καλύτερες τεχνικές για την ανάλυση της στερεοχημείας των πολυμερών και της τακτικότητας. Έτσι, υπήρξε ένας μεγάλος αριθμός μελετών τακτικής NMR του PLA (κυρίως στο  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>19</sup>

Συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία NMR είναι μια φασματοσκοπική τεχνική για την παρατήρηση τοπικών μαγνητικών πεδίων γύρω από τους ατομικούς πυρήνες.<sup>20</sup> Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός πρωτονίων ή  $^1\text{H-NMR}$  είναι η εφαρμογή πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε φασματοσκοπία NMR σε σχέση με τους πυρήνες

υδρογόνου εντός των μορίων μιας ουσίας, προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των μορίων της.<sup>21</sup> Με τη παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου υπάρχουν δύο καταστάσεις περιστροφής. Μία περιστροφή προς τα πάνω, σπιν  $\frac{1}{2}$  και μία περιστροφή προς τα κάτω, σπιν  $-\frac{1}{2}$  όπου κάποιος ευθυγραμμίζεται με το μαγνητικό πεδίο και ο άλλος αντιτίθεται αντίστοιχα. Η διαφορά στην ενέργεια ( $\Delta E$ ) μεταξύ των δύο καταστάσεων περιστροφής αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ισχύς του πεδίου, αλλά αυτή η διαφορά είναι συνήθως πολύ μικρή. Όσο αφορά του πυρήνες με σπιν  $\frac{1}{2}$  η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων περιστροφής σε μια δεδομένη ισχύ μαγνητικού πεδίου είναι ανάλογη της μαγνητικής τους ροπής. Ωστόσο, ακόμη και αν όλα τα πρωτόνια έχουν τις ίδιες μαγνητικές ροπές, δεν δίνουν συντονισμένα σήματα στις ίδιες τιμές συχνότητας. Η διαφορά αυτή προκύπτει από τα διαφορετικό περιβάλλον του κάθε πυρήνα. Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αυτά τα ηλεκτρόνια κινούνται ως απόκριση στο πεδίο και παράγουν τοπικά μαγνητικά πεδία που αντιτίθενται στο πολύ ισχυρότερο εφαρμοσμένο πεδίο. Η χημική μετατόπιση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομή του μορίου.<sup>20</sup>

Μετά την ολοκλήρωση κάθε αντίδρασης λαμβάνουμε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  ώστε να είμαστε σε θέση να χαρακτηρίσουμε κάθε προϊόν και να δράσουμε κατάλληλα για τα επόμενα πειράματα. Γενικά, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στους τομείς της χημείας, της βιοχημείας και της φαρμακευτικής χημείας.<sup>22</sup>

### *1.6 Στόχος διπλωματικής εργασίας*

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η υλοποίηση μιας σύγχρονης ιδέας με περιβαλλοντικό χαρακτήρα που αποσκοπεί κυρίως στην ελάττωση χρήσης του πλαστικού. Η ιδέα αυτή βασίζεται σε μία σειρά από διαδικασίες σε πολτοποιημένο φαγητό το οποίο καταλήγει σε απορρίματα. Η πραγματοποίηση αυτού θα φέρει αξία τόσο στη προστασία του περιβάλλοντος από την αλαζονική χρήση του πετρελαιοπαραγώμενου πλαστικού, όσο και στη καλύτερη δυνατή εκμετάλλευση απορριμάτων. Το πρότζεκτ διαχωρίζεται σε στάδια με τελικό σκοπό τη παραγωγή του PLA. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την απομάκρυνση του ενδογενούς D-L γαλακτικού οξέος από το πολτοποιημένο φαγητό μέσω του προπιονοβακτηρίου (*freudenreichii*). Πραγματοποιείται ζύμωση του γαλακτικού οξέος σε ημιστερεές συνθήκες και έπειτα ο καθαρισμός αυτού μέσω εστεροποίησης με τη προσθήκη n-

βουτανόλης. Τέλος, ακολουθεί ο πολυμερισμός του L γαλακτικού οξέος. Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του Sakai από 100 κιλά συλλεχθέντων απορριμάτων παράχθηκαν 7 κιλά PLA.<sup>23</sup> Παρατηρήθηκε πως οι φυσικές ιδιότητες κατά αυτό το τρόπο παραγόμενο PLA είναι συγκρίσιμες με εκείνες του PLA όπου παράγεται με το εμπορικά διαθέσιμο L γαλακτικό οξύ. Μία τέτοια λοιπόν δράση στη χώρα μας μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να αποφέρει τόσο στη προστασία της χλωρίδας, όσο και της πανίδας.

## 2. Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 2.1 Στάδια διαδικασίας

Πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι να συλλεχθούν από κατάλληλους φορείς (ξενοδοχεία, εστιατόρια, σούπερ μάρκετ) απορρίματα τροφών. Οι ποσότητες αυτές στέλνονται στο ΤΕΙ Ηρακλείου και εκεί γίνεται μία διαδικασία πολτοποίησης. Έπειτα, ακολουθείται μία σειρά από ζυμώσεις όπως αναφέρεται παρακάτω. Το επόμενο στάδιο αφορά το διαχωρισμό του προϊόντος με σκοπό την απομόνωση του γαλακτικού οξέος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του γαλακτικού οξέος με αποτέλεσμα το ζητούμενο πολύ(γαλακτικό οξύ).

### 2.2 Ζυμώσεις πολτοποιημένης τροφής

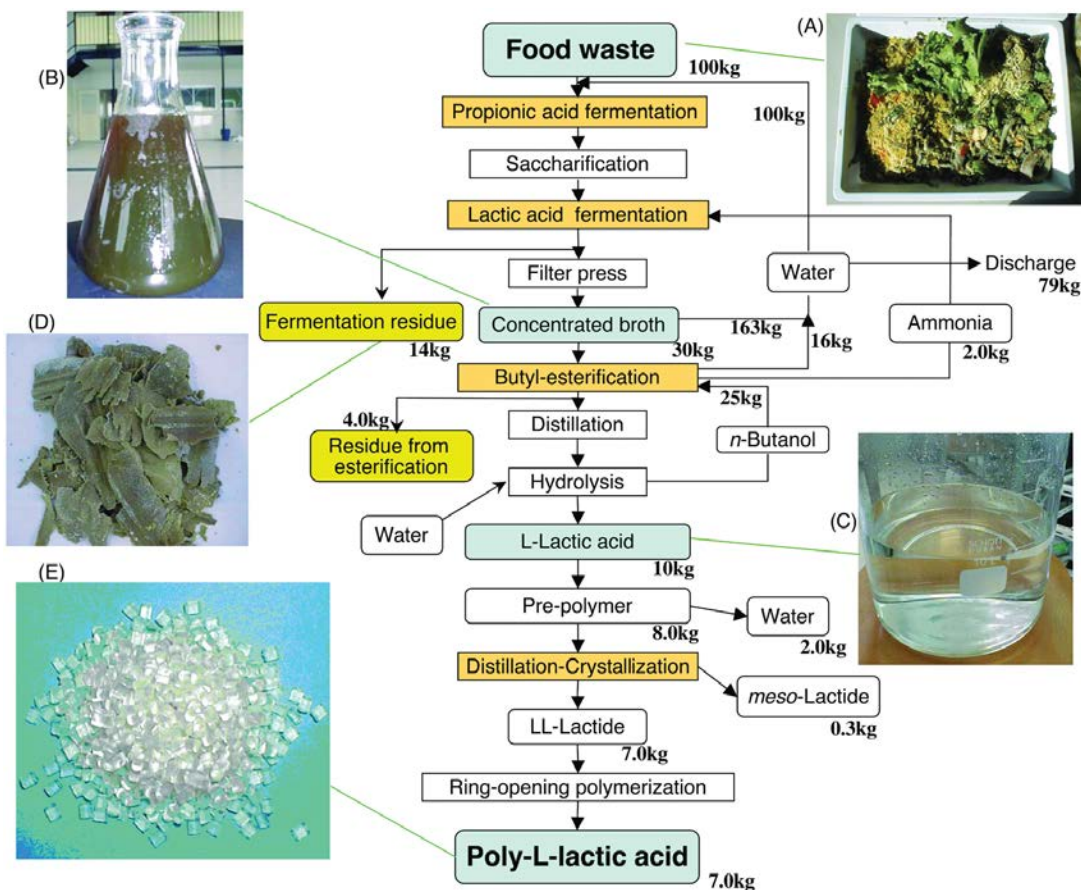
Αυτή η διαδικασία διήρκεσε στο σύνολο 4 μέρες. Αρχικά, προστέθηκε νερό ώστε να γίνει μέτρηση pH της αποστειρωμένης τροφής. Στην αρχή μετρήθηκε pH = 4,3 και με τη προσθήκη NaOH ρυθμίστηκε το pH=5,6. Στη συνέχεια εμβολιάστηκαν σε falcon glycerol stock propionibacterium dsmz με θρεπτικό BHI και επώαστηκαν για 48 ώρες. Έπειτα, εμβολιάστηκε η τροφή με τη προσθήκη propionibacterium. Από την αποστειρωμένη τροφή προστέθηκαν 2 λίτρα σε ανάδευση για 16 ώρες. Προστέθηκαν κόκκοι lactobacillus σε θρεπτικό BHI και επώαστηκαν overnight υπό ανάδευση. Έπειτα ετοιμάστηκε διάλυμα σακχάρου στο οποίο έγινε φιλτράρισμα, προστέθηκε στη τροφή και συνεχίστηκε η ανάδευση για 4 ώρες. Τη τελευταία μέρα έγινε φυγοκέντρηση σε falcon σε μοιρασμένες ποσότητες. Η βακτηριακή πελλέτα διαλυτοποιήθηκε σε BHI και προστέθηκε στη τροφή. Μετρήθηκε το pH της τροφής 4,4 και προστέθηκε ammonium hydroxide για τελικό pH=6,5 και η τροφή παρέμεινε υπό ανάδευση για 3 μέρες. Μετά από 3 μέρες επώασης μετρήθηκε το pH=2,95-3,02 και αποθηκεύτηκε στους 4° C. Σε πρωταρχικούς ελέγχους πραγματοποιήθηκαν στερεές καλλιέργειες propionibacterium dsmz σε BHI θρεπτικό (BHI = BRAIN HEART INFUSION). Επώαστηκαν στους 37°C και στη συνέχεια τα κύτταρα συλλέχθηκαν και διατηρήθηκαν σε 20% glycerol (glycerol stock) στους -80° C. Όλες οι διαδικασίες έγιναν σε στείρες συνθήκες.

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι η παράπανω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ερευνητικό εργαστήριο της Minotec στο ΙΤΕ, καθώς παρήχαν τις κατάλληλες γνώσεις και μέσα για τη διαδικασία αυτή.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ερευνητική ομάδα του Sakai είχαν αρχικά δείγματα φαγητού από 12 έως 30 κιλά τα οποία θερμάνθηκαν σε ίσες ποσότητες νερού, χρησιμοποιώντας ένα εξωθητήρα και αναλύθηκαν οι αναλογίες νερού, d-I γαλακτικού οξέος, τα διαλυτά σάκχαρα και στοιχεία CHN. Τα πολτοποιημένα τρόφιμα αφού ήταν σε ένα αυτόκλειστο ζυμωτήρα στους 121°C, εμβολιάστηκαν με Propionibacterium



*freundenreichii*. Αυτή ήταν και η πρώτη ζύμωση κατά την οποία το εναιώρημα περιστράφηκε ομαλά σε pH 5,5 στους 37 °C ώστε να καταναλωθεί το παραγόμενο d-l γαλακτικό οξύ. Μόλις ολοκληρώθηκε αυτό το στάδιο αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 50 °C και προστέθηκε η γλυκοαμυλάση στο εναιώρημα ώστε να αποκτήσει συγκέντρωση 300 ppm. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση για δύο ώρες και στη συνέχεια σπάρθηκαν κόκκοι από *Lactobacillus rhamnosus* KY-3. Η καλλιέργεια επωάστηκε στους 37 °C για 3,4 μέρες για την ολοκλήρωση και της δεύτερης ζύμωσης. Στην εικόνα 7 αναπαριστάται η διαδικασία με όλα τα στάδια που πραγματοποιήθηκαν.<sup>23</sup>



Εικόνα 7: Στάδια παραγωγής PLA από υπολείμματα φαγητού (σύμφωνα με τη βιβλιογραφία).

### 2.3 Απομόνωση γαλακτικού οξέος

Μετά την ολοκλήρωση των ζυμώσεων όπου πραγματοποιήθηκαν στο ΙΤΕ συλλέχθηκε ένα λίτρο προϊόντος με σκοπό το διαχωρισμό στερεού-υγρού. Στόχος ήταν η απομάκρυνση της στερεάς τροφής ώστε το υπόλοιπο να υποβληθεί σε μία διαδικασία για την απομόνωση τελικά του γαλακτικού οξέος. Πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση του

ενός λίτρου σε μικρότερες ποσότητες για 1 ώρα στους 4<sup>0</sup>C (Εικόνα 8). Με σκοπό να καθιζάνει το μεγαλύτερο μέρος της στερεάς τροφής ώστε να γίνει ευκολότερο το φιλτράρισμα. Σε μία συσκευή απόσταξης μέσα στον απαγωγό προστέθηκαν όλες οι ποσότητες σε ένα φίλτρο συλλέγοντας τη φιλτραρισμένη ποσότητα σε μία μεγάλη σφαιρική.(Εικόνα 9) Όταν ολοκληρώθηκε το φιλτράρισμα σε όλα τα δείγματα ξεκίνησε η διαδικασία της απόσταξης (Εικόνα 10). Για την ολοκλήρωση αυτού του σταδίου χρειάστηκαν αρκετές μέρες. Στη συνέχεια, προστέθηκε η βουτανόλη με σκοπό να επιτευχθεί η βουτυλό-εστεροποίηση. Οι πειραματικές διαδικασίες διεκόπη σε εκείνο το σημείο χωρίς να ληφθούν αποτελέσματα για τις συγκεκριμένες προσπάθειες.



Εικόνα 8: Προϊόν μετά τη διαδικασία φυγοκέντρησης.

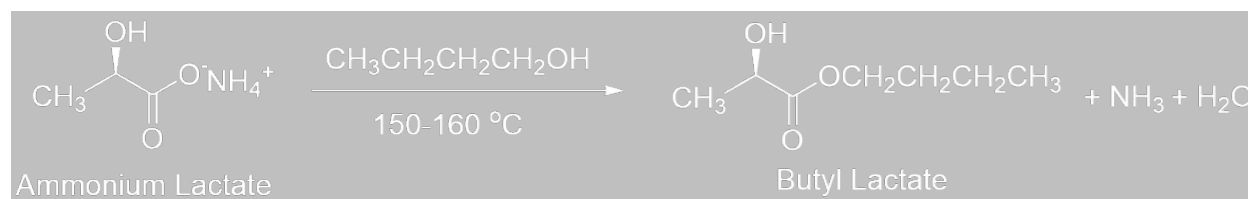


Εικόνα 9: Φιλτράρισμα προϊόντος.

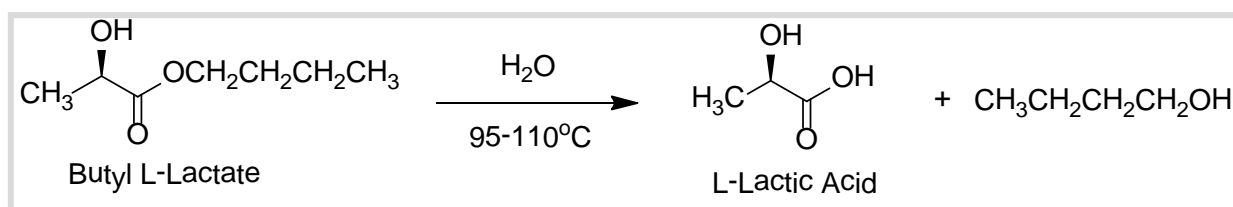


Εικόνα 10: Διαδικασία απόσταξης με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.

Αφού προστεθεί η βουτανόλη πραγματοποιείται αντίδραση βουτυλό-εστεροποίησης (Εικόνα 11). Σκοπός είναι η απομόνωση του οξέος, που βρίσκεται υπό μορφή ammonium lactide. Έτσι, ως προϊόν λαμβάνεται εστέρας και νερό. Έπειτα, ακολουθεί απόσταξη εστέρα ώστε να απομακρυνθούν η υγρασία και η βουτανόλη. Στη συνέχεια γίνεται μία αντίδραση υδρόλυσης στην οποία προστίθεται νερό στον εστέρα, έχοντας ως προϊόν γαλακτικό οξύ και βουτανόλη (Εικόνα 12). Με την απομάκρυνση της βουτανόλης ως τελικό προϊόν παραμένει το L γαλακτικό οξύ. Μέσω μιας διαδικασίας σχηματίζεται ένα προ-πολυμερές και τέλος ακολουθεί ο πολυμερισμός του L λακτιδίου μέσω ROP με σκοπό το σχηματισμό του πολυ(γαλακτικού οξέος).



Εικόνα 11: Αντίδραση βουτυλό-εστεροποίησης.



Εικόνα 12: Αντίδραση υδρόλυσης.

## 2.4 Πολυμερισμός L-λακτιδίου

Το τελικό στάδιο της διαδικασίας είναι ο πολυμερισμός αυτού του γαλακτικού οξέος ώστε να έχουμε το ζητούμενο πολύ-γαλακτικό οξύ για να πάρουμε το βιοδιασπώμενο πλαστικό. Το στάδιο αυτό αποτελεί και το πιο δύσκολο κομμάτι καθώς ο πολυμερισμός επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες πχ, θερμοκρασία, υγρασία, εκκινητή. Όπως θα δούμε και στο πειραματικό μέρος αναλυτικότερα γίνανε πολλές προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση αυτού του σταδίου, ταυτόχρονα με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κόστους.

Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του Sakai, οι ίδιοι χρησιμοποίησαν μία πρέσα φίλτρου ώστε να διαχωρίσουν το στερεό υπόλειμμα από το ζυμωμένο υγρό, το οποίο μετρήθηκε και περιείχε κατά μέσο όρο 60 γρ ανά λίτρο L γαλακτικού οξέος. Στη συνέχεια συμπύκνωσαν το διήθημα μέσω ενός περιστροφικού εξατμιστή κενού και έπειτα το συμπύκνωμα τοποθετήθηκε σε ένα εικοσάλιτρο αντιδραστήρα με στήλη απόσταξης. Αφού προστέθηκε και η n-βουτανόλη το συμπύκνωμα θερμάνθηκε σε ελαιόλουτρο στους 150°C έως 160°C και περιστρέφεται στις 80 στροφές. Κατά τη διαδικασία αυτή οι αζεοτροπικοί ατμοί νερού και η n-βουτανόλη συλλέγονται από ένα συμπυκνωτή συνδεδεμένο στη κορυφή της στήλης απόσταξης. Τότε η n-βουτανόλη, ως ανώτερη φάση, αναρροφήθηκε στη κορυφή της στήλης, ενώ η κατώτερη υδατική φάση εξήχθη. Το μίγμα διηθήθηκε ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά ιζήματα και το διήθημα εξατμίστηκε μέσω περιστροφικού εξατμιστή κενού. Τέλος, το γαλακτικό βουτύλιο καθαρίστηκε με απόσταξη όπου προστεθηκε νερό και θερμάνθηκε στους 95 °C, 110 °C. Έτσι διαχωρίστηκε η φάση της n-βουτανόλης από το L-γαλακτικό οξύ.<sup>23</sup>

Στο στάδιο του πολυμερισμού στόχος είναι μέσω της τεχνικής διάνοιξης δακτυλίου ο σχηματισμός μιας μακρομοριακής αλυσίδας. Ως μονομερές χρησιμοποιήθηκε το L γαλακτικό οξύ για το μεγαλύτερο αριθμό πειραμάτων. Ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας ο οποίος ελέγχθηκε στο κομμάτι του πολυμερισμού ήταν ο εκκινητής της αντίδρασης. Ο επικρατέστερος από αυτούς ήταν η MeOH, ωστόσο δοκιμάστηκε ποικίλα εκκινητών. Συγκεκριμένα, παραγματοποιήθηκε αντίδραση ως εκκινητή την πολυαιθυλενογλυκόλη, τη βενζυλική αλκόολη σε ξηρές είτε όχι συνθήκες. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε αντίδραση χωρίς εκκινητή, παρά μόνο η υγρασία του περιβάλλοντος σε αρκετές προσπάθειες. Πρώτο βήμα για τη διαδικασία του πολυμερισμού ήταν η προσθήκη μικρής ποσότητας μονομερούς σε μία schlenk. Στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτή ποσότητα από στοκ διάλυμα. Το στοκ περιείχε τον εκκινητή, τον Sn(oct)<sub>2</sub>, ως καταλύτη και το τολουόλιο ως διαλύτη. Εκτός τον εκκινητή, πραγματοποιήθηκε δοκιμή και σε διάφορες θερμοκρασίες. Η επικρατέστερη θερμοκρασία αντίδρασης ήταν οι 100°C η οποία ρυθμίστηκε σε ένα hot plate. Τοποθετήθηκε σε αυτό ένα ελαιόλουτρο και όταν η επιλεγμένη θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε βυθίστηκε σε αυτό η schlenk. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή θερμοκρασία και συνεχής ανάδευση overnight. Τις επομένους μερές και με σκοπό την απομόνωση του πολυμερούς,

ακολουθήθηκε μία σειρά από διαδικασίες (Εικόνα 13). Αρχικά πραγματοποιήθηκε καταβύθιση σε ένα διαλύτη, συνήθως παγωμένη  $\text{MeOH}$ , έτσι ώστε το προϊόν να καταβυθιστεί ως ίζημα. Έπειτα, το προϊόν διαλύθηκε με ένα καλό διαλύτη ώστε να υποστεί διήθηση. Τέλος, αφού το προϊόν διαλύθηκε με χλωροφόρμιο πραγματοποιήθηκε συμπύκνωση με σκοπό την απομάκρυνση όλων των διαλυτών και τη παραμονή μόνο του τελικού προϊόντος. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώθηκε λαμβάνοντας φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  έτσι ώστε να είναι εφικτή η αξιολόγηση της κάθε αντίδρασης.



α)



β)



δ)



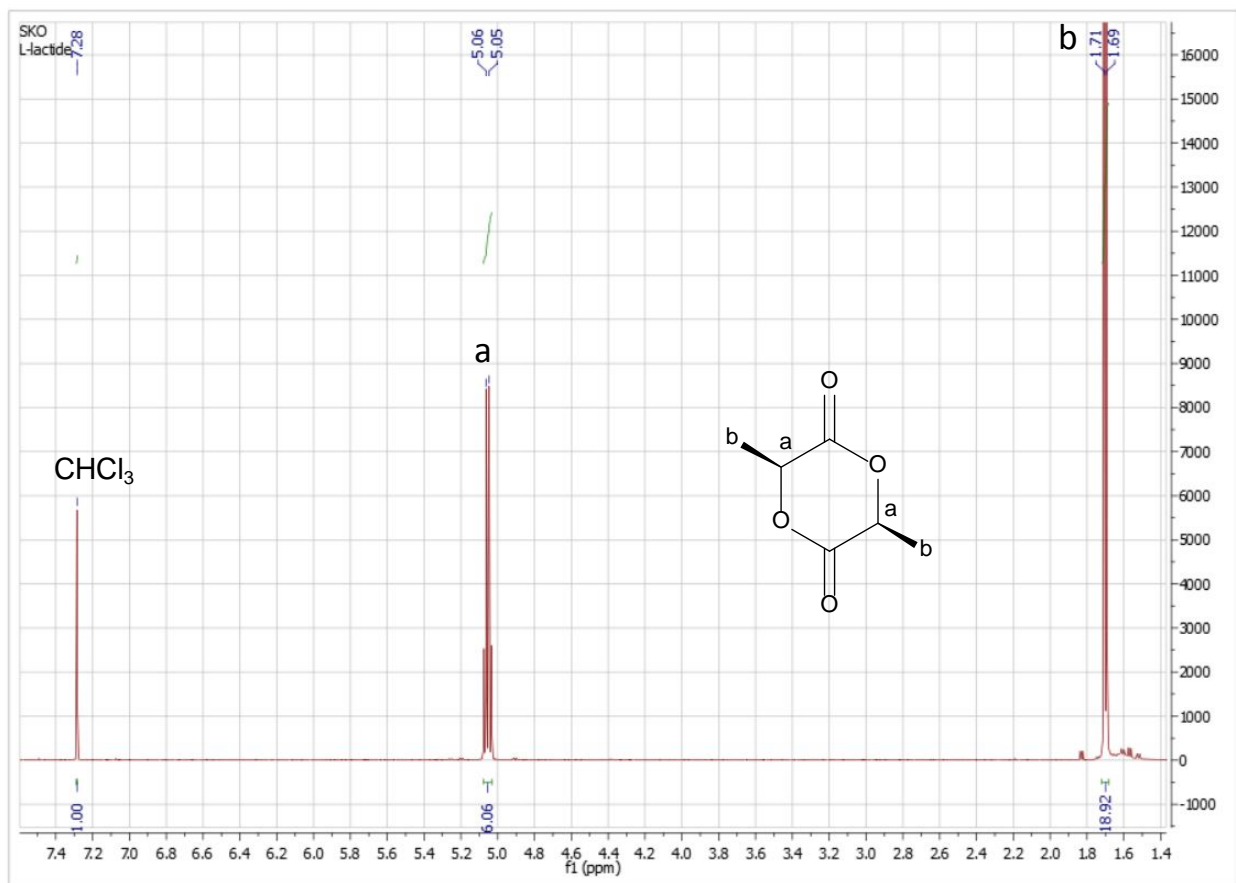
γ)

Εικόνα 13: Στάδια παραγωγής PLA ,α)πολυμερισμός, β) καταβύθιση, γ) διήθηση, δ) συμπύκνωση.

## 2.5 Φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Η τεχνική  $^1\text{H-NMR}$  χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της πολυμερούς δομής. Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  σε φασματοφωτόμετρα συχνοτήτων 500 MHz ή 300MHz. Το PLA έχει ομάδες  $-\text{OH}$  και  $-\text{COOH}$  στα δύο άκρα του.

Κάθε υδρογόνο του μορίου στο οποίο λαμβάνουμε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  απεικονίζεται σε κορυφή διαφορετικής μετατόπισης, ανάλογα με το ηλεκτρονικό του περιβάλλον. Παρατηρούμε πως το φάσμα του μονομερούς έχει χαρακτηριστικές κορυφές στα a, b, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.

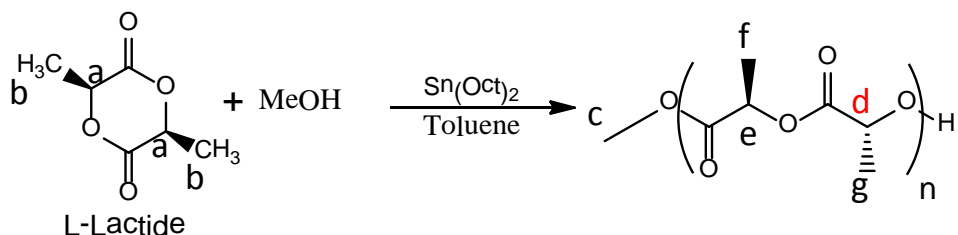


Σχήμα1: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  L-lactide

Θεωρητικά, αυτό που παρατηρούμε από τη σύγκριση των φασμάτων του λακτιδίου με αυτό του πολυ(γαλακτικού) οξέος είναι μία χημική μετατόπιση των κορυφών, λόγω διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων κατά τον πολυμερισμό.

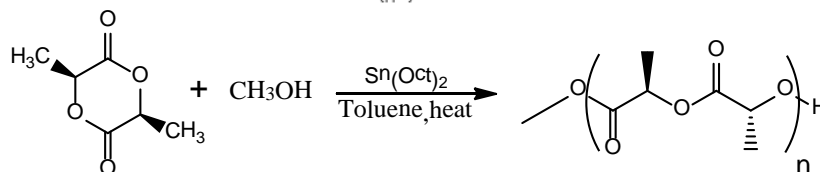
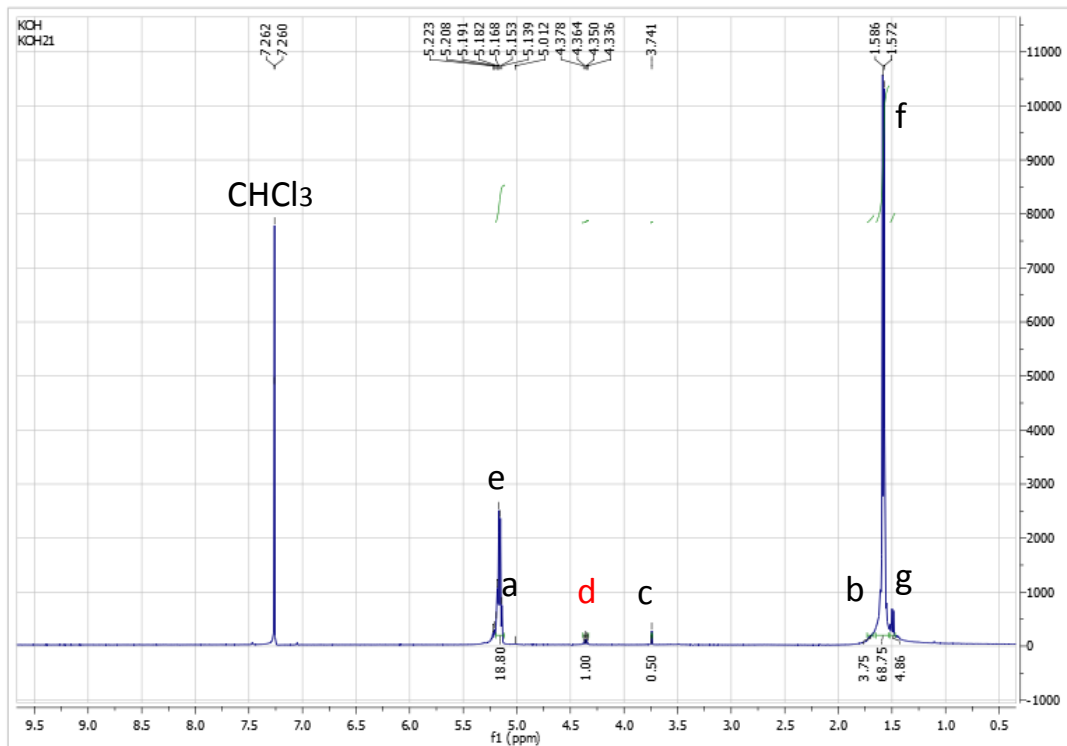
### 2.5.1 Πολυμερισμός L λακτιδίου με μεθανόλη ως εκκινητή

Όστόσο, υπάρχει ένα χαρακτηριστικό υδρογόνο το οποίο δίνει σημαντικές πληροφορίες για το μόριο που σχηματίστηκε. Βρίσκεται στη θέση d, όπως φαίνεται στην εικόνα 14 και απορροφάει στο ακραίο H της αλυσίδας. Όταν σχηματιστεί το πολυμερές έχουμε επαναλαμβανόμενες μονάδες μονομερών έως το τελευταίο μόριο προσδεδεμένου γαλακτικού οξέος που τερματίζει την ένωση. Αυτό το μόριο περιλαμβάνει τα υδρογόνα d που απορροφούν στα 4,38 ppm λόγω του διαφορετικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται και σχάζονται σε μία τετραπλή κορυφή λόγω της γειτονικής ομάδας μεθυλίου.



Εικόνα 14: Αντίδραση L λακτιδίου με εκκινητή MeOH προς παραγωγή πολυ(γαλακτικού) οξέος.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η MeOH χρησιμοποιήθηκε αρκετά ως εκκινητής σε ξηρές ή όχι συνθήκες και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο σχήμα 2 απεικονίζεται φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  αντίδρασης L λακτιδίου με εκκινητή τη MeOH. Η αντίδραση (Εικόνα 14) πραγματοποιήθηκε overnight, σε μη ξηρές συνθήκες, στους  $100^\circ\text{C}$ . Χρησιμοποιήθηκε ποσότητα μονομερούς ίση με 200mg και παρασκευάστηκε στοκ διάλυμα από 0,57μL MeOH, 1000μL τολουόλιο και 0,45μL  $\text{Sn}(\text{oct})_2$ . Από το στοκ διάλυμα προστέθηκαν 100μL στη schlenk και εκκινήθηκε η αντίδραση.



Σχήμα 2: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη MeOH.

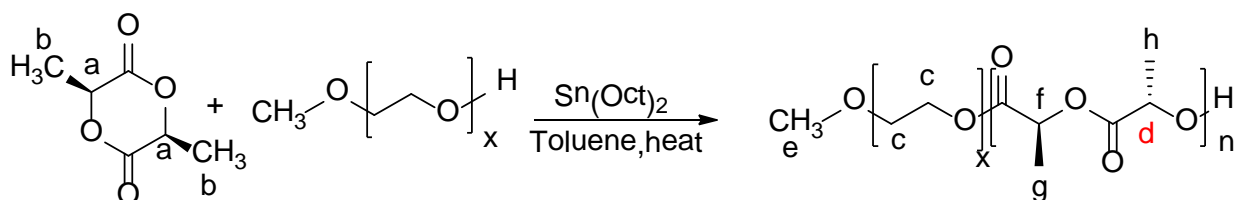
Όπως αναφέρθηκε, παρατηρείται η χαρακτηριστική τετραπλή κορυφή στη θέση d. Ολοκληρώνοντας αυτή τη τιμή ίση με τη μονάδα προκύπτουν και οι υπόλοιπες ολοκληρώσεις. Στη θέση e αντιστοιχεί η η κορυφή του πολυμερούς. Από την παραπάνω αντίδραση παρατηρούνται στο L λακτιδίο δύο υδρογόνα ανάμεσα στις στερεομάδες, ενώ το τελικό πολυμερές φέρει ένα υδρογόνο ανάμεσα σε εστέρα και υδροξυλομάδα. Βάση αυτών υπολογίζεται το τελικό προϊόν λακτιδίων με τύπο που θεσπίζεται ως,  $2x-1$ . Όταν η κορυφή του d ολοκληρωθεί με τιμή ίση της μονάδας, η τιμή του x αντιστοιχεί στον αριθμό μονάδων του λακτιδίου. Για το φάσμα στο σχήμα 2 έχουμε,  $2x-1=18,8$  δηλαδή περίπου 10 μονάδες γαλακτικού οξέος αντιστοιχούν σε αυτή τη πολυμερική αλυσίδα. Με τη πλήρη ενσωμάτωση της MeOH στο πολυμερές η αντίστοιχη τιμή της είναι 3. Προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό ενσωμάτωσής της, αφού έχει ολοκληρωθεί η αντίστοιχη κορυφή η οποία αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή της ενσωματωμένης MeOH, βρίσκεται ο λόγος της πραγματικής τιμής προς αυτή της θεωρητικής τιμής. Η κορυφή που αντιστοιχεί στη προσδεμένη MeOH απορροφάει στα



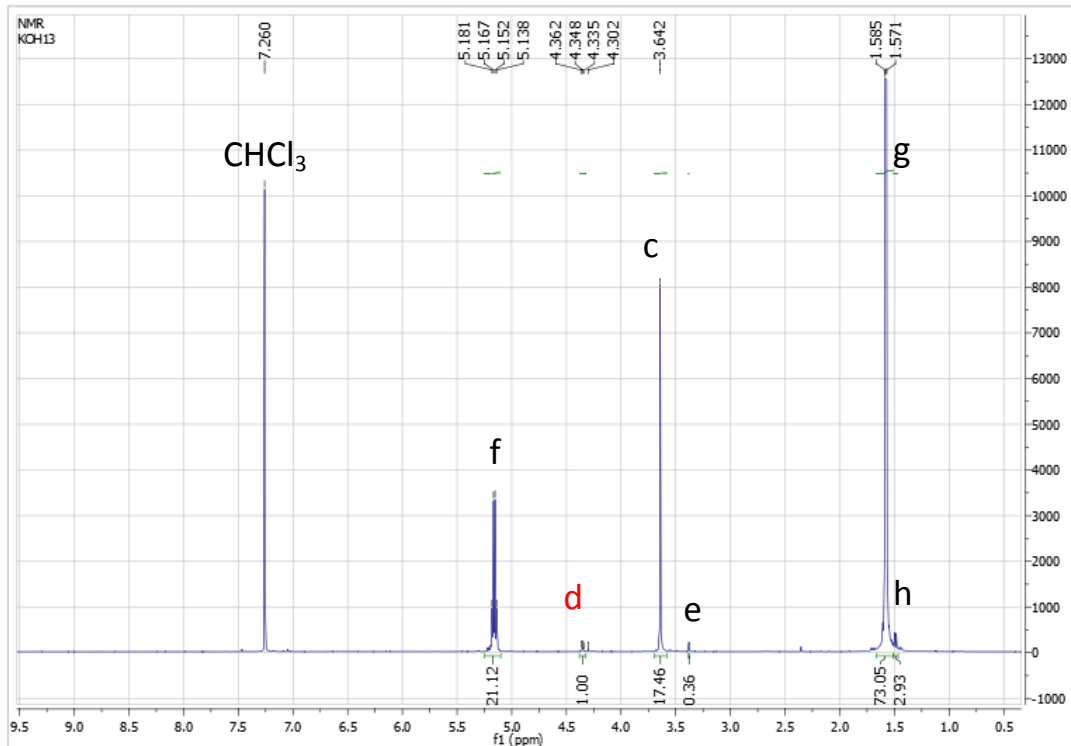
3,7 ppm. Συγκεκριμένα, στο παραπάνω φάσμα η τιμή της ολοκλήρωσης είναι  $\frac{0.5}{3} \cdot 100\%$ , δηλαδή ~17% MeOH έχει προσδεθεί στη πολυμερική αλυσίδα.

### 2.5.2 Πολυμερισμός L λακτιδίου με PEG ως εκκινητή

Αρκετές προσπάθειες πραγματοποιήθηκαν επίσης έχοντας ως εκκινητή τη πολυαιθυλενογλυκόλη. Το φάσμα που απεικονίζεται στο σχήμα 3 αναπαριστά το προϊόν αντίδρασης L λακτιδίου με εκκινητή τη PEG, μοριακού βάρους 1900g/mol. Η αντίδραση (Εικόνα 15) πραγματοποιήθηκε overnight, σε μη ξηρές συνθήκες, στους 100°C. Στη συγκεκριμένη αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 201mg και 28mg PEG. Το στοκ διάλυμα παρασκευάστηκε από 1000μL τολουόλιο και 0,45μL Sn(oct)<sub>2</sub>. Από το στοκ προστέθηκαν 100μL στη schlenk.



Εικόνα 15: Αντίδραση L λακτιδίου με εκκινητή PEG προς παραγωγή πολυ(γαλακτικού) οξέος.

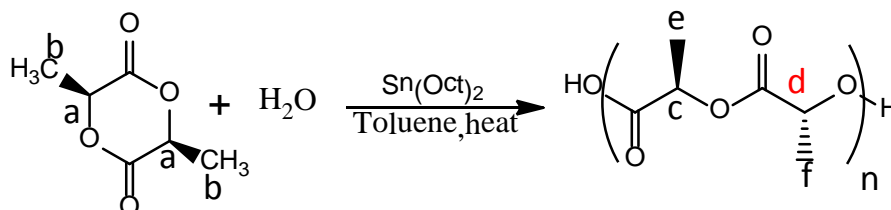


Σχήμα 3: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (1900g/mol).

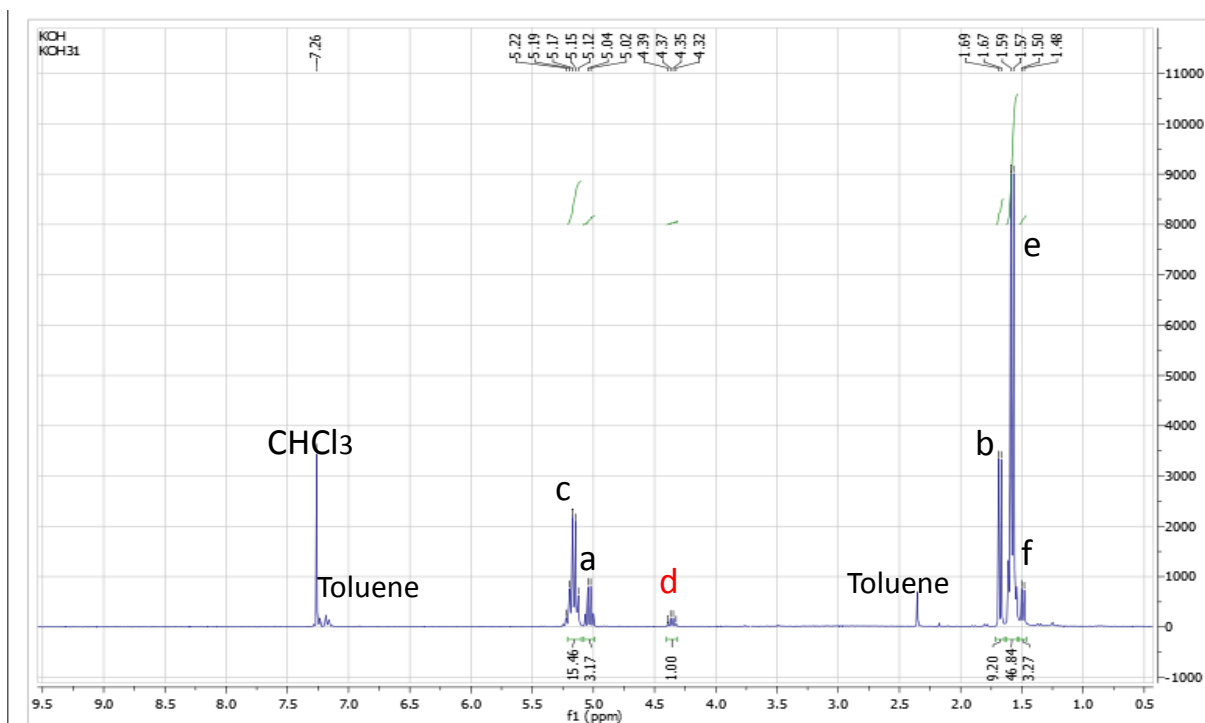
Και σε αυτή τη περίπτωση οι μονάδες λακτιδίου υπολογίζονται όπως προηγουμένως. Συγκεκριμένα έχουμε ~11,5 μονάδες γαλακτικού οξέος. Στη θέση c βρίσκονται τα υδρογόνα της πιθανότατα προσδεδεμένης PEG, ενώ στη θέση e βρίσκονται τα υδρογόνα του μεθυλίου της πιθανότατα προσδεδεμένης PEG. Παρατηρούμε ότι τα υδρογόνα στις θέσεις c, e δεν έχουν διαφορά από τις αρχικές θέσεις, συνεπώς δεν αποδεικνύεται 100% ότι έχουμε ενσωμάτωση της PEG. Έχοντας λάβει φάσμα από την αρχική ένωση της PEG, γνωρίζουμε ότι το ολοκλήρωμα στη θέση e έχει τιμή ίση με 3. Συνεπώς, διαιρώντας τη πειραματική τιμή με την θεωρητική μπορούμε να βρούμε το ποσοστό της πιθανότατα προσδεδεμένης PEG. Δηλαδή,  $\frac{0,29}{3} * 100\%$ , ισούται με ~10% ενσωμάτωση της PEG στη πολυμερική αλυσίδα.

### 2.5.3 Πολυμερισμός L λακτιδίου χωρίς εκκινητή

Με σκοπό να συμπεράνουμε αν τελικά η υγρασία μπορεί να εκκινησει την αντίδραση, χωρίς τη συμβολή κάποιου άλλου εκκινητή, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις χωρίς κάποια διαδικασία ξήρανσης και χωρίς τη προσθήκη κάποιου εκκινητή. Στο σχήμα 4 αναπαριστάται προϊόν αντίδρασης κατά την οποία προστέθηκαν 200mg L λακτιδίου και 100μL από στοκ διάλυμα που παρασκευάστηκε από 1000μL και 0,45μL Sn(oct)<sub>2</sub>. Η αντίδραση (Εικόνα 16) αφέθηκε overnight στους 100°C.



Εικόνα 16: Αντίδραση L λακτιδίου χωρίς εκκινητή προς παραγωγή πολυ(γαλακτικού) οξέος.



Σχήμα 4: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR PLA χωρίς εκκινητή.

Πράττοντας κατά τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε ότι σε αυτήν την αντίδραση πήραμε ως προϊόν 8 μονάδες γαλακτικού οξέος. Παρατηρείται πως, αν και ως προϊόν είχαμε ολιγομερές, η υγρασία μπορεί τελικά να εκκινησει την αντίδραση.

## 2.6 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι έχουμε επιτυχή σχηματισμό του πολυ(γαλακτικού οξέος), το οποίο ήταν και το ζητούμενο. Οι περαιτέρω προσπάθειες θα επικεντρωθούν στη βελτιστοποίηση του πολυμερισμού του L λακτιδίου με σκοπό τη δημιουργία πολυμερών με μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα το οποίο συναντήσαμε ήταν η παρουσία υγρασίας κατά την αντίδραση. Όπως αποδείχθηκε η υγρασία μπορεί να έχει το ρόλο εκκινητή ακόμα και αν το προϊόν που σχηματίζεται είναι ολιγομερή και για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η απομακρυσή της. Ένας λόγος επίσης που είχε ίσως καθοριστικό ρόλο στο πολυμερισμό και στη δημιουργία ολιγομερών ήταν οι ηπίες συνθήκες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία χρειάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερες ποσότητες αντιδραστηρίων για τη παραγωγή πολυμερών με μεγάλα μοριακά βάρη. Επίσης παρατηρείται μερική και όχι πλήρη ενσωμάτωση των αλκοολών στη πολυμερική αλυσίδα, πιθανότατα λόγω των παραπάνω. Όμως, έγινε μία πρώτη σημαντική εκτίμηση των συνθηκών και των αντιδραστηρίων έτσι ώστε να γίνουν τα κατάλληλα βήματα στη συνέχεια.

### 3. Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν της εταιρίας Aldrich, για τον οκτανοϊκό κασσίτερο ( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ) ~95%, τη βενζυλική αλκόολη, τη μεθανόλη, το χλωροφόρμιο και το διχλωρομεθάνιο. Επίσης, της εταιρίας Fisher Scientific για το τολουόλιο, και τη πολυαιθυλενογλυκόλη με μοριακό βάρος 8000gr/mol. Το μονομερές L λακτίδιο της εταιρίας Acros-Organics, 98%. Τέλος η πολυαιθυλενογλυκόλη με μοριακό βάρος 1900gr/mol ήταν της εταιρίας Polysciences.

#### 3.2 Γενικά

Όπως αναφερθήκαμε και προηγουμένως, οι περισσότερες πειραματικές προσπάθειες αφορούσαν το τελικό στάδιο του πρότζεκτ, τον πολυμερισμού του γαλακτικού οξέος. Πραγματοποιήθηκαν αρκετά πειράματα ώστε να μπορέσουμε να συγκρίνουμε και να καταλήξουμε στη βέλτιστη διαδικασία. Σαφώς συμβουλευτήκαμε τη διαδικασία που ακολούθησε η ερευνητική ομάδα του Sakai, ωστόσο γνωρίζαμε εξ αρχής ότι θα υπάρχουν κάποιες διαφορές εφόσον το ίδιο το προϊόν το οποίο επεξεργαζόμαστε, δηλαδή τα τροφικά μας απορρίματα, διαφέρουν. Τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήσαμε διαφέρανε τόσο σε αντιδραστήρια αλλά όσο και σε συνθήκες. Συγκεκριμένα, όσο αφορά τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι εκκινητές και διαλύτες, ενώ κατά κύριο λόγο δουλέψαμε με μονομέρες το L-λακτίδιο και ως καταλύτη τον  $\text{Sn}(\text{oct})_2$ . Για τις συνθήκες, πειραματιστήκαμε αρκετά με τη θερμοκρασία από τους  $80^\circ\text{C}$  έως τους  $140^\circ\text{C}$ . Σημαντικός παράγοντας της διαδικασίας και σημείο το οποίο μας απασχόλησε αρκετά ήταν η παρουσία υγρασίας.

Αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκε σαν μονομερές το L λακτίδιο (εικόνα 17) και το L γαλακτικό οξύ (εικόνα 18). Ως εκκινητής χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη, η πολυαιθυλενογλυκόλη, η βενζυλική αλκόολη ή και χωρίς εκκινητή. Καθόλη τη διαδικασία των πειραμάτων ως διαλύτη είχαμε το τολουόλιο και ως καταλύτη τον οκτανοϊκό κασσίτερο.

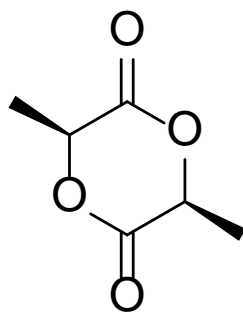
### 3.3 Γενική διαδικασία πολυμερισμού

Αρχικά ζυγίστηκαν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων. Ως μονομερές χρειάστηκε μία μικρή ποσότητα L λακτιδίου, συνήθως 200mg. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε στοκ διάλυμα, όπου περιείχε εκκινητή, καταλύτη και διαλύτη. Σχεδόν σε όλα τα πειράματα το ratio ήταν 1/100. Για τις ποσότητες των αντιδραστηρίων ως πρωτόκολλο χρησιμοποιήθηκε η βιβλιογραφία του Sakai. Όπου ελέγε πως οι αντιδράσεις ήταν με 0,1% καταλύτη ως προς το μονομερές και 1% εκκινητή ως προς το μονομερές. Όλα τα παρακάτω βήματα πραγματοποιήθηκαν μέσα σε απαγωγό. Ως καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ο  $\text{Sn}(\text{oct})_2$  σε όλα τα πειράματα ανεξερétως και σύμφωνα με τους υπολογισμούς για τα 200mg μονομερούς από τη σχέση  $n=m/M_w$  ήταν 0,00139mol μονομερούς. Έτσι, σύμφωνα με την αναλογία προέκυπταν 0,0000139mol καταλύτη. Έφόσον ο καταλύτης βρισκόταν σε υγρή μορφή, γνωρίζοντας ότι το  $M_w$  είναι 405,12g/mol υπολογίστηκε η μάζα στα 0,000563g και μέσω της πυκνότητας 1,25g/mL με τη σχέση  $V=m/d$  προέκυψε ο όγκος του  $\text{Sn}(\text{oct})_2$   $V=0,45\mu\text{L}$ . Με μία πιπέτα προστέθηκε ποσότητα 0,45  $\mu\text{L}$  σε ένα vial για το στοκ διάλυμα. Στη συνέχεια με μία σύριγγα προστέθηκαν 1000 $\mu\text{L}$  τολουόλιο ως διαλύτη. Ο εκκινητής διαφοροποιήθηκε αρκετά σε αυτό το μέρος με σκοπό το καλύτερο δυνατό πολυμερισμό. Αρκετές φορές χρησιμοποιήθηκε η MeOH και σύμφωνα με την αναλογία του μονομερούς υπολογίστηκαν 0,000139mol. Γνωρίζοντας το  $M_w$  της MeOH 32,04g/mol υπολογίστηκε η μάζα στα 0,00045g. Συνεπώς με πυκνότητα 0,792g/ml προέκυπτε όγκος του εκκινητή  $V=0,57\mu\text{L}$ . Με μία σύριγγα προσθέταμε και αυτή τη ποσότητα στο vial.

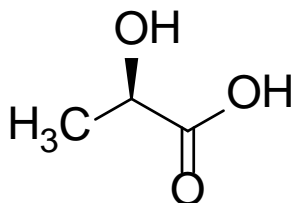
Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας ήταν η θερμοκρασία πολυμερισμού. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα από θερμοκρασία 80°C έως 140°C. Τα περισσότερα όμως πραγματοποιήθηκαν στους 100°C, διότι σε εκείνη τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε καλύτερη απόδοση της αντίδρασης. Έτσι, προετοιμάστηκε ένα ελαιόλουτρο σε αυτή συνήθως τη θερμοκρασία, θέτοντας το hot plate υπό συνεχή ανάδευση. Έχοντας βάλει τη μετρημένη ποσότητα μονομερούς σε μία schlenk και ένα μικρό μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκε πάνω από το ελαιόλουτρο χωρίς να βυθιστεί σε αυτό. Έπειτα κλείστηκε η schlenk με septum και στη συνέχεια με τη βοήθεια μίας σύριγγας προστέθηκαν 100 $\mu\text{L}$  από το stock διάλυμα σε αυτή. Όταν η θερμοκρασία είχε σταθεροποιηθεί στους 100°C βυθίστηκε η schlenk στο ελαιόλουτρο. Η αντίδραση τις περισσότερες φορές αφηνόταν overnight. Την επόμενη μέρα αρκετές φορές παρατηρήθηκε στερεό ίζημα στο πάτο της schlenk. Τα επόμενα βήματα μετά το πολυμερισμό που ακολουθήθηκαν ήταν η καταβύθιση, η διήθηση και η συμπύκνωση. Χρησιμοποιήθηκε  $\text{CHCl}_3$  ως καλός διαλύτης ώστε να διαλυθεί το ίζημα. Έτσι, προστέθηκε ελάχιστη ποσότητα  $\text{CHCl}_3$  με μία πιπέτα πουάρ. Σε περιπτώσεις όπου το ίζημα δεν διαλύθηκε με το  $\text{CHCl}_3$  χρησιμοποιήθηκαν οι υπέρηχοι. Σε αυτό το σημείο χρειάστηκε παγωμένη MeOH περίπου 30ml η οποία χρειάστηκε στη καταβύθιση μαζί με ένα μαγνητικό αναδευτήρα. Έτσι σε ένα hot plate, χωρίς θέρμανση, με λειτουργία

μόνο την ανάδευση τοποθετήθηκε ένα μπολ με πάγο και νερό. Με μία πιπέτα προστέθηκε στάγδην η ποσότητα της schlenk στην κωνική. Άρκετες φορές παρατηρήθηκε ένα άσπρο ίζημα κατά την ανάδευση. Στη συνέχεια ήταν το στάδιο της διήθησης. Στο κομματί αυτό χρειάστηκε μία άλλη κωνική στην οποία τοποθετήθηκε από πάνω ένα μικρό χωνί με διηθητικό χαρτί. Στόχος ήταν ο διαχωρισμός του προϊόντος από τη MeOH. Έπειτα, το χωνί με το διηθητικό χαρτί τοποθετήθηκε σε μία άλλη μικρή σφαιρική φιάλη. Με τη βοήθεια μιας πιπέτας πουάρ προστέθηκε CHCl<sub>3</sub> έως όπου διαλυθεί ότι στερεό παρέμεινε στο χάρτι. Τέλος, ήταν το στάδιο της συμπύκνωσης. Στο κομματί αυτό σκοπός ήταν η απομάκρυνση όλων των διαλυτών μέσω του ρότορα ώστε να παραμείνει μόνο το στερεό στη σφαιρική. Πριν τη χρήση κάθε σφαιρικής, ζυγίστηκε ώστε μετά τη συμπύκνωση να αφαιρεθεί το απόβαρο γνωρίζοντας έτσι τη μάζα καθε αντίδρασης. Ο ρότορας ρυθμίστηκε σε χαμηλές στροφές για περίπου 40'. Στην εικόνα 13 αναπαριστάται η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Μετά από κάθε αντίδραση πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός δείγματος σε φάσμα <sup>1</sup>H-NMR. Με μία σπάτουλα χρειάστηκε ελάχιστη ποσότητα από το στερεό της σφαιρικής όπου τοποθετήθηκε σε ένα τσιουμπάκι του NMR. Έπειτα με μία αχρησιμοποίητη πιπέτα πουάρ προστέθηκε λίγη ποσότητα CDCl<sub>3</sub> στο τσιουμπάκι. Σε περιπτώσεις όπου δεν υπήρξε καθόλου στερεό δείγμα προστέθηκε η ποσότητα του CDCl<sub>3</sub> μέσα στη σφαιρική και από εκεί με την πιπέτα στο τσιουμπάκι.



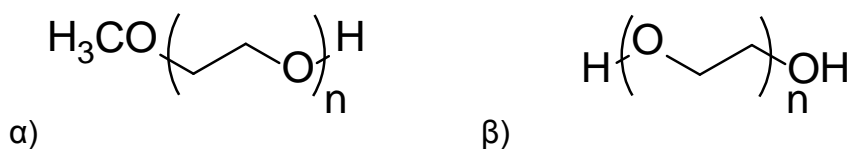
Εικόνα 17: Μονομερές, L-lactide.



Εικόνα 18: Μονομερές, L-Lactic acid.

### 3.4 Πολυμερισμός με εκκινητή PEG

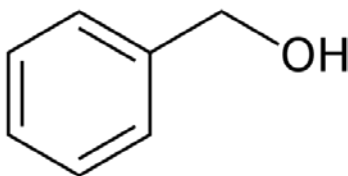
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο εκκινητής ήταν ένας παράγοντας όπου διαφοροποιήθηκε αρκετά. Η PEG ήταν ένας εκκινητής που χρησιμοποιήθηκε επίσης μερικές φορές. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε PEG με δύο διαφορετικά μοριακά βάρη και οι δύο σε στερεή μορφή. Η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 80°C, 100°C, 140°C, αλλά η επικρατέστερη ήταν οι 100°C. Η πειραματική διαδικασία ήταν ίδια με τη γενική όπως περιγράφηκε προηγουμένως, με τη διαφορά ότι τώρα το στοκ διάλυμα περιείχε μόνο το διαλύτη (τολουόλιο) και καταλύτη (Sn(oct)<sub>2</sub>), ενώ ο εκκινητής αφού ήταν σε στερεή μορφή προστέθηκε μαζί με το μονομερές στη schlenk εξαρχής. Η πρώτη PEG που χρησιμοποιήθηκε είχε μοριακό βάρος 1900g/mol (εικόνα 19α) και η αναλογία 1% ως προς το μονομερές ήταν ίδια. Συγκεκριμένα, ήταν τα ίδια mol δηλαδή 0,0000139mol ενώ η μάζα για τον εκκινητή που χρειάστηκε ήταν 0,026g. Η δεύτερη PEG είχε μοριακό βάρος 8000g/mol (εικόνα 19β) και με αντίστοιχες πράξεις χρειάστηκαν 0,111g. Σε αρκετά από τα πειράματα έχοντας τη PEG ως εκκινητή καταβυθίσαμε σε παγωμένο διαιθυλαιθέρα αντί της MeOH.



Εικόνα 19: Δομή α) PEG Mw=1900g/mol, β) PEG Mw=8000g/mol

### 3.5 Πολυμερισμός με εκκινητή PhCH<sub>2</sub>OH

Πραγματοποιήθηκε επίσης πείραμα με εκκινητή τη PhCH<sub>2</sub>OH (Εικόνα 20) με την ίδια πειραματική διαδικασία. Ακολουθώντας τις ίδιες αναλογίες χρειάστηκε ποσότητα 1,44μL PhCH<sub>2</sub>OH, η οποία προστέθηκε στο στοκ διάλυμα. Από εκεί προστέθηκαν 100μl στη schlenk και πραγματοποιήθηκε αντίδραση overnight στους 100°C χωρίς κάποια διαδικασία ξήρανσης.



Εικόνα 20: Δομή PhCH<sub>2</sub>OH



### 3.6 Ξήρανση μέσω αντλίας

Το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν η υγρασία. Επιχειρήθηκαν αρκετοί τρόποι με στόχο την απομάκρυνσή της αλλά δυστυχώς το ζητούμενο δεν επετεύχθη πλήρως. Τις περισσότερες φορές πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις παρουσία υγρασίας, ώστε να βγει συμπέρασμα αν δρα το νερό ως εκκινητής. Έτσι, ακολουθήθηκε η γενική πειραματική διαδικασία με εκκινητή (MeOH, PEG, κλπ) ή χωρίς εκκινητή. Ωστόσο, η υγρασία της ατμόσφαιρας δεν είναι ελεγχόμενη διότι κάθε στιγμή βρίσκεται σε άλλο ποσοστό στο χώρο, γι' αυτό και τα αποτελέσματα σε πειράματα δίχως εκκινητή δεν μπορούν να είναι επαναλήψιμα. Σε περιπτώσεις όπου επιλέχθηκε αντίδραση χωρίς υγρασία χρησιμοποιήθηκε η αντλία με διοχεύτηση ευγενούς αερίου, συνήθως αέριο άζωτο. Μέσα στον απαγωγό συνδέθηκε η schlenk μέσω σωλήνα στο σύστημα. Σκοπός ήταν το σύστημα να μην επικοινωνεί με το περιβάλλον αλλά να βρίσκεται υπό κενό. Αναμεσα στην αντλία και τη συσκευή υπήρχε μία παγίδα όπου ήταν βυθισμένη σε υγρό άζωτο. Το υγρό άζωτο τοποθετήθηκε με μεγάλη προσοχή καθώς είναι πολύ επικυνδίνιο σε περίπτωση ατυχήματος. Είναι απαραίτητο για τη προστασία του συστήματος διότι, λόγω της χαμηλής του θερμοκρασίας υγροποιεί ότι απαμακρύνθηκε απο τη συσκευή μας και έτσι δεν επέστρεψε στην αντλία αλλά παρέμεινε σε υγρή μορφή στη παγίδα. Η ξήρανση μέσω αντλίας πραγματοποιήθηκε στο μονομερές αλλά και στο μονομερές με τον εκκινητή, σε περίπτωση που είχαμε τη PEG. Συνήθως το σύστημα ήταν υπό κενό για 2 έως 3 ώρες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτές τις περιπτώσεις ήταν ίδια με τη γενική διαδικασία πολυμερισμού.

Σε αρκετές περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε ξήρανση μέσω molecular sieves με σκοπό το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα για την απομάκρυνση της υγρασίας, ταυτόχρονα με τη ξήρανση μέσω της αντλίας ή όχι. Τα molecular sieves προστέθηκαν είτε στην schlenk κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είτε στο στοκ διάλυμα και ενεργοποιήθηκαν με τη παρουσία θερμότητας. Θερμάνθηκαν στο φούρνο για λίγα λεπτά ή μέσα σε σφαιρική όπου θερμάνθηκαν σταδικά με ένα πιστολάκι. Στη περίπτωση που προστέθηκαν στο στοκ διάλυμα, προστέθηκε επίσης θειικό μαγνήσιο, όπου βοηθάει στην απομάκρυνση του νερού.

### 3.7 Πολυμερισμός με *D,L*-Lactic acid

Πραγματοποιήθηκε επίσης πείραμα όπου είχε ως μονομερές το *D,L* γαλακτικό οξύ. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε ξηρές συνθήκες όπου χρησιμοποιήθηκε μία σφαιρική με σκοπό την ενεργοποίηση των *molecular sieves*. Σε μία άλλη προξηραμένη σφαιρική προστέθηκαν μερικά ενεργοποιημένα *molecular sieves* και  $\text{Sn}(\text{oct})_2$  ως καταλύτης, dry DCM ως διαλύτης και MeOH ως εκκινητής. Όλες αυτές οι προσθήκες παραγματοποιήθηκαν με μπαλόνι υπό παρουσία αζώτου (Εικόνα 21) ώστε να παραμείνει το περιβάλλον αδρανές. Για επιπλέον ξήρανση σε μία πιπέτα πουάρ τοποθετήθηκε βαμβάκι και *silica* και προστέθηκε *D,L lactic acid* ώστε να φιλτραριστεί. Το σύστημα παρέμεινε υπό κενό στην αντλία για 2 λεπτά και έπειτα διοχευτεύτηκε αέριο άζωτο. Στη συνέχεια προστέθηκαν 100ml από το στοκ διάλυμα και η σφαιρική βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο στους  $180^\circ\text{C}$  για 2 ώρες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν όμοια με παραπάνω.



Εικόνα 21: Στοκ διάλυμα υπό τη παρουσία αζώτου.

## Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> wikipedia/org. plastic
- <sup>2</sup> Jose G.B Derraik, The pollution of the marine environment by plastic debris, **2002**
- <sup>3</sup> Jefferson Hopewell, Robert Dvorak and Edward Kosior, Plastic Recycling: challenges and opportunities, **2009**
- <sup>3</sup> Anthony L. Andrady and Mike A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, **2009**
- <sup>4</sup> Richard C. Thompson, Charles J. Moore, Frederick S. vom Saal and Sahnna H. Swan, Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends, **2009**
- <sup>5</sup> Marcus Eriksen, Laurent C. M Lebreton, Henry S. Carson, Martin Thiel, Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan, Julia Reisser, Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea, **2014**
- <sup>6</sup> R. Laxmana Reddy , V. Sanjeevani Reddy, G. Anusha Gupta, Study of Bioplastics As Green & Sustainable Alternative to Plastics, **2013**
- <sup>7</sup> Rajendran, N. , Sharanya Puppala, Sneha Raj M., Ruth Angeeleena B., and Rajam, C., Seaweeds can be a new source for bioplastics, **2012**
- <sup>8</sup> V. Piemonte, Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving, **2011**
- <sup>9</sup> Wikipedia/org./Lactide
- <sup>10</sup> Rahul M. Rasal, Amol V. Janorkar, Douglas E. Hirt, Poly(lactid acid) modifications, **2010**
- <sup>11</sup> ΕΤΥ348/ Υλικά και Περιβάλλον, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- <sup>12</sup> Wikipedia/org/Polylactic acid
- <sup>13</sup> Θεοδούλου Πάυλος, Μελέτη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης πολυ(γαλακτικού οξέος), **2012**
- <sup>14</sup> Didem Saloglu, Yuksel Avcibasi Guvenilir, Synthesis and characterization of poly(d,l-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, **2013**
- <sup>15</sup> A.A.Bakibaeva, A.M.Gazalievb, S.K.Kabievab,V.I.Fedorchenkob, G.Ya.Gubaa,E.I.Smetaninaa, I.R.Dolgovaa, R.O.Gulyaeva, Polymerization of LacticAcid Using Microwave and Conventional Heating, **2015**
- <sup>16</sup> Elkebir Aslyaa, Amine Harranea, Mohamed Belbachira, Polymerization of DL-Lactide induced by Protonated Montmorillonite clay as a solid catalyst: Mechanism study, **2015**
- <sup>17</sup> K. Boua-IN, N. Chaiyut, B. Ksapabutr, Preparation of polylactide by ring-openingpolymerisation of lactide, **2010**

<sup>18</sup> Wikipedia/org/Ring opening polymerization

<sup>19</sup> Koto Suganuma, Tetsuo Asakura, Miyuki Oshimura, Tomohiro Hirano, Koichi Ute and H. N. Cheng, NMR Analysis of Poly(Lactic Acid) via Statistical Models, **2019**

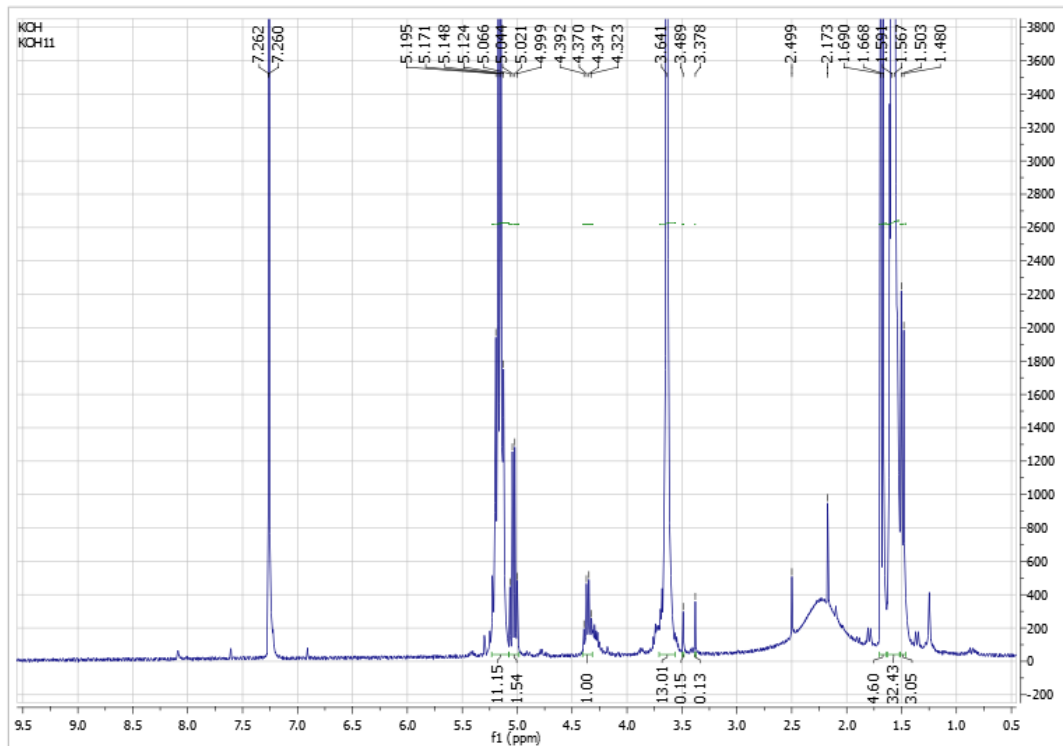
<sup>20</sup> Wikipedia/Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

<sup>21</sup> Wikipedia/Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

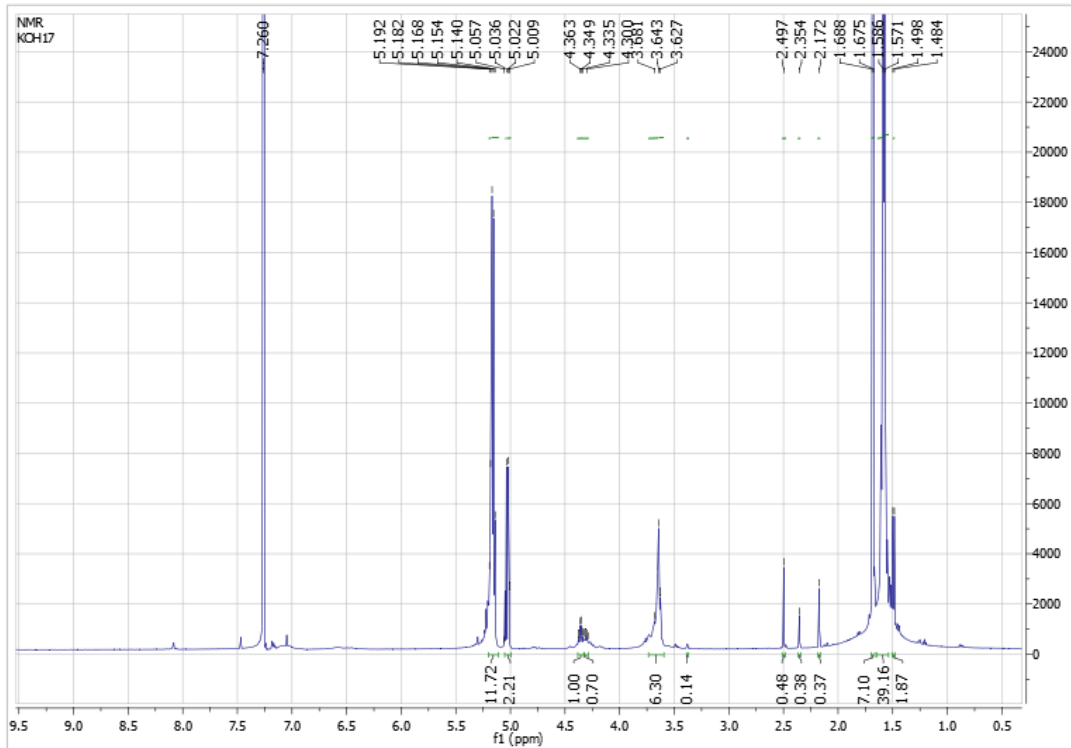
<sup>22</sup> A. Zivkovic, J. Josef Bandolik, A. Jan Skerhut, C. Coesfeld, N. Zivkovic, M. Raos, H. Stark, Introducing Students to NMR Methods Using Low-Field <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy to Determine the Structure and the Identity of Natural Amino Acids, **2016**

<sup>23</sup> Kenji Sakai, Masayuki Taniguchi, Shigenobu Miura, Hitomi Ohara, Toru Matsumoto, and Yoshihito Shirai, Making Plastics from Garbage, **2004**

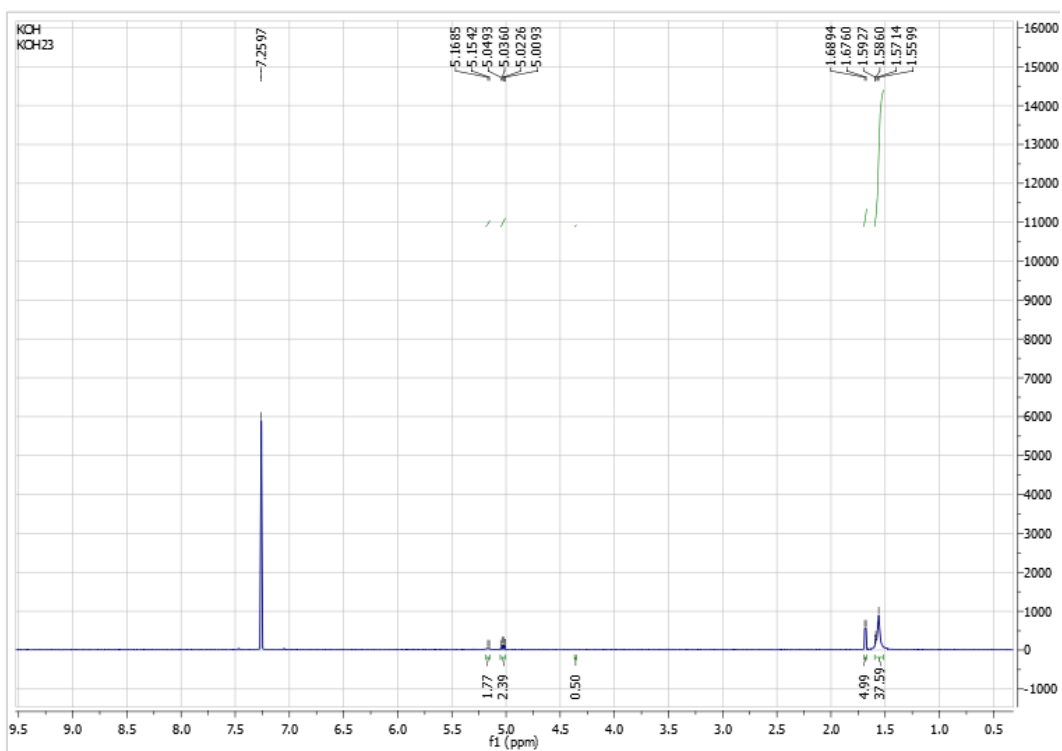
## Παράρτημα



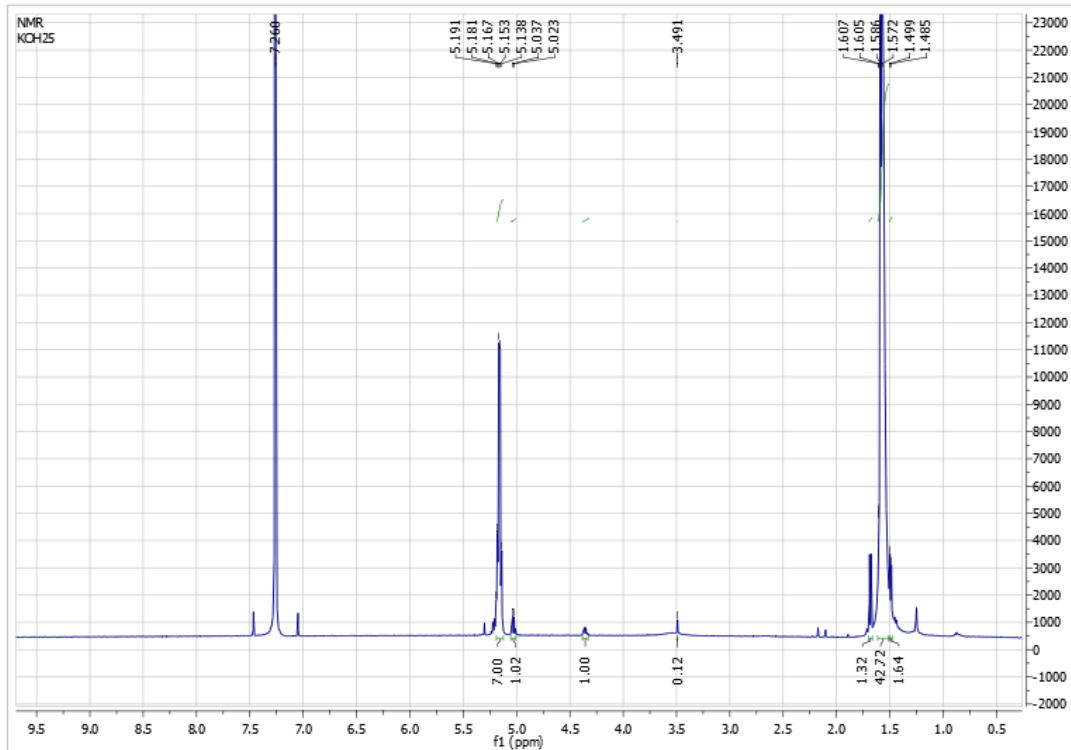
Σχήμα 5: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (1900gr/mol).



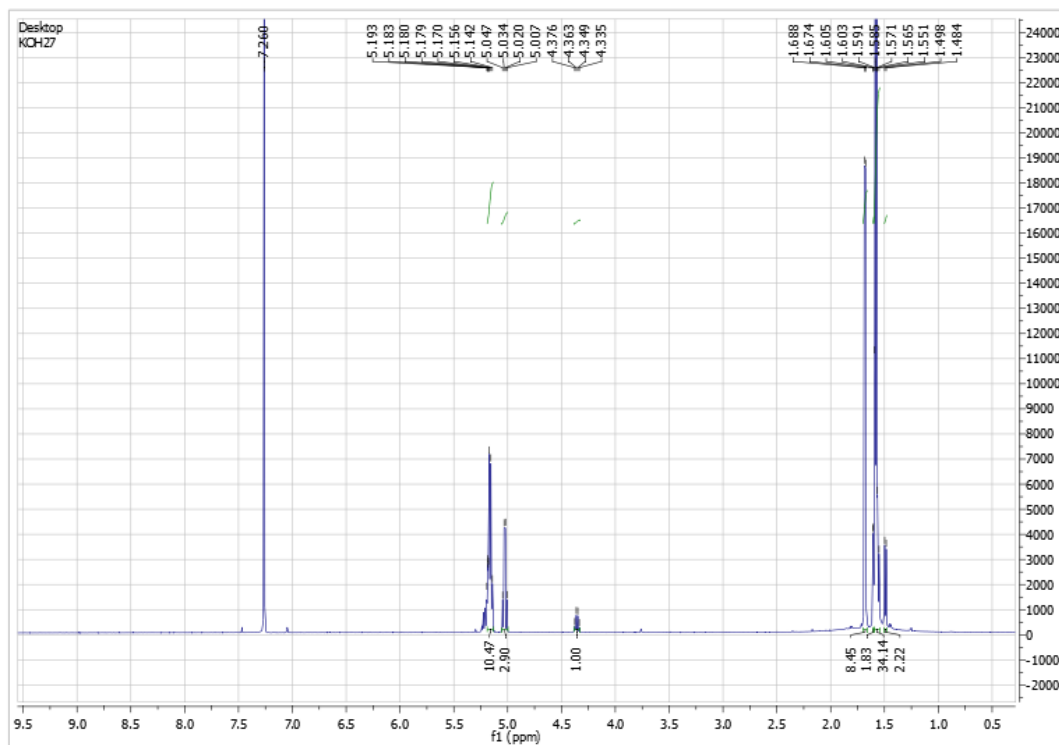
Σχήμα 6: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (1900gr/mol).



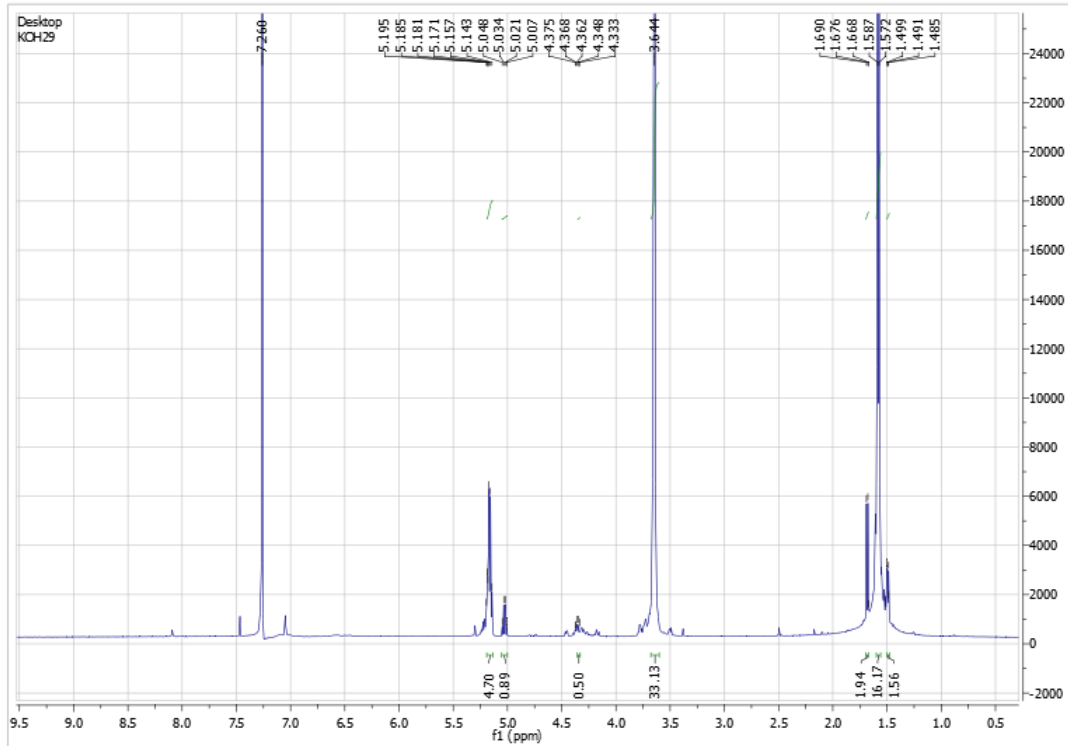
Σχήμα 7: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την υγρασία ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



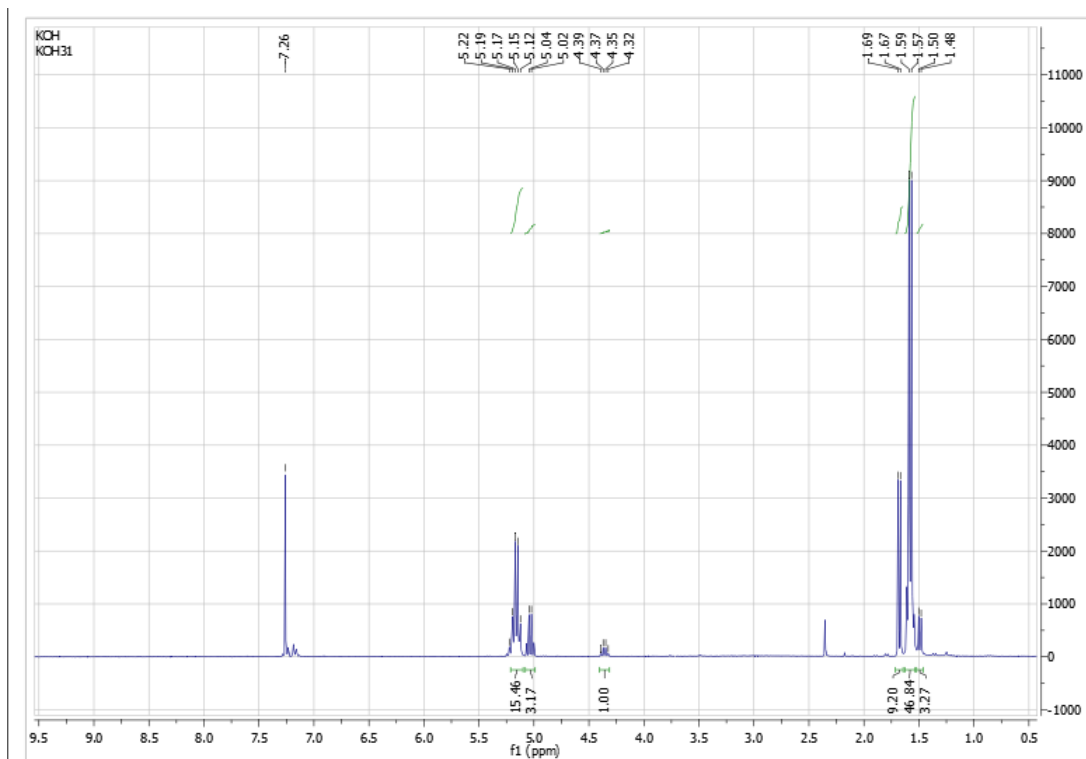
Σχήμα 8: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την υγρασία ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



Σχήμα 9: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την υγρασία ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

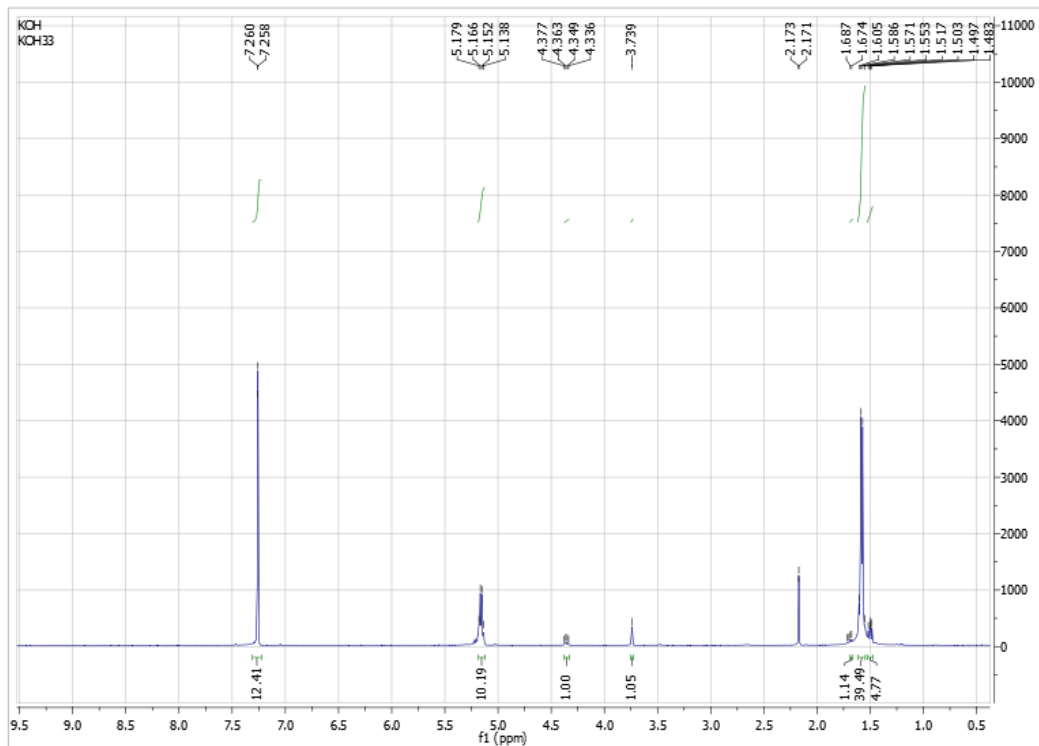


Σχήμα 10: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (8000gr/mol).

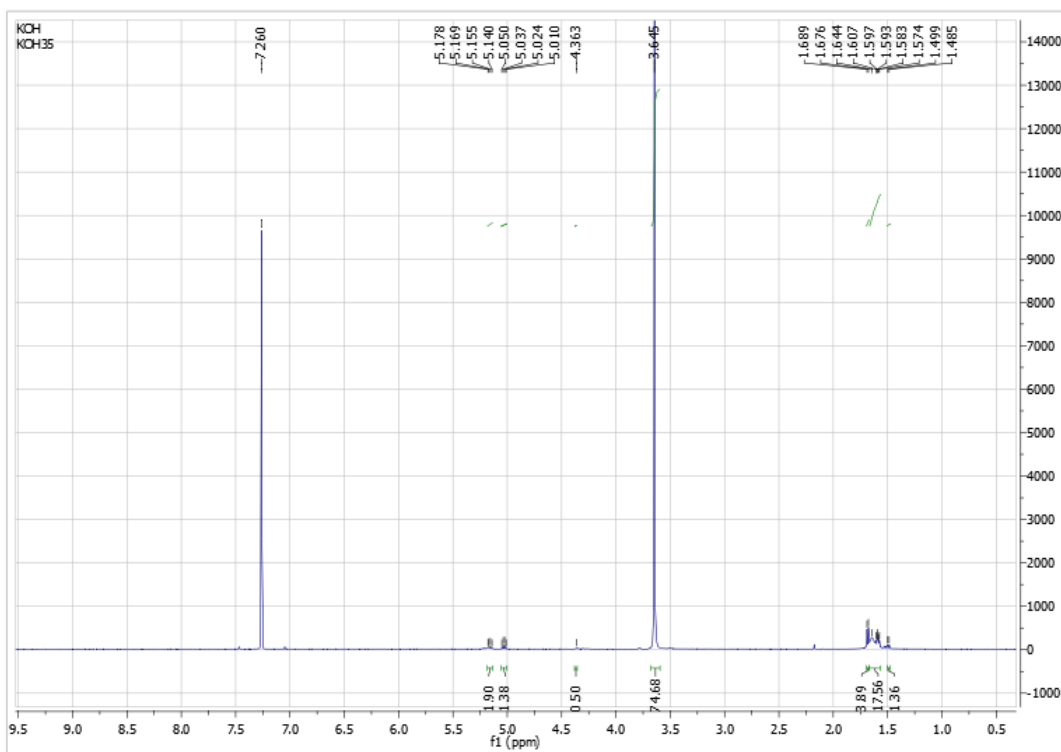


Σχήμα 11: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την υγρασία ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

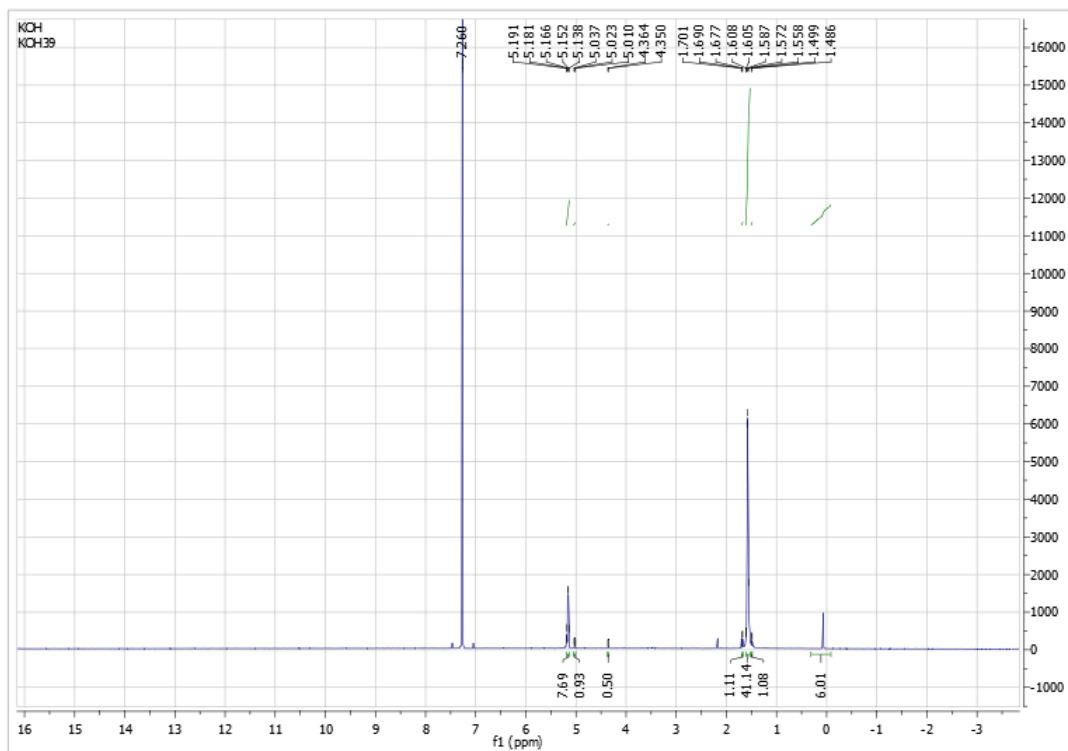




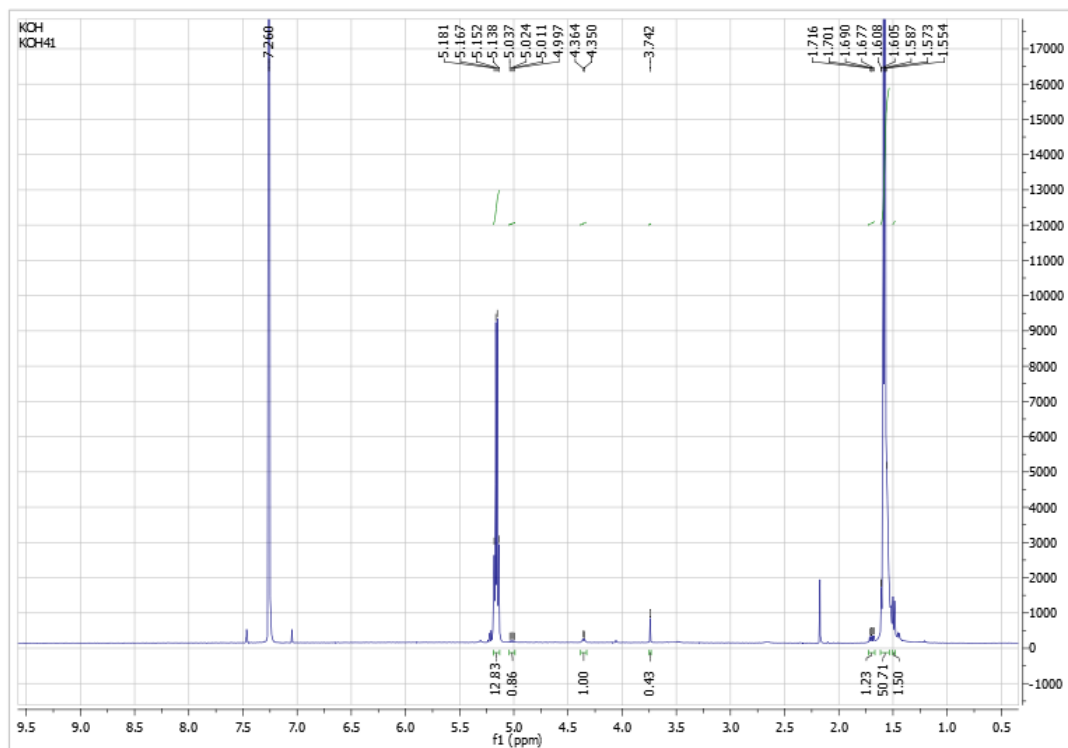
Σχήμα 12: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την MeOH.



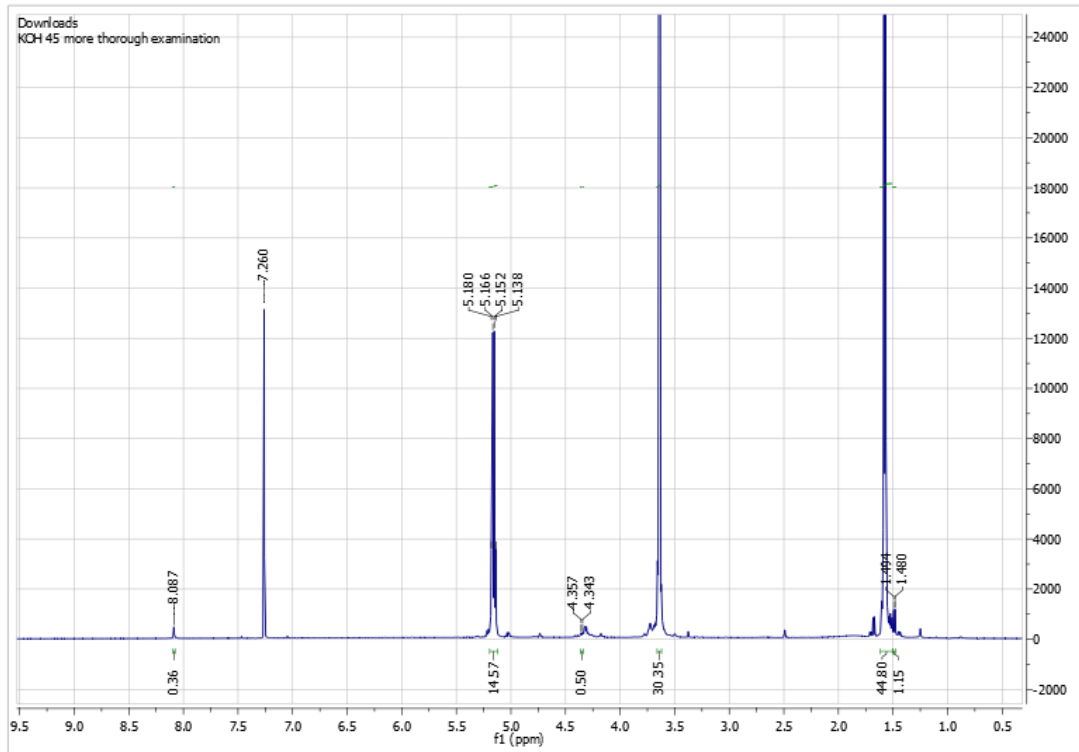
Σχήμα 13: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την PEG (1900gr/mol).



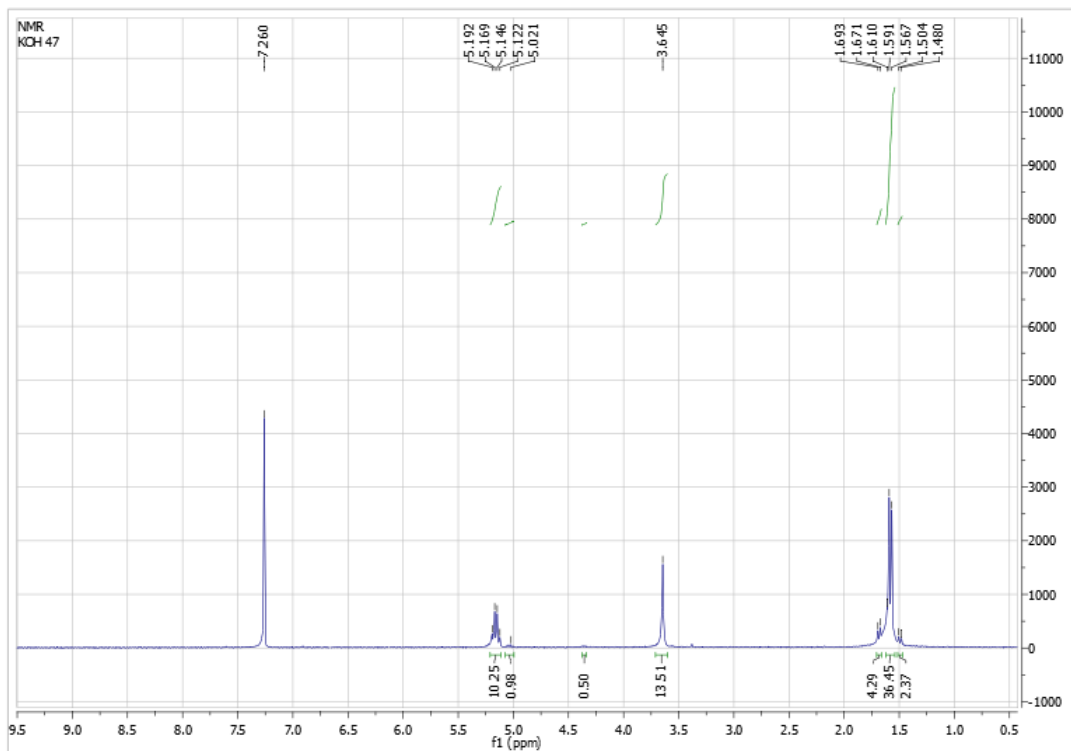
Σχήμα 14: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLLA με εκκινητή την υγρασία ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



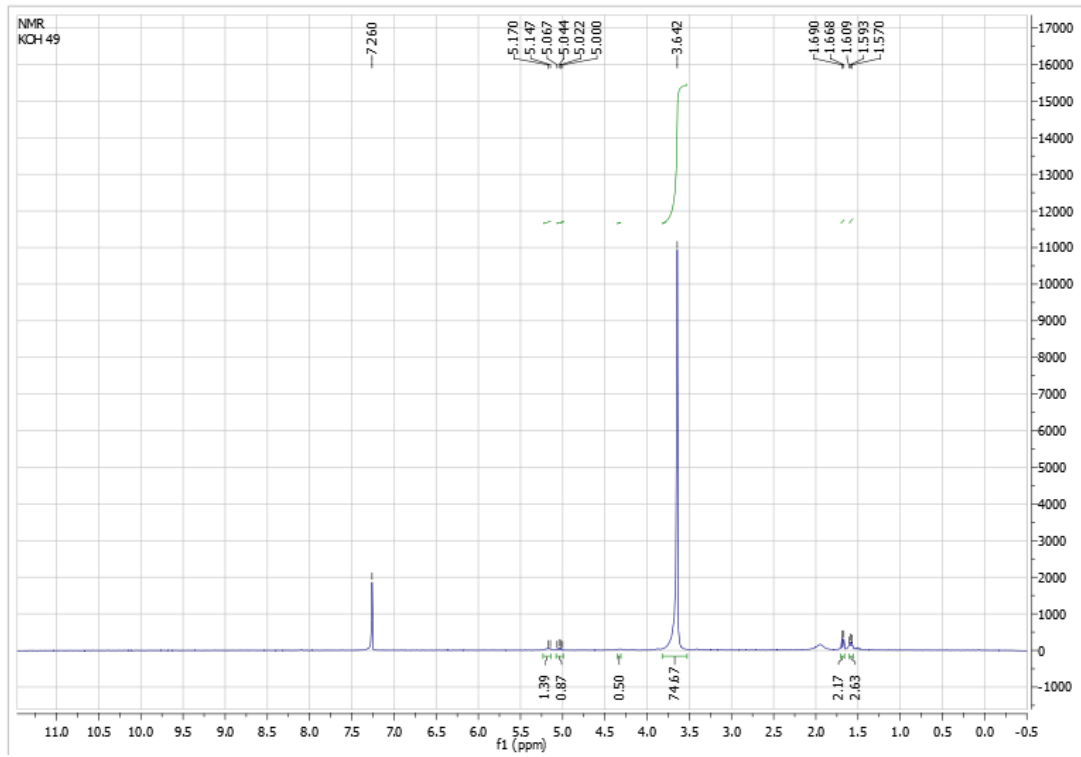
Σχήμα 15: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την  $\text{MeOH}$ .



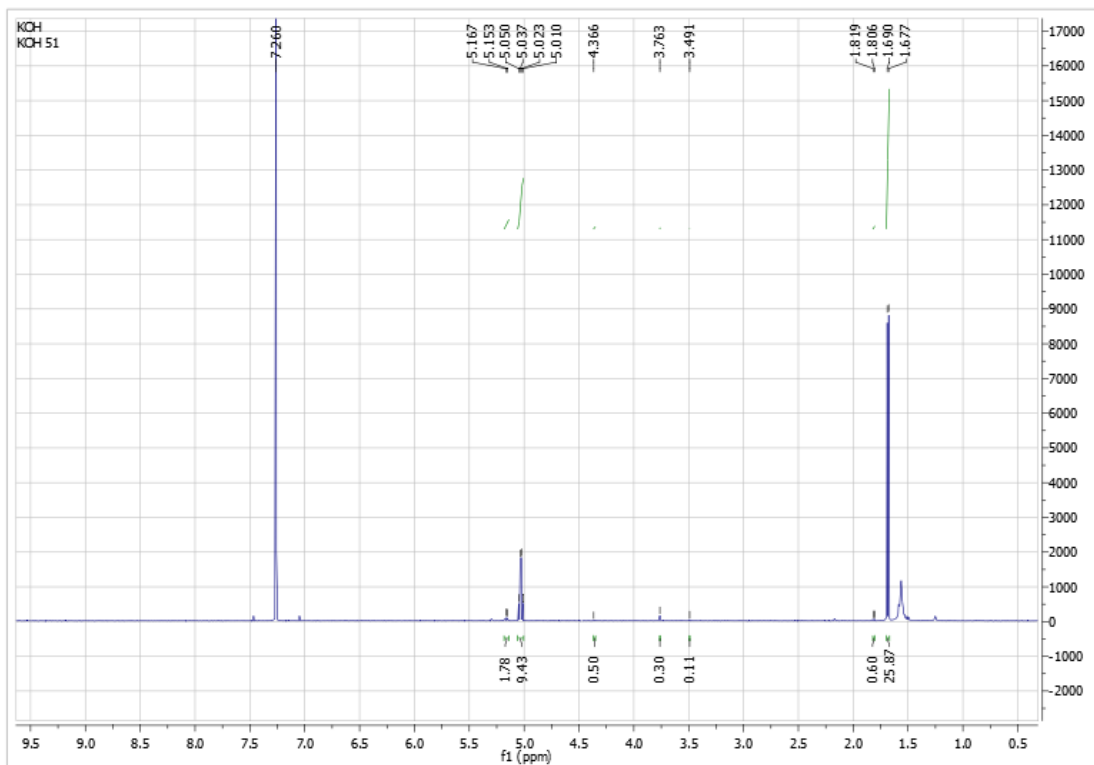
Σχήμα 16: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (8000gr/mol).



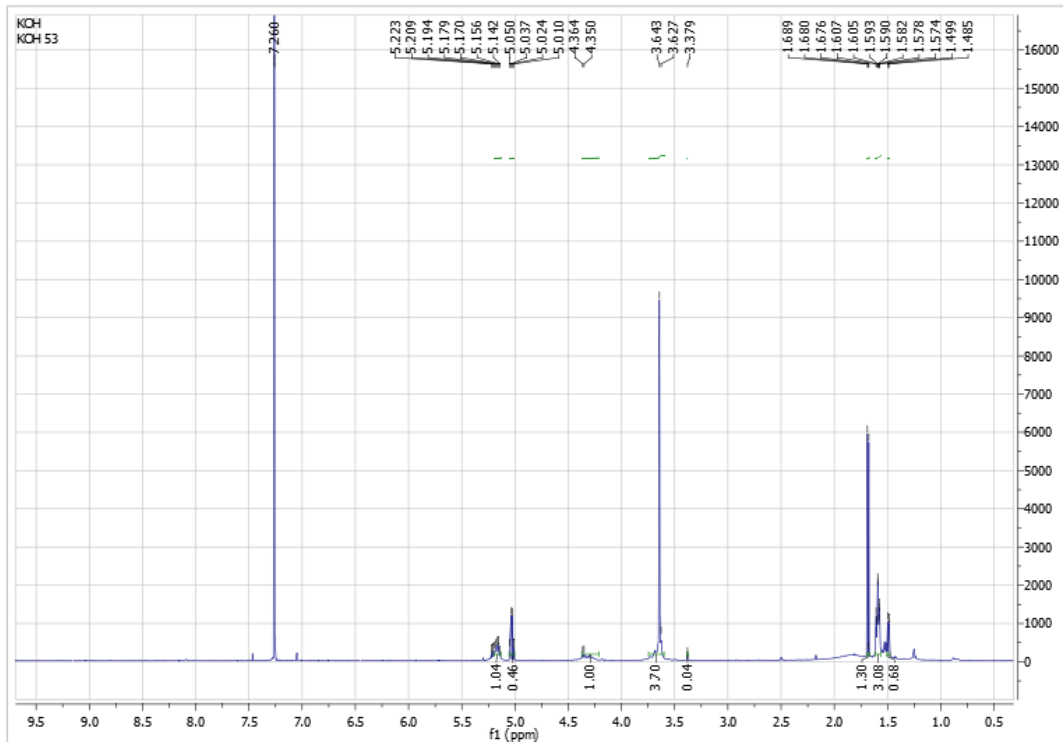
Σχήμα 17: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLLA με εκκινητή την PEG (1900gr/mol).



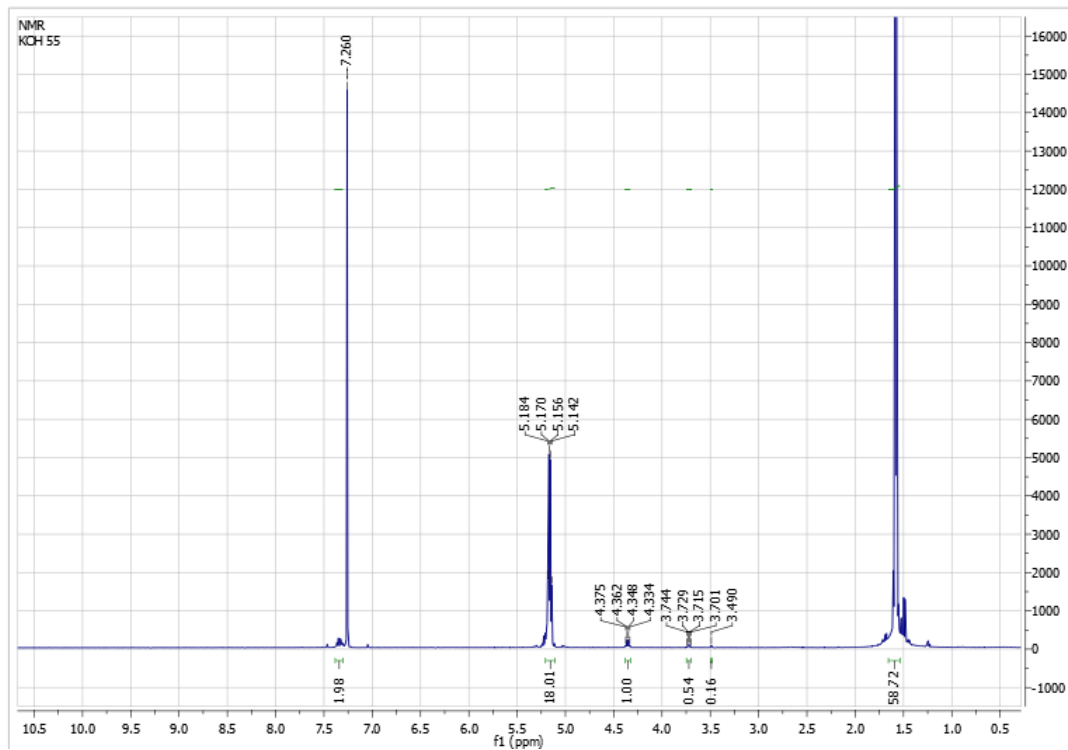
Σχήμα 18: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή τη PEG (8000gr/mol).



Σχήμα 19: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLLA με εκκινητή την MeOH.



Σχήμα 20: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την PEG (1900gr/mol).



Σχήμα 21: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PLA με εκκινητή την  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ .

