



UNIVERSIDAD
DE MURCIA

Escuela
de Doctorado

TESIS DOCTORAL

*Nuevas herramientas de química sostenible para la
despolimerización de la espuma de poliuretano*

AUTOR/A Rebeca Salas Vidal
DIRECTOR/ES Pedro Lozano Rodríguez
 Rocío Villa Aroca

2025



UNIVERSIDAD
DE MURCIA

Escuela
de Doctorado

TESIS DOCTORAL

*Nuevas herramientas de química sostenible para la
despolimerización de la espuma de poliuretano*

AUTOR/A Rebeca Salas Vidal
DIRECTOR/ES Pedro Lozano Rodríguez
 Rocío Villa Aroca

2025



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR/A

Aprobado por la Comisión General de Doctorado el 19 de octubre de 2022.

Yo, D^a. Rebeca Salas Vidal, habiendo cursado el Programa de Doctorado en Química Básica y Aplicada de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Murcia (EIDUM), como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor/a titulada:

Nuevas herramientas de química sostenible para la despolimerización de la espuma de poliuretano

y dirigida por:

D.: Pedro Lozano Rodríguez (Director y Tutor)

D^a.: Rocío Villa Aroca (Directora)

D.:

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Del mismo modo, asumo ante la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada, en caso de plagio, de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Murcia, a 2 de abril de 2025

(firma)

Firmado por SALAS VIDAL
REBECA - ***5956** el día
02/04/2025 con un certificado

Información básica sobre protección de sus datos personales aportados:	
Responsable	Universidad de Murcia. Avenida teniente Flomesta, 5. Edificio de la Convalecencia. 30003; Murcia. Delegado de Protección de Datos: dpd@um.es
Legitimación	La Universidad de Murcia se encuentra legitimada para el tratamiento de sus datos por ser necesario para el cumplimiento de una obligación legal aplicable al responsable del tratamiento. art. 6.1.c) del Reglamento General de Protección de Datos
Finalidad	Gestionar su declaración de autoría y originalidad
Destinatarios	No se prevén comunicaciones de datos
Derechos	Los interesados pueden ejercer sus derechos de acceso, rectificación, cancelación, oposición, limitación del tratamiento, olvido y portabilidad a través del procedimiento establecido a tal efecto en el Registro Electrónico o mediante la presentación de la correspondiente solicitud en las Oficinas de Asistencia en Materia de Registro de la Universidad de Murcia

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la quinta hoja, después de la portada de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor/a.

Durante su formación predoctoral, Rebeca Salas Vidal ha disfrutado de un contrato asociado al Proyecto: *Green (bio)catalytic technologies in ionic liquids for the circular economy of polyurethane foam waste from the mattress industry* (TED2021–129626B–C21. AEI/ MICINN/MRR NextGeneration).

Además, realizó una estancia predoctoral de investigación de tres meses de duración (septiembre–diciembre 2024) en *School of Chemistry & Chemical Engineering* de la Universidad de Belfast (Reino Unido), supervisada por el Dr. Andrew C. Marr, Catedrático de Química Verde y Sostenible.

Los trabajos de investigación de esta Tesis Doctoral han sido parcialmente financiados por los siguientes proyectos:

2022-2025. *New tools in green chemistry for the development of sustainable (bio)catalytic processes for CO₂ valorization and obtaining high added value compounds*. Ref. PID2021–124695OB–C21. AEI/MICINN/FEDER.

2022-2024. *Green (bio)catalytic technologies in ionic liquids for the circular economy of polyurethane foam waste from the mattress industry*. Ref. TED2021–129626B–C21. AEI/ MICINN/MRR NextGeneration.

2025-2027. *Recycling technology of flexible polyurethane foams through catalysis based on green chemistry*. Ref. CPP2023–010883. AEI/MICINN/FEDER.

Los resultados de investigación obtenidos en esta Tesis Doctoral han sido objeto de las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos tanto nacionales como internacionales:

Publicaciones

[1] **R. Salas**, R. Villa, F. Velasco, F. G. Cirujano, S. Nieto, N. Martín, E. García-Verdugo, J. Dupont and P. Lozano, Ionic liquids in polymer technology, *Green Chem.*, **2025**, 27, 1620–1651. (Cover Page Issue 6). <https://doi.org/10.1039/d4gc05445h>.

[2] F. G. Cirujano, R. Villa, **R. Salas**, M. Maireles, N. Martín, B. Altava, P. Lozano and E. García Verdugo, On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes wastes, *RSC Sustain.*, **2024**, 2, 2781–2804. (Cover Page Issue 10). <https://doi.org/10.1039/d4su00233d>.

[3] **R. Salas**, R. Villa, S. Cano, S. Nieto, E. García-Verdugo and P. Lozano, Biocatalytic hydrolysis of di-urethane model compounds in ionic liquid reaction media, *Catal. Today*, **2024**, **430**, 114516. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114516>.

[4] R. Villa, **R. Salas**, M. Macia, F. Velasco, B. Altava, E. García-Verdugo and P. Lozano, How to Easily Depolymerize Polyurethane Foam Wastes by Superbase Catalysts in Ionic Liquids Below 100 °C, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64, e202418034. <https://doi.org/10.1002/anie.202418034>.

[5] P. Lozano, R. Villa, **R. Salas**, E. García-Verdugo and M. Macia. Procedimiento de despolimerización de poliuretano, Patents PCT/ES2023/070452, WO2024/013423A1, 18 January **2024**.

Congresos nacionales e internacionales

[1] **Rebeca Salas**, Rocío Villa, Sergio Cano, Susana Nieto, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Enzymatic Hydrolysis in a PU-Model System (Póster)*. *International Workshop on Sustainable Chemistry*. 8–11 mayo, **2023**, Cartagena (España).

[2] Pedro Lozano, **Rebeca Salas**, Rocío Villa, Jairton Dupont, Antonio Donaire, Eduardo García-Verdugo. *Enzymatic degradation of low molecular weight polyurethane model systems in ionic liquids (Póster)*. *16th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations (Biotrans 2023)*. 25–29 junio, **2023**, La Rochelle (Francia).

[3] Pedro Lozano, Rocío Villa, **Rebeca Salas**, María Macia, Francisco Velasco, Eduardo García-Verdugo. *Ionic liquid technology for (bio)catalytic depolymerization of polyurethane foam wastes (Ponencia oral)*. *9th EuChemS Chemistry Congress*. 7–11 julio, **2024**, Dublín (Irlanda).

[4] **Rebeca Salas**, Sergio Cano, Rocío Villa, Susana Nieto, Pedro Lozano. *A New Sustainable Approach for PU Degradation (Póster)*. III Symposium on Chemical and Physical Sciences for Young Researchers. 15–16 junio, **2023**, Murcia (España).

[5] **Rebeca Salas**, Sergio Cano, Jose F. Costa, Rocío Villa, Susana Nieto, Jairton Dupont, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Degradation of a Polyurethane-Model System using Sustainable Tools (Póster)*. XVIII Congreso de la Sociedad Española de Biotecnología (BIOTEC 2023). 17–20 julio, **2023**, Madrid (España).

[6] Francisco Velasco, Francisco J. Ruiz, **Rebeca Salas**, Rocío Villa, Susana Nieto, Antonio Donaire, Pedro Lozano. *Chemo-Enzymatic Synthesis of Glycerol Carbonate Esters as Precursor Monomers for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) (Póster)*. XIX Simposio de Jóvenes Investigadores Químicos de la RSEQ. 13–16 noviembre, **2023**, Murcia (España).

[7] Francisco Velasco, Rocío Villa, **Rebeca Salas**, Susana Nieto, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Biocatalytic Depolymerization of Urethane Models in Ionic Liquids (Póster)*. IV Jornadas Españolas de Biocatálisis. 5–6 septiembre, **2024**, San Sebastián, Región de Murcia (España).

[8] **Rebeca Salas**, Sergio Cano, Rocío Villa, Susana Nieto, Pedro Lozano. *A Study on Enzymatic PU Degradation (Ponencia oral)*. VIII Jornadas Doctorales de la Universidad de Murcia. 26–28 junio, **2023**, Murcia, Región de Murcia (España).

[9] **Rebeca Salas**. *Degradación de Espuma de Poliuretano Mediante Tecnologías de la Química Verde (Ponencia oral)*. I Congreso de Divulgación Estudiantil. 23 octubre, **2023**, Murcia (España).

[10] **Rebeca Salas**, Francisco Velasco, Sergio Cano, Susana Nieto, Rocío Villa, Pedro Lozano. *Enzymatic Degradation of Polyurethane Model Systems in Ionic Liquids (Ponencia oral)*. XIX Simposio de Jóvenes Investigadores Químicos de la RSEQ. 13–16 noviembre, **2023**, Murcia (España).

[11] **Rebeca Salas**, Francisco Velasco, Sergio Cano, Susana Nieto, Rocío Villa, Pedro Lozano. *Ionic Liquids Technology for the Enzymatic Hydrolysis of Di-Urethane Model Compounds (Ponencia oral)*. IX Jornadas Doctorales EIDUM-EINDOC-CMN-EUniWell 2024. 10–12 junio, **2024**, Murcia (España).

[12] **Rebeca Salas**, Rocío Villa, Sergio Cano, Susana Nieto, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Enzymatic Hydrolysis of Di-Urethane Model Compounds in Ionic Liquid Media (Ponencia oral)*. VI Jornadas de Divulgación Científica G-9. 10–12 junio, **2024**, Murcia (España).

[13] Francisco Velasco, **Rebeca Salas**, Susana Nieto, Rocío Villa, Pedro Lozano. *Ionic Liquid Technologies for Polyurethane Foam Depolymerization (Ponencia oral)*. IV

Symposium on Chemical and Physical Sciences for Young Researchers. 13–14 junio, **2024**, Murcia (España).

[14] **Rebeca Salas**, Francisco Velasco, Sergio Cano, Susana Nieto, Rocío Villa, Pedro Lozano. *Enzymatic Hydrolysis of Di-Urethane Model Compounds in Neoteric Solvents (Ponencia oral)*. *IV Symposium on Chemical and Physical Sciences for Young Researchers*. 13–14 junio, **2024**, Murcia (España).

[15] Rocío Villa, **Rebeca Salas**, Francisco J. Ruiz, Francisco Velasco, Jorge Parra, Sergio Cano, Susana Nieto, Pedro Lozano. *Procesos Químico-Enzimáticos Sostenibles para la Captura de CO₂ y Despolimerización de Poliuretano (Ponencia oral)*. *Jornadas de Intensificación de Procesos Químicos Sostenibles*. 27–28 junio, **2024**, Murcia (España).

[16] Francisco Velasco, **Rebeca Salas**, Rocío Villa, María Maciá, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Líquidos Iónicos como Herramienta Sostenible para la Despolimerización de Espuma de Poliuretano (Ponencia oral)*. *Jornadas de Intensificación de Procesos Químicos Sostenibles*. 27–28 junio, **2024**, Murcia (España).

[17] María Maciá, Belén Altava, Iván Muñoz, Eduardo García-Verdugo, **Rebeca Salas**, Rocío Villa, Pedro Lozano. *Hydrolysis of Polyurethane Foam Wastes Using Ionic Liquid-Superbase Catalytic Systems (Ponencia oral)*. *Jornadas de Intensificación de Procesos Químicos Sostenibles*. 27–28 junio, **2024**, Murcia (España).

[18] **Rebeca Salas**, Francisco Velasco, Rocío Villa, María Maciá, Eduardo García-Verdugo, Pedro Lozano. *Estrategias Sostenibles de Despolimerización para Espuma de Poliuretano (Ponencia oral)*. *Jornadas de Intensificación de Procesos Químicos Sostenibles*. 27–28 junio, **2024**, Murcia (España).

Agradecimientos

A mis directores de Tesis, Pedro Lozano Rodríguez y Rocío Villa Aroca, por haber depositado vuestra confianza en mí. Gracias a ambos por vuestro ánimo, apoyo y guía a lo largo de estos años de trabajo.

A todos los compañeros que he tenido el privilegio de conocer durante este periodo: Susana Nieto, por sus consejos; Francisco Velasco, por acompañarme en este proyecto; Adrián Martínez, por las conversaciones sobre enzimas; David Martínez, por su constante disposición a ayudar; y el resto de las personas que están o han estado: Juana Mari, Jorge, Nicolás, Alicia, Inma, Sergio, José Francisco, Gema, Rosalba, Álvaro, Julia, Teresa...

Al grupo del Prof. Eduardo García-Verdugo de la Universidad Jaume I (Castellón). Gracias por vuestras enseñanzas, tiempo y generosidad.

Al todo el grupo del Prof. Andrew Marr y Prof. Patricia Marr de la Universidad de Belfast (Reino Unido), gracias por darme la oportunidad de trabajar unos meses con vosotros y aprender mucho más sobre biocatálisis.

A Francisco Javier, por tu apoyo incondicional y por seguir creyendo en mí incluso cuando yo dudaba.

Finalmente, quisiera dedicar esta tesis a mi familia. Sin vosotros tres, no sería quien soy. Gracias, siempre.

*“El Camino sigue y sigue
desde la puerta donde comenzó.
Ahora el Camino ha ido muy lejos,
y debo seguirlo si puedo,
persiguiéndolo con pies diligentes,
hasta que se junte con algún sendero
donde se cruzan muchas sendas y encargos.
¿Y a dónde iré entonces? No podría decirlo.”*

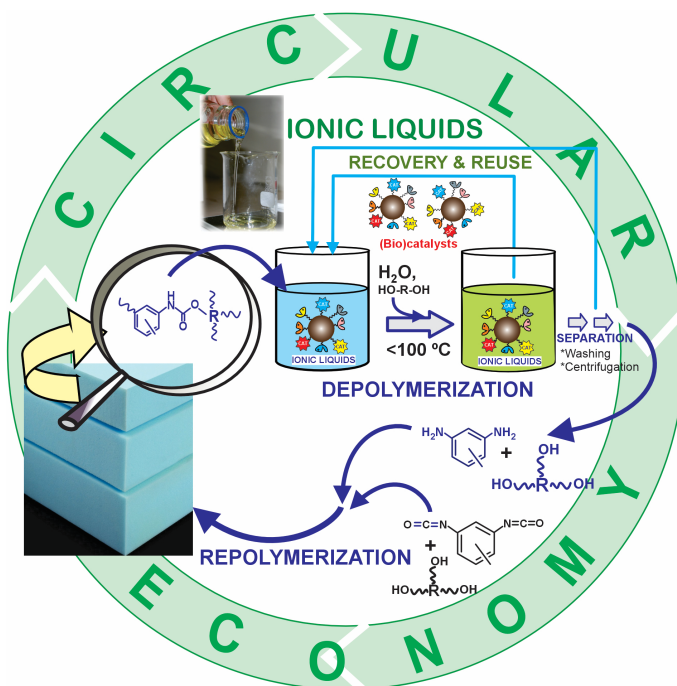
— J.R.R. Tolkien, El Señor de los Anillos: La Comunidad del Anillo

Resumen

Nuestra sociedad está llamada a modificar sus hábitos de consumo si quiere preservar su medioambiente, así como los estándares de calidad de vida actuales, mediante la introducción de criterios de sostenibilidad y de economía circular en los procesos productivos industriales. El reciclaje de polímeros representa uno de los principales desafíos de la química verde y la economía circular, especialmente en el caso de los poliuretanos (PU, del inglés *Polyurethane*), cuya elevada estabilidad química dificulta su degradación eficiente. Las espumas de poliuretano (PUFs, del inglés *PU Foams*) son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales y comerciales, pero su acumulación genera graves problemas ambientales debido a su baja biodegradabilidad y la falta de procesos de reciclaje económicamente viables a gran escala.

Los métodos convencionales del reciclaje, como el reciclado mecánico, presentan limitaciones significativas en términos de selectividad, eficiencia energética y generación de subproductos no deseados. En este contexto, los líquidos iónicos (LIs) han surgido como una alternativa sostenible para la despolimerización de residuos poliméricos. Paralelamente, la biocatálisis ha demostrado un gran potencial en la degradación selectiva de polímeros, aunque su aplicación en PUs sigue estando limitada por el alto carácter recalcitrante de estos materiales.

Esta Tesis Doctoral ha permitido demostrar que la combinación de LIs y tecnologías (bio)catalíticas puede proporcionar una alternativa eficiente y



Esquema 1 Esquema general de esta Tesis Doctoral, destacando los enfoques propuestos para la degradación de PU y su integración en procesos de reciclaje y reutilización de polímeros.

sostenible para la despolimerización de PUs, permitiendo la recuperación de monómeros reutilizables bajo condiciones suaves de reacción y promoviendo su reincorporación en la síntesis de nuevos PUs (véase Esquema 1).

Para ello, se ha llevado a cabo un estudio integral que abarca desde el análisis del estado del arte hasta el desarrollo experimental de procesos de despolimerización química y enzimática, con énfasis en la viabilidad y escalabilidad del proceso. Esta investigación se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, particularmente en lo referente a producción y consumo responsables (ODS 12), acción climática (ODS 13) y la promoción de tecnologías sostenibles en la industria (ODS 9).

Así, el Capítulo 1 presenta una revisión exhaustiva del estado del arte de la industria de polímeros, evaluando las estrategias actuales de síntesis, modificación y degradación de estos materiales en medios sostenibles, con especial énfasis en el papel de los LIs en la industria de polímeros. Se identifican las principales limitaciones tecnológicas y se establecen las bases conceptuales sobre las cuales se sustenta este trabajo.

En el Capítulo 3, se analiza la solvólisis quimio- y biocatalítica de polímeros, con especial atención a la degradación de PU y tereftalato de polietileno (PET). Se incluye un análisis FODA (**F**ortalezas, **O**portunidades, **D**ebilidades y **A**menazas) que permite evaluar las ventajas y desafíos de cada enfoque.

A nivel experimental, el Capítulo 4 aborda la hidrólisis enzimática de PUs en medios basados en LIs, demostrando que los LIs hidrofóbicos mejoran la estabilidad enzimática y facilitan la conversión de los sustratos modelo de di-uretano en comparación con medios acuosos convencionales. En particular, se identifica una sinergia entre las enzimas ureasa y lipasa, que permite alcanzar una conversión enzimática significativamente mayor que la obtenida con otras combinaciones enzimáticas.

En el Capítulo 5, se describe un proceso de despolimerización química de residuos de espuma de poliuretano (PUFWs, del inglés *PUF Wastes*) en LIs miscibles con agua en combinación con catalizadores superbásicos, logrando dicho objetivo a temperaturas inferiores a 100 °C y presión atmosférica. El proceso permite obtener un alto rendimiento en la recuperación de polioles reciclados con una pureza comparable a la de los polioles comerciales, permitiendo su reutilización en la síntesis de nuevas PUFs. Además, se valida la reutilización del medio de reacción durante cinco ciclos consecutivos sin pérdida significativa de eficiencia y se evalúa la escalabilidad del proceso, logrando la despolimerización de hasta 1 kg de PUFW por lote, lo que representa un avance significativo en la transición del laboratorio a la industria.

En conclusión, esta Tesis Doctoral ha mostrado que la integración LIs y tecnologías (bio)catalíticas ofrece un enfoque innovador para la despolimerización de PUFWs. Se ha validado la aplicabilidad de los LIs como medios alternativos en procesos de degradación de polímeros, tanto en rutas enzimáticas como químicas, y se ha optimizado un protocolo que permite la

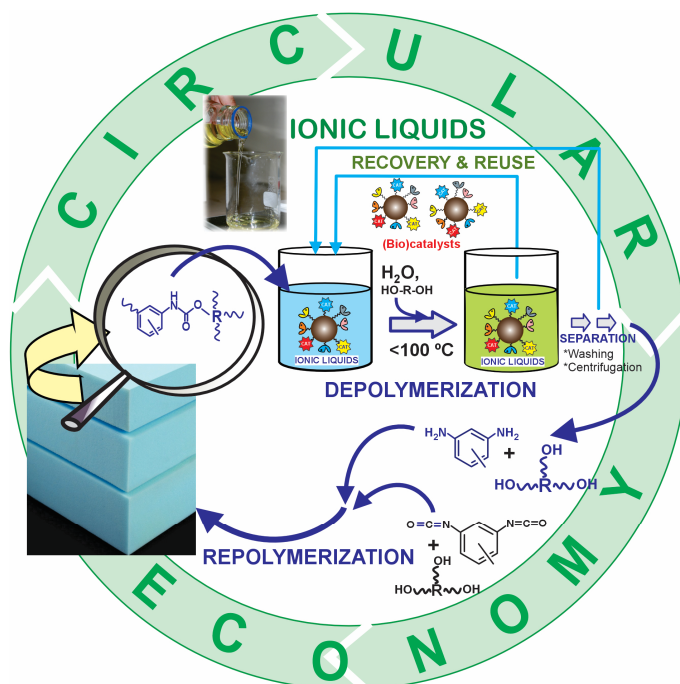
recuperación de monómeros reutilizables bajo condiciones suaves y con una alta eficiencia de conversión. Estos hallazgos representan un avance significativo en la transición hacia procesos industriales más sostenibles, alineados con los principios de la química verde y los ODS (Objetivos de Desarrollo Sostenible).

Summary

Our society is being called upon to rethink its consumption habits in order to preserve the environment, as well as to uphold the current standards of quality of life, through the integration of sustainability criteria and circular economy principles into industrial production processes. Polymer recycling remains one of the major challenges in green chemistry and circular economy, particularly for polyurethanes (PUs), whose high chemical stability hinders their efficient degradation. Polyurethane foams (PUFs) are widely used in industrial and commercial applications; however, their accumulation raises serious environmental concerns due to their low biodegradability and the absence of economically viable large-scale recycling processes.

Conventional recycling methods, such as mechanical recycling, exhibit significant limitations in terms of selectivity, energy efficiency, and the generation of unwanted by-products. In this context, ionic liquids (ILs) have emerged as a sustainable alternative for the depolymerisation of polymeric waste. Simultaneously, biocatalysis has demonstrated great potential in the selective degradation of polymers, although its application to PUs remains restricted by the highly recalcitrant nature of these materials.

This Doctoral Thesis has demonstrated that the combination of ILs and (bio)catalytic technologies can provide an efficient and sustainable strategy for PU depolymerisation, enabling the recovery of reusable monomers under mild reaction conditions and promoting their reintegration into the synthesis of new PUs (see Scheme 1).



Scheme 1 General outline of this Doctoral Thesis, highlighting the proposed approaches for PU degradation and their integration into polymer recycling and reuse processes.

To this end, a comprehensive study has been carried out, encompassing a state-of-the-art analysis and the experimental development of chemical and enzymatic depolymerisation processes, with a particular focus on process feasibility and scalability. This research aligns with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), particularly Responsible Consumption and Production (SDG 12), Climate Action (SDG 13), and Industry Innovation and Sustainable Infrastructure (SDG 9).

Thus, Chapter 1 presents a comprehensive review of the current advances in the polymer industry, assessing current strategies for polymer synthesis, modification, and degradation in sustainable media, with a particular emphasis on ILs. The main technological limitations are identified, and the conceptual foundations underlying this research are established.

Chapter 3 explores the chemical and biocatalytic solvolysis of polymers, with a specific focus on the degradation of PUs and polyethylene terephthalate (PET). A SWOT (**S**trength, **W**eakness, **O**ppportunity, **T**hreat) analysis is included to assess the advantages and challenges associated with each approach.

At the experimental level, Chapter 4 examines the enzymatic hydrolysis of PUs in ILs based reaction media, demonstrating that hydrophobic ILs enhance enzyme stability and facilitate the conversion of di-urethane model substrates compared to conventional aqueous media. Notably, a synergistic effect between urease and lipase is identified, leading to significantly higher enzymatic conversion rates than those achieved with other enzyme combinations.

Chapter 5 describes a chemical depolymerisation process for polyurethane foam wastes (PUFWs) using water-miscible ILs in combination with superbasic catalysts, achieving material degradation at temperatures below 100°C under atmospheric pressure. The process yields a high recovery rate of recycled polyols with purity comparable to that of commercial polyols, enabling their reuse in the synthesis of new PUFs. Additionally, the reaction medium is validated for reuse over five consecutive cycles without significant loss of efficiency. The scalability of the process is assessed, achieving the depolymerisation of up to 1 kg of PUFW per batch, marking a significant step towards industrial implementation.

In conclusion, this Doctoral Thesis has proved that the integration of ILs and (bio)catalytic technologies offers an innovative approach to PUFW depolymerisation. The applicability of ILs as alternative media in polymer degradation processes, both enzymatic and chemical, has been validated, and a highly efficient protocol for the recovery of reusable monomers under mild conditions has been optimised. These findings represent a significant advancement in the transition towards more sustainable industrial processes, in line with the principles of green chemistry and the SDGs (Sustainable Development Goals).

Listado de abreviaturas

Abreviatura	Definición
2,4-TDC	Bis(2-metoxietil) (4-metil-1,3-fenilen)dicarbamato
2,6-TDC	Bis(2-metoxietil) (2-metil-1,3-fenilen)dicarbamato
BHET	Bis(hidroxietil) tereftalato, del inglés <i>Bis(hydroxyethyl) terephthalate</i>
BHETA	Bis(2-hidroxietil) tereftalamida, del inglés <i>Bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide</i>
BPA	Bisfenol A, del inglés <i>Bisphenol A</i>
CALB	Lipasa B de <i>Candida antártica</i> , del inglés <i>Candida antarctica lipase B</i>
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DEA	Dietanolamina, del inglés Diethanolamine
DES	Disolvente Eutéctico Profundo, del inglés <i>Deep Eutectic Solvent</i>
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DMC	Carbonato de dimetilo, del inglés <i>Dimethyl carbonate</i>
DMT	Dimetiltereftalato, del inglés <i>Dimethyl terephthalate</i>
DOX	Doxorrubicina
DPES	3-(N-difenil fosfato) amino propil trietoxi silano, del inglés <i>3-(N-diphenyl phosphate) amino propyl triethoxy silane</i>
EA	Etanolamina
EG	Etilenglicol
EGME	Etilenglicol monometil éter
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, del inglés <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HBA	Aceptor de enlaces de hidrógeno, del inglés <i>Hydrogen bond acceptor</i>
HBD	Dador de enlaces de hidrógeno, del inglés <i>Hydrogen bond donor</i>
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución, del inglés <i>High-performance liquid chromatography</i>

Listado de abreviaturas. Continuación.

Abreviatura	Definición
LA	Ácido láctico, del inglés <i>Lactic acid</i>
LAIL	Líquido iónico ácido de Lewis, del inglés <i>Lewis acidic ionic liquid</i>
LI	Líquido iónico
LIC	Capacitor de iones de litio, del inglés <i>Lithium-ion capacitor</i>
LOI	Índice límite de oxígeno, del inglés <i>Limiting oxygen index</i>
MDI	Diisocianato de difenilmetano, del inglés <i>methylene di(phenylisocyanate)</i>
MDPC	Dicarbamato de difenilmetano, del inglés <i>methylenediphenyl di(phenylcarbamate)</i>
ML	Lactato de metilo, del inglés <i>Methyl lactate</i>
MMA	Metacrilato de metilo, del inglés <i>Methyl methacrylate</i>
MMS	Tamiz molecular modificado, del inglés <i>Modified molecular sieve</i>
MOCA	3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano
MOF	Marco metálico-orgánico, del inglés <i>Metal-organic framework</i>
ODS	Objetivo de Desarrollo Sostenible
PA	Poliamida, del inglés <i>Polyamide</i>
PC	Poli(carbonato de bisfenol A), del inglés <i>Poly(bisphenol A carbonate)</i>
PCDL	Policarbonato diol, del inglés <i>Polycarbonate diol</i>
PE	Polietileno, del inglés <i>Polyethylene</i>
PEM	Membrana electrolítica polimérica, del inglés <i>Polymer electrolyte membrane</i>
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, del inglés <i>Proton exchange membrane fuel cell</i>
PES	Poliéter sulfona, del inglés <i>Polyether sulfone</i>
PET	tereftalato de polietileno, del inglés <i>Polyethylene terephthalate</i>
PFS	Disolvente perfluorado, del inglés <i>Perfluorinated solvent</i>

Listado de abreviaturas. Continuación.

Abreviatura	Definición
PIL	Poli(líquido iónico), del inglés <i>Poly(ionic liquid)</i>
PLA	Ácido poliláctico, del inglés <i>Poly(lactic acid)</i>
PSP	Perfluoro-sulfonated polymer, del inglés <i>Perfluoro-sulfonated polymer</i>
PTFE	Politetrafluoroetileno, del inglés <i>Polytetrafluoroethylene</i>
PTMEG	Politetrametileno éter glycol, del inglés <i>Polytetramethylene ether glycol</i>
PU	Poliuretano, del inglés <i>Polyurethane</i>
PUF	Espuma de poliuretano, del inglés <i>Polyurethane foam</i>
PUFWs	Residuos de espuma de poliuretano, del inglés <i>Polyurethane foam wastes</i>
PVA	Alcohol polivinílico, del inglés <i>Polyvinyl alcohol</i>
PVC	Policloruro de vinilo, del inglés <i>Poly(vinyl chloride)</i>
PVDF	Polifluoruro de vinilideno, del inglés <i>Polyvinylidene fluoride</i>
PVDF-HFP	Polifluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, del inglés <i>Polyvinylidene fluoride-hexa fluoropropylene</i>
PVP	Polivinilpirrolidona, del inglés <i>Polyvinylpyrrolidone</i>
PYRR	Pirrolidina, del inglés <i>Pyrrolidine</i>
RMN	Resonancia Magnética Nuclear, del inglés <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
scCO₂	Dióxido de carbono supercrítico, del inglés <i>Supercritical carbon dioxide</i>
SCF	Fluido supercrítico, del inglés <i>Supercritical fluid</i>
scW	Agua supercrítica, del inglés <i>Supercritical water</i>
SILP	Fase de líquido iónico soportado, del inglés <i>Supported ionic liquid phase</i>
SILLP	Fase similar a líquido iónico soportado, del inglés <i>Supported ionic liquid-like phase</i>
SPE	Extracción en fase sólida, del inglés <i>Solid-phase extraction</i>
TBA	<i>Tert</i> -butilamina, del inglés <i>Tert-butylamine</i>

Listado de abreviaturas. Continuación.

Abreviatura	Definición
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno
TDA	Toluenodiamina, del inglés <i>Toluenediamine</i>
TDI	Tolueno diisocianato, del inglés <i>Toluene diisocyanate</i>
TEA	Trietilamina, del inglés <i>Triethylamine</i>
THETA	N ¹ ,N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -Tetrakis(2-hidroxietil)-tereftalamida
TMG	N,N,N',N'-Tetrametilguanidina, del inglés <i>N,N,N',N'-Tetramethylguanidine</i>
TPA	Ácido tereftálico, del inglés <i>Terephthalic acid</i>
TPU	Poliuretano termoplástico, del inglés <i>Thermoplastic polyurethane</i>
TRL	Niveles de preparación tecnológica, en inglés <i>Technology Readiness Levels</i>
VOC	Compuesto orgánico volátil, del inglés <i>Volatile organic compound</i>
(2[Bmim][AcO]-Zn(AcO) ₂)	LI preparado a partir de una mezcla de acetato de 1-butil-3-metilimidazolio y acetato de zinc
(rGO/[TESPmim][CoCl ₄])	Óxido de grafeno reducido (rgo), cloruro de 1-(trietoxisilil) propil-3-metilimidazolio y compuesto de cloruro de cobalto
[AEmim][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-aminoetil-3-metilimidazolio
[Bmim][AcO]	Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][Br]	Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][FeCl ₄]	Tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][MeSO ₄]	Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][PO ₄]	Fosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[BmPip][I]	Yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio
[BmPyr][Cl]	Cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio

Listado de abreviaturas. Continuación.

Abreviatura	Definición
[BmPyrr][Cl]	Cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio
[BVim][NTf₂]	Bis[(trifluorometil)sulfonil]imida de 1-butil-3-vinilimidazolio
[C₁₆C₂Mor][Br]	Bromuro de 1-hexadecil-3-etilmorfolinio
[Ch][Cl]/urea	Cloruro de colina y urea
[Ch][Cl]/ZnCl₂	Cloruro de colina y cloruro de zinc
[Ch][Gly]	Glicinato de colinio
[Ch][NO₃]	Nitrato de colina
[C_nTMG][Cl]/ZnCl₂	LI preparado a partir de una mezcla de cloruro de tetrametilguanidinio alquilado y cloruro de zinc
[ECmim][PF₆]	hexafluorofosfato de 1-((etoxicarbonil)metil)-3-metilimidazolio
[Emim][BF₄]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio
[Emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
[Emim][NTf₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[Emim][PF₆]	Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio
[HDBN][AcO]	LI preparado a partir de una mezcla de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno y acetato
[HDBU][AcO]	LI preparado a partir de una mezcla de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y acetato
[HDBU][Suc]	LI preparado a partir de una mezcla de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y succinato
[Hmim][CF₃SO₃]	Triclorocuprato de 1-hexil-3-metilimidazolio
[Hmim][CoCl₃]	Triclorocobaltato de 1-hexil-3-metilimidazolio
[Hmim][ZnCl₃]	Triclorozincato de 1-hexil-3-metilimidazolio
[HPy][PF₆]	Hexafluorofosfato de N-hexilpiridinio
[Li][NTf₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio
[MEA][AcO]	Acetato de monoetanolamonio
[Mmim][MeSO₄]	Metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio
[MTA][Cl]	Cloruro de metacrilatoetil trimetil amonio

Listado de abreviaturas. Continuación.

Abreviatura	Definición
[N₃₁₁][NTf₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de N,N,N-trimetil-N-propilamonio
[N₆₄₄₄][PF₆]	Hexafluorofosfato de N-hexil-N,N,N-tributilamonio
[Omim][Br]	Bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio
[P₄₄₄₄][SCN]	Tiocianato de tetrabutilfosfonio
[Pip₃₁][NTf₂]	Bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio
[SPmim][HSO₄]	Hidrogenosulfato de 1-metil-3-(3-sulfopropil)-imidazolio
[TBP][Br]	Bromuro de tetrabutilfosfonio
[TMG][Cl]/CoCl₂	LI preparado a partir de una mezcla de cloruro de tetrametilguanidinio y cloruro de cobalto
[TMG][Cl]/FeCl₃	LI preparado a partir de una mezcla de cloruro de tetrametilguanidinio y cloruro de hierro(III)
[TMG][Cl]/ZnCl₂	LI preparado a partir de una mezcla de cloruro de tetrametilguanidinio y cloruro de zinc
[TPMA][NTf₂]	Bis(trifluorometanosulfonil)imida de trimetilpropilamonio
[VBim][Br]	Bromuro de 1-vinil-3-butilimidazolio
[VEim][AcO]	Acetato de 1-vinil-3-etilimidazolio

Índice

Resumen	i
Summary	iv
Listado de Abreviaturas	vii
Capítulo 1. Introducción: Líquidos iónicos en la tecnología de polímeros	1
1. Resumen	3
2. Introducción a los polímeros en la sociedad moderna	3
3. Herramientas sostenibles	6
3.1. Líquidos Iónicos	6
3.2. Otros disolventes sostenibles alternativos	11
3.2.1. Disolventes eutécticos profundos	11
3.2.2. Fluidos supercríticos	13
3.2.3. Disolventes perfluorados	15
4. Síntesis de polímeros mediada por líquidos iónicos	16
5. Polímeros funcionales basados en líquidos iónicos	17
5.1. Aplicaciones en procesos de separación de polímeros funcionales	18
5.2. Polímeros con aplicaciones en almacenamiento y generación de energía	20
5.3. Polímeros con propiedades ignífugas	21
5.4. Aplicaciones biomédicas de polímeros funcionales	24
6. Despolimerización de polímeros mediada por líquidos iónicos	25
6.1. Procesamiento y degradación de Celulosa	29
6.2. Procesamiento y degradación de Lignina	31
6.3. Procesamiento y degradación de Quitina y Quitosano	32
6.4. Despolimerización de Poliamidas	34
6.5. Despolimerización de Ácido Poliláctico	35
6.6. Despolimerización de Policarbonato de Bisfenol A	37
6.7. Despolimerización de Tereftalato de Polietileno	38
6.8. Despolimerización de Poliuretano	41
6.9. Aplicaciones y perspectivas futuras en tecnologías de despolimerización de polímeros basadas en líquidos iónicos	43
7. Conclusiones y Perspectivas Futuras	44
8. Bibliografía	45
Capítulo 2. Objetivos	61
Capítulo 3. Solvólisis (bio)catalítica de residuos de tereftalato de polietileno y poliuretano	67
1. Resumen	69

2.	Introducción	67
3.	Degradación quimio-catalítica de polímeros	72
3.1.	Catalizadores basados en iones metálicos	72
3.2.	Catalizadores basados en óxidos metálicos	75
4.	Degradación biocatalítica de polímeros.....	79
4.1.	Tereftalato de polietileno	79
4.2.	Poliuretano.....	82
5.	Análisis FODA: procesos quimio- y biocatalíticos para el reciclaje de residuos poliméricos	86
5.1.	Sistemas quimio-catalíticos.....	87
5.2.	Sistemas biocatalíticos	88
6.	Desarrollo e implementación industrial de los enfoques quimio- y biocatalíticos para el reciclaje de PET y PU	89
7.	Conclusiones y perspectivas futuras	90
8.	Bibliografía	91
Capítulo 4. Hidrólisis biocatalítica de modelos de di-uretano en líquidos iónicos		99
1.	Resumen.....	101
2.	Introducción	101
3.	Materiales y métodos	105
3.1.	Materiales	105
3.2.	Purificación enzimática	105
3.3.	Síntesis de los compuestos modelo de di-uretano	106
3.4.	Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano	106
3.5.	Técnicas de análisis	107
3.5.1.	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	107
3.5.2.	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	107
4.	Síntesis y caracterización de los modelos de di-uretano	107
5.	Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano en medios hidrofílicos	109
6.	Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano en líquidos iónicos hidrofóbicos.....	111
7.	Conclusiones y perspectivas futuras	116
8.	Bibliografía	117
Capítulo 5. Procedimiento sostenible de despolimerización química de residuos de espuma de poliuretano		121
1.	Resumen	123
2.	Introducción.....	123

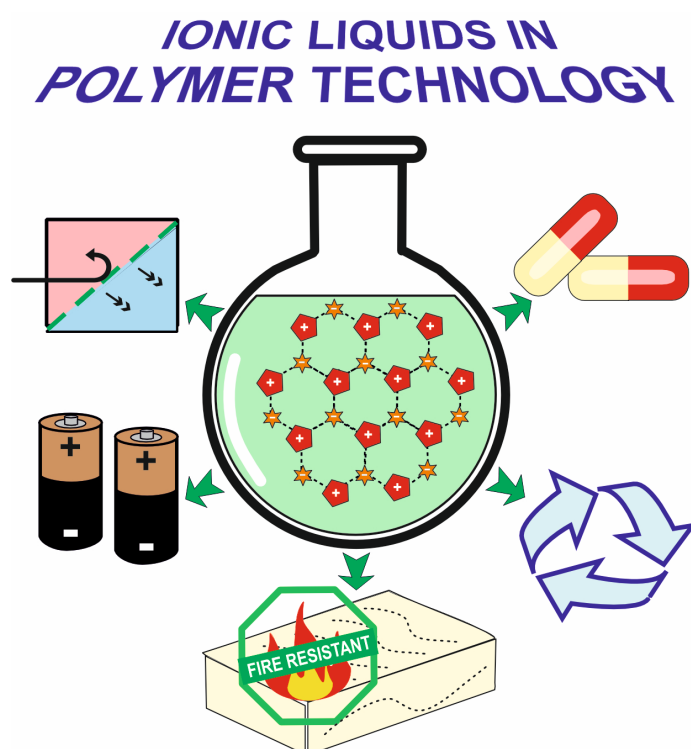
Índice

3. Materiales y métodos	126
3.1. Materiales.....	126
3.2. Síntesis del modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato)	128
3.3. Prueba de concepto de despolimerización	128
3.4. Ensayos de despolimerización utilizando distintos catalizadores básicos	129
3.5. Ensayos de despolimerización utilizando diferentes líquidos iónicos.....	130
3.6. Protocolo de separación del poliol reciclado y el medio catalítico	130
3.7. Escalado de la reacción de despolimerización	131
3.8. Producción de nuevas espumas de poliuretano utilizando polioles reciclados	131
3.9. Ensayos de reutilización del medio de despolimerización en ciclos consecutivos	132
3.10. Técnicas de análisis.....	133
3.10.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	133
3.10.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	134
3.10.3. Determinación del índice de hidroxilo	134
3.10.4. Ensayo de solubilidad en DMSO.....	135
3.10.5. Resonancia magnética nuclear (RMN)	135
4. Sistema para la despolimerización de poliuretanos basado en líquidos iónicos y catalizadores superbásicos.....	137
4.1. Descripción del sistema catalítico	137
4.2. Influencia del catalizador básico	140
4.3. Influencia del líquido iónico	143
5. Escalabilidad y síntesis de nuevas espumas de poliuretano	145
5.1. Evaluación del escalado de la reacción de despolimerización de poliuretano	145
5.2. Producción de nuevas espumas de poliuretano a partir de polioles reciclados.....	148
6. Reutilización del medio de despolimerización en ciclos consecutivos	150
7. Conclusiones y perspectivas futuras	152
8. Bibliografía	154
Capítulo 6. Conclusiones / <i>Conclusions</i>.....	159
1. <i>Conclusiones</i>	161
2. <i>Conclusions</i>	163
Anexos.....	165

Capítulo 1:

Introducción:

Líquidos iónicos en la tecnología de polímeros



Los resultados presentados en este capítulo son una adaptación del siguiente artículo publicado en modo "open Access", que también fue portada del número de la revista:

R. Salas, R. Villa, F. Velasco, F. G. Cirujano, S. Nieto, N. Martin, E. Garcia-Verdugo, J. Dupont and P. Lozano, Ionic liquids in polymer technology, *Green Chem.*, **2025**, 27, 1620–1651. <https://doi.org/10.1039/d4gc05445h>.

Cover Page Issue 6, *Green Chem.*, **2025**, 27, 1580–1580. <https://doi.org/10.1039/d5gc90023a>.

La versión completa de ambas publicaciones se encuentra disponible en el **Anexo I**.

1. Resumen

La sociedad moderna depende en gran medida de los polímeros artificiales, sin embargo, su creciente acumulación como desechos plásticos plantea desafíos ambientales urgentes. En este contexto, los líquidos iónicos (LIs) destacan como herramientas versátiles y sostenibles para abordar diversas etapas del ciclo de vida de los polímeros, incluyendo su síntesis, modificación y despolimerización.

El presente capítulo de Tesis Doctoral examina los avances recientes en el diseño de polímeros funcionales basados en LIs, con un enfoque en sus usos en tecnologías de separación, almacenamiento de energía, resistencia al fuego y biomedicina. Asimismo, se exploran los progresos en el uso de LIs para desarrollar nuevas estrategias para la síntesis y degradación de polímeros.

Además, se discuten tanto las oportunidades como las limitaciones de los LIs, incluyendo desafíos como sus altos costos de producción y la falta de estudios sobre su biodegradabilidad. A pesar de estas barreras, los LIs presentan un enorme potencial para reducir el impacto ambiental y fomentar una economía circular. Su versatilidad los posiciona como una herramienta clave en el desarrollo de materiales y procesos más sostenibles, impulsando la transición hacia una química más respetuosa con el medio ambiente.

2. Introducción a los polímeros en la sociedad moderna

En la sociedad contemporánea, los materiales poliméricos, comúnmente denominados "plásticos", desempeñan un papel esencial en nuestra vida cotidiana, con aplicaciones que van desde fibras sintéticas en ropa hasta utensilios de cocina recubiertos de Teflón.¹ El término "polímero" deriva del griego clásico, donde *poly* significa "muchos", y *meros* significa "partes", indicando que los polímeros están compuestos por numerosas moléculas pequeñas, denominadas monómeros, unidas entre sí para formar largas cadenas. Estas estructuras generalmente dan lugar a moléculas de alto peso molecular, que pueden oscilar entre 10.000 y 1.000.000 g mol⁻¹.²

La comprensión moderna de los polímeros fue introducida por H. Staudinger, Premio Nobel de Química en 1953, quien en la década de 1920 estableció las bases para el desarrollo de los materiales sintéticos.³ Este avance transformó la industria al ofrecer alternativas versátiles y eficientes a los materiales tradicionales como el acero y la madera, utilizados principalmente en la construcción, así como a los productos agrícolas como el algodón y el yute, utilizados en la fabricación de telas.

Los polímeros se clasifican ampliamente en naturales y sintéticos, según el origen de la reacción química que conduce a su formación. Los polímeros naturales se generan a partir de procesos biológicos y se encuentran en fuentes orgánicas, como la celulosa y el almidón en los vegetales, el caucho derivado del

látex y las proteínas animales. En contraste, los polímeros sintéticos son producidos industrialmente mediante reacciones químicas controladas. Ejemplos representativos incluyen la poliamida (PA), el poliuretano (PU) y el tereftalato de polietileno (PET).⁴

Tanto los polímeros naturales como los sintéticos desempeñan un papel fundamental en múltiples sectores, como la industria alimentaria,^{5,6} la medicina,⁷⁻⁹ el transporte,¹⁰ la construcción,¹¹ la industria textil,¹² e incluso en tecnologías para la recuperación de petróleo.¹³ En consecuencia, en nuestra sociedad cada vez más tecnológica, la presencia de polímeros contribuye a mejorar el confort humano y la calidad de vida.

A lo largo del último siglo, la industria de los polímeros ha experimentado un crecimiento notable, superando en escala a las industrias de cobre, acero y aluminio combinadas.¹⁴ En 2023, la producción mundial de plásticos alcanzó las 400,3 millones de toneladas (Mt), acompañada de 29,5 Mt de desechos plásticos, según *Plastics Europe*.^{15,16} Estas cifras reflejan un modelo de consumo insostenible que plantea serios desafíos para la sostenibilidad global.¹⁷ Para 2030, se proyecta que la producción de plásticos alcance los 700 Mt, lo que equivale a 80 kg de plástico por persona, mientras que los desechos plásticos podrían ascender a 460 Mt por año.¹⁸⁻²⁰

Las anteriores estimaciones apuntan a una necesidad urgente de avances tecnológicos tanto en la síntesis como en la despolimerización de polímeros. En concreto, la producción de polímeros enfrenta un reto crítico: reemplazar los combustibles fósiles, que actualmente son la base del 98% de estos materiales, por alternativas sostenibles. Además, los métodos de eliminación más comunes, como la incineración y los vertederos, son ineficientes y contribuyen significativamente a las emisiones de CO₂.^{21,22}

En respuesta a estos retos, se están desarrollando estrategias para transformar el actual modelo de consumo lineal, caracterizado por el ciclo "tomar-fabricar-usar-desechar",²³⁻²⁵ en un sistema basado en la economía circular.²⁶ Este enfoque busca optimizar el uso de los recursos mediante principios como la "*Regla de las 3Rs*" (**R**ecuperar, **R**eutilizar y **R**eciclar), promoviendo así una gestión más sostenible de los recursos.^{27,28}

En este contexto, la jerarquía de residuos (Figura 1. 1) fomenta un cambio de mentalidad en el uso de los materiales plásticos, teniendo en cuenta su ciclo de vida y priorizando estrategias como la reducción y su reutilización de plásticos sobre su eliminación. Su objetivo es minimizar la huella ecológica y de carbono asociada con estos materiales mediante la implementación del enfoque más efectivo en una pirámide de opciones ordenadas de mayor a menor sostenibilidad. En el nivel más alto de esta jerarquía, la estrategia más efectiva consiste en rechazar el uso del plástico. Le siguen la reducción de su consumo, la reutilización, el reciclaje y la recuperación de materiales. En contraste, las opciones menos sostenibles consisten en su gestión inadecuada al final de su vida útil, agravando la contaminación ambiental.

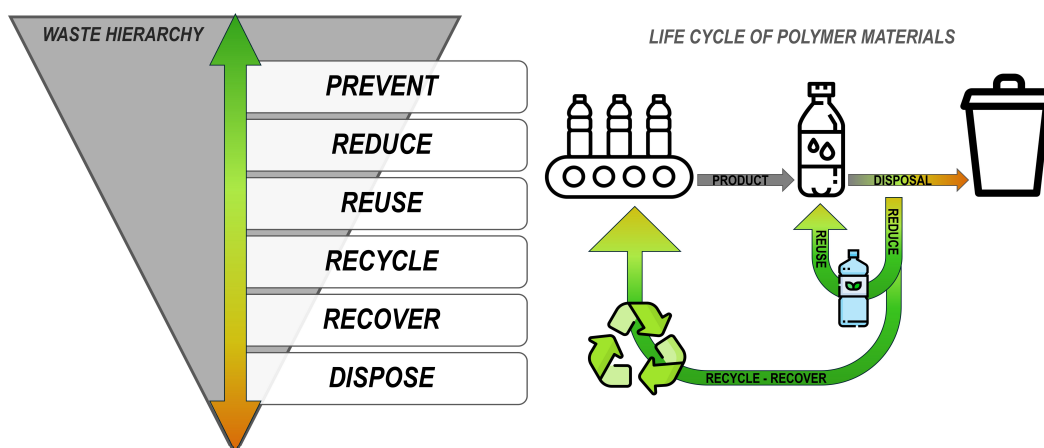


Figura 1. 1 Acoplamiento sinérgico entre los niveles de la jerarquía de residuos y el ciclo de vida de los materiales poliméricos para lograr un modelo de economía circular. Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 Royal Society of Chemistry).

Este enfoque no solo contribuye a reducir la huella de carbono, sino que posiciona a los plásticos al final de su vida útil como recursos valiosos para nuevos productos.^{29,30} Estos desafíos plantean la pregunta central: ¿cómo puede la química respaldar una economía circular?

El concepto de Química Verde, introducido en la década de 1990, proporciona un marco teórico para desarrollar de procesos químicos respetuosos con el medio ambiente, basándose en los *Doce Principios de la Química Verde* enunciados por Paul T. Anastas y John C. Warner. Estos principios fomentan una filosofía de orientación científica basada en el diseño de productos y procesos más limpios mediante el uso eficiente de materias primas renovables y no tóxicas. Además, promueven su transformación selectiva mediante el empleo de (bio)catalizadores, maximizando la economía atómica, evitando derivados químicos, eliminando desechos, evitando el uso de reactivos tóxicos y peligrosos, y utilizando disolventes más seguros en la fabricación y aplicación de productos químicos.³¹

Para alcanzar la "circularidad de los plásticos", la ciencia de polímeros se enfrenta retos importantes, como el desarrollo de métodos alternativos para la síntesis de polímeros, y tecnologías de reciclaje de polímeros más eficientes.³²⁻³⁵ Sin embargo, la adopción masiva de estas tecnologías enfrenta limitaciones significativas, como los altos costos del reciclaje químico y enzimático, la falta de infraestructura adecuada y la necesidad de un marco legal coherente. El Pacto Verde Europeo ejemplifica los esfuerzos de establecer objetivos claros y comunes, como garantizar que todos los envases de plástico sean reutilizables o reciclables para 2030.^{25,36}

3. Herramientas sostenibles

La industria química y la investigación científica son clave para enfrentar desafíos como la dependencia de recursos no renovables y el impacto ambiental de plásticos y disolventes químicos. El desarrollo de herramientas sostenibles ayuda a minimizar estos efectos y contribuye a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), como el consumo responsable (ODS 12), la acción por el clima (ODS 13) y la salud y bienestar (ODS 3).³⁷

Los disolventes orgánicos moleculares, generalmente son tóxicos, inflamables y derivados de petroquímicos, por lo que son una preocupación importante debido a su contribución a las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación ambiental y los riesgos para la salud. En respuesta, alternativas como los LIs, los disolventes eutécticos profundos (DESS, por sus siglas en inglés *Deep Eutectic Solvents*), y los fluidos supercríticos (SCFs, por sus siglas en inglés *Supercritical Fluids*) están transformando la química hacia prácticas más limpias y sostenibles, alineándose con metas como la reducción de contaminantes y el uso de tecnologías verdes (ODS 9).³⁸

Estas tecnologías no solo mitigan el impacto ambiental, sino que también mejoran rendimientos y reducen costos, fortaleciendo la transición hacia una industria más resiliente y responsable.

3.1. Líquidos Iónicos

Los LIs han emergido como alternativas sostenibles a los disolventes orgánicos moleculares. Su capacidad para minimizar residuos peligrosos, reducir emisiones y mejorar la eficiencia de los procesos industriales los posiciona como un ejemplo paradigmático de la Química Verde.^{39,40} Hoy en día, los LIs son ampliamente

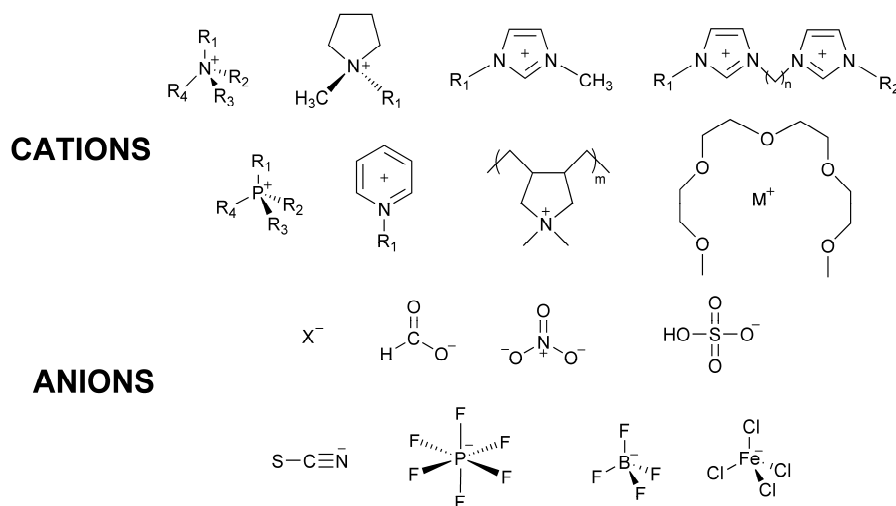


Figura 1. 2 Estructuras químicas representativas de cationes y aniones en LIs. De izquierda a derecha, los cationes incluyen: (primera fila) amonio, pirrolidinio, 1-metil-3-alkylimidazolio, 1,3-bis[3-metilimidazolio-1-il]alcano; (segunda fila) fosfonio, piridinio, poli(dialildimetilamonio), metal (M⁺) tetraglicol. Los aniones incluyen: (tercera fila) haluros, formiato, nitrato, sulfato de hidrógeno; (cuarta fila) tiocianato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y tetracloroferrato. Adaptado de la ref. 46 (Copyright 2015 American Chemical Society).

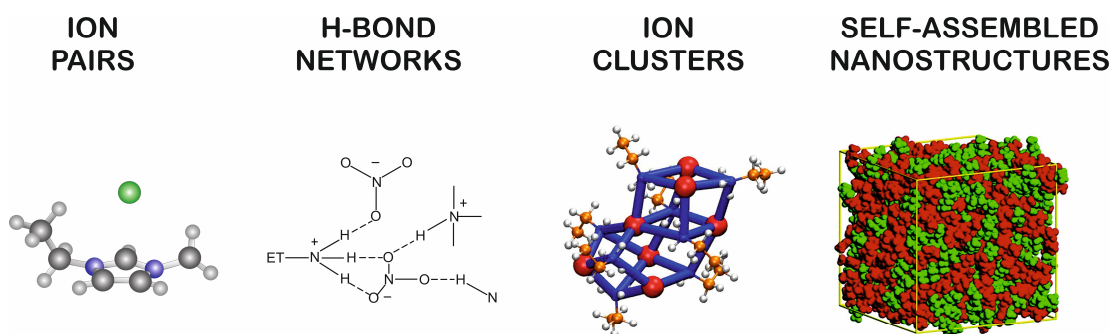


Figura 1. 3 Diferentes modelos para la estructura molecular de los líquidos iónicos. Adaptado de ref. 46 (Copyright 2015 *American Chemical Society*).

reconocidos por su extensa lista de propiedades genuinas, tales como su presión de vapor prácticamente nula, alta estabilidad térmica, viscosidad ajustable y miscibilidad tanto con agua como con disolventes orgánicos.^{41–43}

Estas sales, compuestas exclusivamente por iones, son líquidas a temperaturas inferiores a 100 °C. Generalmente, consisten en un catión orgánico (p. ej., imidazolio, pirrolidinio, etc.) y un anión inorgánico u orgánico (p. ej., bromuro, acetato, etc.) (Figura 1. 2). La posibilidad de combinar diferentes cationes y aniones permite modular sus propiedades específicas, como polaridad, viscosidad e hidrofobicidad, adaptándose así a las necesidades de procesos específicos.^{44,45}

A diferencia de los disolventes orgánicos moleculares, los LIs se ordenan en una red de nanoestructuras heterogéneas, formada por atracciones Coulómbicas entre iones, enlaces de hidrógeno, efectos de solvatación y fuerzas de dispersión entre cadenas hidrofóbicas. Su organización depende de diferentes factores como la longitud de la cadena alquílica de los cationes, el tamaño y forma de los aniones, la temperatura y la presión. Esta estructura única les permite combinar propiedades aparentemente contradictorias, como la solubilidad simultánea de compuestos polares y apolares, haciéndolos ideales para aplicaciones químicas complejas (Figura 1. 3).^{46–50}

La Tabla 1. 1 compara las diferencias más significativas en las propiedades físicas de los LIs y los disolventes orgánicos moleculares, tales como viscosidad, presión de vapor, conductividad eléctrica y térmica; las cuales son cruciales para determinar su idoneidad en diferentes aplicaciones químicas.^{51–53} Estas diferencias posicionan a los LIs como disolventes idóneos en aplicaciones industriales sostenibles, reduciendo emisiones y optimizando la eficiencia de procesos químicos clave.

Tabla 1. 1. Comparación de las propiedades físicas entre disolventes orgánicos moleculares y LIs.

Propiedad Física	Disolventes Orgánicos	LIs
Viscosidad	Baja	Alta
Densidad	Baja	Alta
Presión de vapor	Alta	Baja
Conductividad eléctrica	Baja	Alta
Conductividad térmica	Baja	Alta
Índice de refracción	Baja	Alta

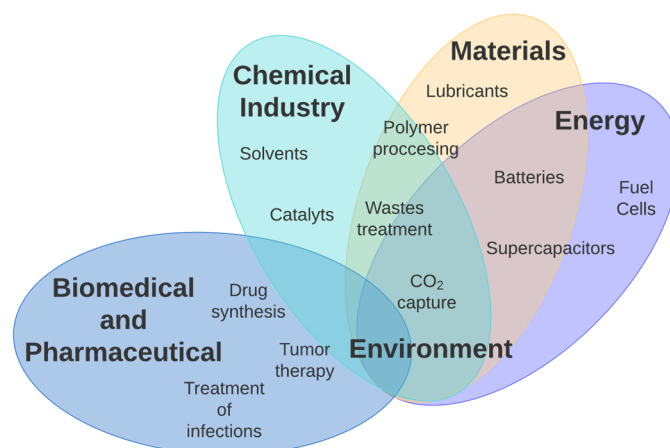


Figura 1. 4 Aplicaciones de los líquidos iónicos y sus interrelaciones en diversos sectores, incluida la industria química, la energía, los materiales y los campos médicos. Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 Royal Society of Chemistry).

Sin embargo, aunque los LIs se consideran generalmente como disolventes, su potencial tecnológico va mucho más allá de esta función. Por esta razón, los LIs suelen denominarse "disolventes a medida" debido a su versatilidad y naturaleza "adaptable".^{54,55} La notable versatilidad de los LIs ha favorecido su aplicación en áreas tan diversas como la química de polímeros, el procesamiento de biomasa, la catálisis y el almacenamiento de energía (ver Figura 1. 4).^{56,57} En este capítulo, se analizarán sus aplicaciones en el diseño y reciclaje de polímeros, enfatizando su contribución al desarrollo de prácticas más limpias y sostenibles.

Iniciativas globales, como la Estrategia de Sostenibilidad para las Sustancias Químicas⁵⁸ de la Unión Europea y la Iniciativa Global de la Química Verde⁵⁹ de la ONUDI, han impulsado prácticas industriales más limpias y seguras, promoviendo el desarrollo de la tecnología de los LIs. Asimismo, eventos recientes como la 7ª Conferencia Internacional sobre Materiales Basados en LIs (ILMAT2023)⁶⁰ y la Conferencia Internacional EUCHEMSIL 2024⁶¹ han reunido a expertos para discutir avances tecnológicos y oportunidades futuras en este campo.

En este sentido, cabe destacar el empleo de los LIs en ciencia de materiales para el diseño de polímeros funcionales, como electromateriales con conductividad iónica controlada,⁶² y en la química analítica para procesos de extracción y separación, como membranas con porosidad controlada.^{63,64} En investigaciones recientes se ha explorado la inmovilización covalente de LIs en materiales de sílice y su incorporación en polímeros, logrando materiales que pueden actuar como fases de baja polaridad para compuestos no polares y, de manera inversa, para compuestos con fuertes grupos dadores de protones.⁶⁵ Además, los LIs se han empleado como electrolitos debido a su alta estabilidad mecánica, contribuyendo al desarrollo de materiales inteligentes con conductividad controlable.⁶⁶ Otros ejemplos incluyen su uso para reducir la inflamabilidad de polímeros y aumentar su resistencia al fuego,⁶⁷ así como en el pretratamiento de rellenos naturales para mejorar las propiedades físico-

Tabla 1. 2. Aplicaciones tecnológicas de polímeros basados en LIs en función de la modulación de sus propiedades físico-químicas.

Propiedad	Estructural	Eléctrica	Foto	Térmica
Mecánica	Conformado/ embalaje	-	-	Aislamiento/ conducción
Porosa	Separación	-	-	Catálisis
Ión de carga	-	Conducción/ almacenamiento	Conducción/ almacenamiento	-
Sitio reactivo	-	Catálisis	Catálisis	Catálisis

químicas de biopoliméricos.⁶⁸ Todas estas posibilidades posicionan a los LIs como herramientas clave en aplicaciones como separación, extracción y (bio)catálisis (véase resumen en la Tabla 1. 2).^{23,24}

Notablemente, los LIs son utilizados como disolventes en procesos que requieren una alta capacidad de disolución, particularmente en el tratamiento de biomasa y polímeros. Este enfoque ha facilitado avances como la disolución de celulosa, un reto histórico para la química verde, permitiendo su procesamiento en condiciones más sostenibles. La capacidad de los LIs para disolver polímeros naturales y sintéticos pone de manifiesto su relevancia en la búsqueda de estrategias industriales sostenibles para manejar y reciclar grandes volúmenes de desechos.^{69–75}

Asimismo, algunos LIs han sido explorados para capturar CO₂ y convertirlo en productos de valor añadido, evidenciando su papel en la mitigación del cambio climático.^{76,77} Además, los LIs se han combinado con DESs, generando sinergias que permiten la optimización de procesos de separación y recuperación de catalizadores, y modifican la distribución de fases de las mezclas de reacción, simplificando operaciones industriales.⁷⁸

Otra ventaja destacada de los LIs es su capacidad para incrementar la estabilidad y actividad de biocatalizadores así como nanopartículas metálicas, permitiendo aplicaciones innovadoras en síntesis química y reciclaje de materiales poliméricos.^{39,79,80} No obstante, la implementación de procesos basados en LIs a gran escala presenta limitaciones importantes, como las incertidumbres sobre su impacto ambiental y su estabilidad.

Por otra parte, la aplicación de LIs en catálisis ha mejorado notablemente la eficiencia y la sostenibilidad de reacciones químicas. Sin embargo, la selección de LIs para aplicaciones específicas requiere una consideración exhaustiva de las propiedades intrínsecas de los polímeros involucrados y las limitaciones inherentes en procesos de transferencia de masa y separación posteriores.⁸¹

En general, la estabilidad en los LIs abarca propiedades térmicas, químicas, electroquímicas y radiolíticas, todas las cuales desempeñan un papel clave según la aplicación.⁸² Esto se evidencia en algunos LIs, como el bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim][NTf₂]), exhiben estabilidad térmica con descomposición a temperaturas superiores a los 350 °C. Sin embargo, su estabilidad puede verse comprometida bajo condiciones

específicas, como operaciones prolongadas a alta temperatura. Aunque los LIs basados en imidazolio tienen una alta estabilidad térmica, enfrentan problemas de estabilidad química, como la apertura del anillo, la ruptura del enlace C-N y reacciones con biomasa, lo que conduce a la descomposición o a la formación de subproductos.

Electroquímicamente, la estabilidad de los LIs está definida por su ventana electroquímica, que puede reducirse en presencia de agua, lo que puede atribuirse a la electrólisis del agua. La estabilidad radiolítica es otra preocupación para aplicaciones que implican radiación ionizante, donde los LIs pueden degradarse, produciendo radicales que comprometen su desempeño. Además, los LIs exhiben comportamiento higroscópico y esta absorción de humedad puede alterar propiedades como la viscosidad y la conductividad, induciendo hidrólisis o comprometiendo su estabilidad. Este comportamiento requiere un diseño cuidadoso de los procesos para limitar el contacto de los LIs con la humedad ambiental.^{83,84}

Por otra parte, los LIs pueden presentar efectos tóxicos, como citotoxicidad, neurotoxicidad y ecotoxicidad, lo que limita su potencial para aplicaciones industriales seguras. Aunque algunos LIs muestran baja toxicidad y buena biocompatibilidad, persisten preocupaciones sobre los efectos perjudiciales a largo plazo, por lo que es necesario realizar evaluaciones completas de toxicología y biodegradabilidad para respaldar el uso seguro de los LIs en la industria. Además, los LIs suelen ser más costosos que los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés *Volatile Organic Compounds*), lo que plantea un problema para su aplicación a gran escala.

Adicionalmente, los LIs son un medio de reacción costoso, lo que puede reducir el atractivo de su implementación en la industria. No obstante, su impacto económico podría variar en función de factores como la pureza, la cantidad y el proveedor, aunque su mayor ventaja es su nula presión de vapor, que permite el desarrollo de procesos de recuperación integral para su reutilización, lo que sugiere un alto potencial para la reducción de costos en escenarios de producción y utilización a gran escala.

Para abordar estos desafíos, las investigaciones se están centrando en el diseño de LIs más económicos, en la mejora de su biodegradabilidad y en su combinación con tecnologías complementarias, como los DES, ampliando así su potencial industrial y sostenible.⁸²

3.2. Otros disolventes sostenibles alternativos

Como se ha comentado anteriormente, el impacto ambiental de los procesos químicos se ha convertido en un problema global, impulsando a la industria a adoptar prácticas más sostenibles. En este contexto, el diseño de disolventes como los DESs, los SCFs y los PFSs, representa una oportunidad para promover una química industrial más sostenible y eficiente.

Estas tecnologías emergentes no solo reducen emisiones y residuos, sino que optimizan recursos, situándose en el núcleo de la revolución verde en química.^{85,86} Esta sección analiza estas alternativas, destacando su papel en la búsqueda de soluciones sostenibles.

3.2.1. Disolventes eutécticos profundos

Los DESs son mezclas eutécticas formadas al combinar sustancias sólidas a temperatura ambiente, una que actúa como dador de enlaces de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés *Hydrogen Bond Donor*), mientras que la otra actúa como aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés *Hydrogen Bond Acceptor*). La mezcla resultante es líquida, ya que presenta un punto de fusión inferior al que presentan los componentes individuales por separado (punto

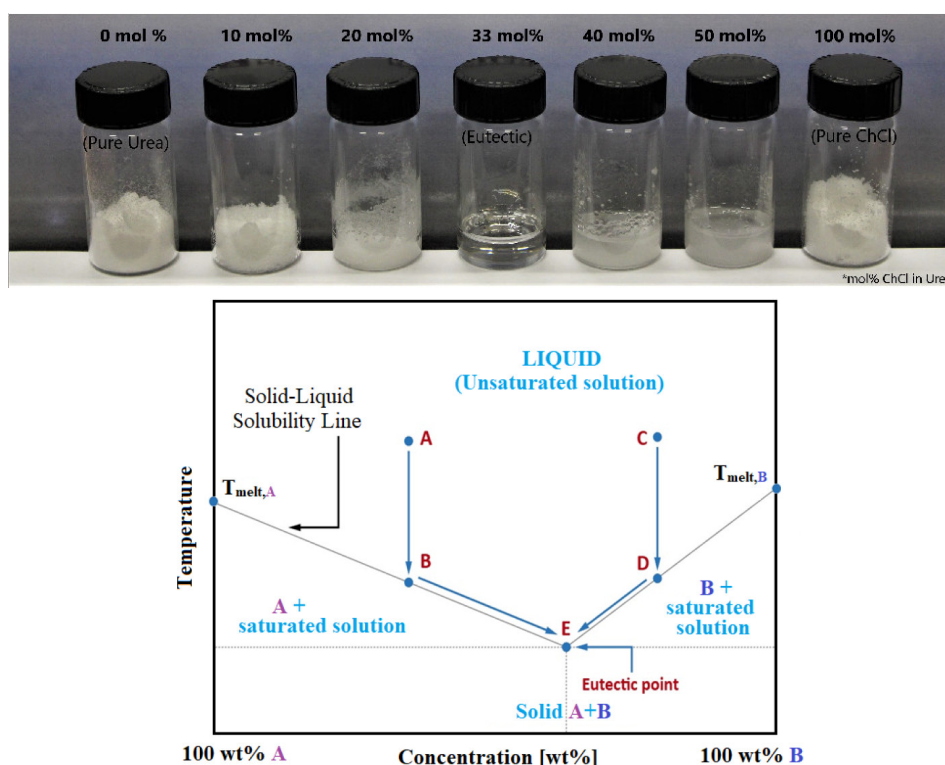


Figura 1. 5 Ilustración representativa de mezclas eutécticas. La imagen superior muestra las mezclas de cloruro de colina y urea a 303 K (mol% ChCl, de izquierda a derecha: 0, 10, 20, 33 (χ_{eut}), 40, 50, 100). La proporción en la que se obtiene el punto de fusión más bajo se define como la composición eutéctica (χ_{eut}). La imagen inferior muestra un diagrama de fases binario, donde la intercalación del componente A en B (o viceversa) perturba las tendencias naturales de cristalización del otro, resultando en una depresión en el punto de fusión de las mezclas resultantes. En el caso de las mezclas eutécticas, esta depresión es particularmente profunda. Adaptado de ref. 87 (Copyright 2021 American Chemical Society).

eutéctico). Este comportamiento se observó por primera vez al combinar cloruro de colina ($T_m \approx 302\text{ }^\circ\text{C}$) con urea cristalina ($T_m \approx 133\text{ }^\circ\text{C}$) en una proporción molar 1:2, obteniendo un líquido estable a temperatura ambiente ($T_{eutectica} = 12\text{ }^\circ\text{C}$) (ver Figura 1. 5).^{87,88}

Estos disolventes comparten ciertas propiedades con los LIs, como una alta estabilidad térmica, baja volatilidad y no inflamabilidad, pero son más fáciles y rentables de preparar. Sin embargo, a diferencia de los LIs, los DESs son mezclas en lugar de compuestos puros y, en el mejor de los casos, forman disoluciones de iones en lugar de un medio compuesto únicamente por especies iónicas.⁸⁹ Estas diferencias impiden que los DESs sean considerados sustitutos directos de los LIs y subrayan la necesidad de evaluarlos por sus propios méritos.

Cuando los componentes de los DESs provienen de fuentes naturales renovables (p. ej., metabolitos primarios, azúcares, aminoácidos, etc.), se les denomina disolventes eutécticos profundos naturales (NADESS, de sus siglas en inglés *Natural Deep Eutectic Solvents*).^{90–93}

En los últimos años, varias revisiones y capítulos de libros han destacado la química de los DESs debido a su amplia gama de aplicaciones.^{94,95} Estos incluyen metodologías sintéticas catalizadas por metales, biocatalizadores y organocatalizadores, así como procesos de separación,^{96–98} ciencia de materiales⁹⁹ y el diseño de tecnologías verdes para reducir o reutilizar emisiones de gases de efecto invernadero.¹⁰⁰ Siguiendo los principios de la Química Verde, los DESs ofrecen una alternativa atractiva a la solvólisis convencional de plásticos, actuando simultáneamente como disolventes y catalizadores.¹⁰¹

Asimismo, el interés en los DESs como medios de reacción para procesos biocatalíticos ha crecido significativamente,^{102,103} lo que destacan su potencial para mejorar las reacciones mediadas por enzimas. Entre los mecanismos identificados se incluyen la mejora en la solubilidad del sustrato, su función como cosustratos y el incremento en la estabilidad de las enzimas en diversos entornos.^{104–107}

No obstante, uno de los principales inconvenientes de los DESs es su alta viscosidad, así como las preocupaciones sobre su toxicidad ambiental.¹⁰⁸ Además, en muchos sistemas biocatalíticos se requiere la adición de agua, lo que transforma el medio a un entorno híbrido acuoso-DES, como se ha señalado previamente en la literatura.⁸⁹ Estos inconvenientes pueden restringir la versatilidad de los DESs en ciertas aplicaciones, como catálisis, captura de gas, nanotecnología y estabilización enzimática.^{90,108–111}

Por ende, los DESs destacan como una alternativa prometedora para aplicaciones sostenibles debido a su versatilidad y bajo impacto ambiental. Sin embargo, inconvenientes como su alta viscosidad y potencial toxicidad ambiental aún deben resolverse.

3.2.2. Fluidos supercríticos

Un fluido supercrítico (SCF) es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico, lo que hace que se comporte como un híbrido entre un líquido y un gas, ya que presenta coeficientes de difusión similares al estado gaseoso, y densidades próximas al estado líquido, pudiendo disolver sustancias (Figura 1. 6). Además, en las proximidades del punto crítico, pequeños cambios en la presión y la temperatura producen grandes cambios en la densidad de dicha sustancia.

Los SCFs fueron descubiertos en 1822 por el Barón Charles Cagniard de la Tour (1777–1859) durante experimentos con fluidos calentados en una bala de cañón sellada, los SCFs también pueden formarse naturalmente, como es el caso del agua supercrítica (scW), que se forma en algunos volcanes submarinos debido a la alta presión y las temperaturas extremas durante las erupciones volcánicas.¹¹². Gracias a estas características, los SCFs pueden disolverse en fases condensadas y disolver compuestos a presiones superiores a su presión de vapor, lo que representa una clara ventaja para separar y secar productos mediante una simple descompresión.^{85,86,112–114}

Los beneficios ambientales del uso de SCFs en procesos industriales incluyen un menor consumo de energía durante la operación, la posibilidad de ajustar propiedades termofísicas (p. ej., difusividad, viscosidad, densidad, etc.). Además, destacan los beneficios para la salud y la seguridad en el uso de los SCFs más relevantes: el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) y el scW, ambos no tóxicos, no inflamables, termodinámicamente estables y con bajo impacto ambiental, si bien la posibilidad de recuperación y su reutilización son criterios claves en la sostenibilidad de su utilización.¹¹⁵

Los SCFs ya se aplican en varios procesos industriales a escala comercial en las industrias farmacéutica, alimentaria y textil. Entre las aplicaciones industriales

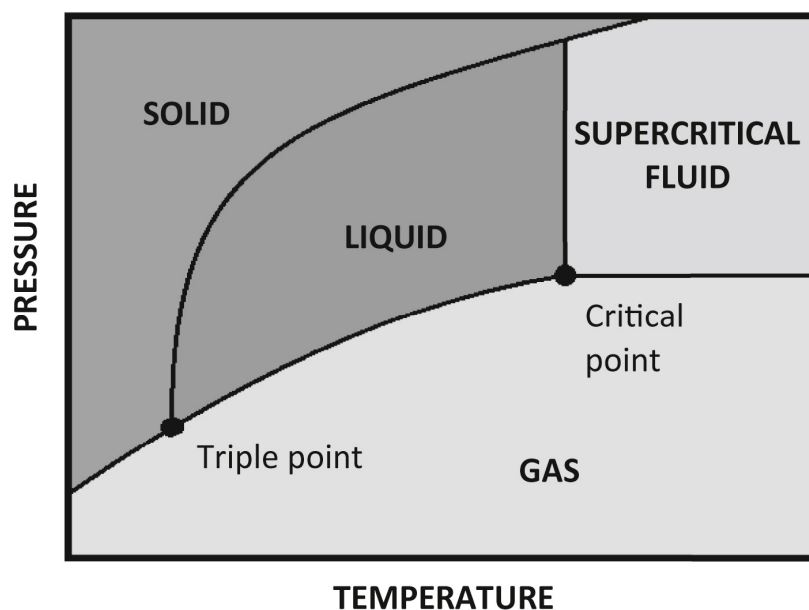


Figura 1. 6 Diagrama de fase presión-temperatura. Reproducido de la ref. 114 (Copyright 2014 Elsevier).

más conocidas destacan la descafeinización de café y té, la eliminación de grasas del cacao y la producción de extractos de lúpulo, frutas, y otros materiales naturales.^{116–118} Además, recientemente se ha demostrado su utilidad como medios de reacción de transformaciones químicas y bioquímicas,^{119,120} en la síntesis de nuevos materiales y soportes de catalizadores,¹²¹ en técnicas de separación, como cromatografía supercrítica,^{122,123} y en la formulación de productos de interés para las industrias farmacéutica y química.¹²⁴

Otras aplicaciones desarrolladas incluyen la esterilización a alta presión,^{125,126} corte a chorro a alta presión,¹²⁷ deposición de películas delgadas para microelectrónica,¹²⁸ separación de productos de valor añadido en biotecnología¹²⁹ y en el procesamiento industrial de grasas, aceites y sus derivados.¹³⁰ Además, el uso de los SCFs es una opción interesante para la producción de biocombustibles, especialmente biodiésel, obtenido mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales y/o grasas animales con metanol.¹³¹

También hay un interés creciente en el uso de SCFs en la industria de polímeros.¹³² Un ejemplo notable es la fabricación de espumas compuestas de polietileno de alta densidad (HDPE) y nanoplaquetas de grafeno (GnP) mediante un tratamiento con SCFs y espumado físico en un proceso de moldeo por inyección. Estas espumas presentaron propiedades mejoradas, como una conductividad eléctrica incrementada en hasta nueve órdenes de magnitud, un umbral de percolación reducido en un 62%, una mayor constante dieléctrica ($\epsilon' = 106,4$ frente a $\epsilon' = 6,2$ de las versiones tradicionales) y una eficacia de blindaje contra interferencias electromagnéticas un 45% superior, con una reducción de densidad de hasta el 26%. Este proceso reorganiza las GnP en una estructura microcelular única, dando lugar a nuevos materiales ligeros y conductores.¹³³

Complementariamente, los SCFs han sido estudiados como medios de reacción para el reciclaje químico de plásticos.¹³⁴ Un ejemplo destacado es la despolimerización de PET en metanol supercrítico, evaluada como alternativa para el reciclaje comercial. Este método ofrece una mayor velocidad de reacción y menor demanda energética en comparación con el metanol en fase vapor. A 573 K y bajo 14,7 MPa, el PET en metanol supercrítico produjo principalmente dimetil tereftalato (DMT, del inglés *Dimethyl Terephthalate*) y etilenglicol (EG), logrando la despolimerización sin necesidad de catalizadores. Según simulaciones, la demanda total de calor para este proceso se redujo en un 17% (2.35×10^6 kJ/kmol frente a 2.84×10^6 kJ/kmol), lo que evidencia el ahorro energético y la eficiencia del uso SCFs en la despolimerización de PET.¹³⁵

Cabe destacar la posibilidad de aplicar los SCFs y los LIs como medios de reacción alternativos no acuosos para llevar a cabo transformaciones biocatalíticas selectivas. Esta posibilidad ofrece nuevas oportunidades para desarrollar procesos químicos limpios y sostenibles de interés industrial, potenciados aún más por su combinación con sistemas de flujo continuo.^{119,136,137}

Por tanto, los SCFs representan una clase única de disolventes con aplicaciones extraordinarias, como el reciclaje de plásticos y la producción de biocombustibles.¹³⁸ No obstante, los altos costos de montaje y operación de una planta industrial¹³⁹ subrayan la necesidad de continuar con el desarrollo de esta tecnología.

3.2.3. Disolventes perfluorados

La química del flúor desempeña un papel importante en las tecnologías limpias, tanto en la sustitución de catalizadores como en tecnologías de reemplazo de disolventes. El flúor, al ser un elemento muy ligero, ofrece un excelente rendimiento en términos de actividad por gramo.¹⁴⁰ En particular, la inmiscibilidad de los compuestos que contienen grupos perfluoroalquilo con hidrocarburos y disolventes orgánicos polares ha dado lugar al desarrollo de la química bifásica fluorada.^{141,142} En este enfoque, los PFSs se emplean en sistemas bifásicos para facilitar el reciclaje de catalizadores y disolventes. A bajas temperaturas, las fases son inmiscibles, pero al calentarse se convierten en una sola fase, lo que permite que la reacción proceda a velocidades homogéneas. Posteriormente, al enfriarse, las fases se separan, permitiendo recuperar el disolvente y el catalizador del producto final.¹⁴³

Esta estrategia puede combinarse con otras herramientas sostenibles, como los LIs. Por ejemplo, se sintetizó un LI fluorado, el cual mostró un comportamiento de mezcla termomórfica con disolventes orgánicos, permitiendo su uso como sustituto de disolventes perfluorados volátiles en estrategias de catálisis bifásica fluorada para recuperar catalizadores marcados con perfluoro (ver Figura 1. 7). En concreto, un catalizador de paladio con marcaje perfluorado se inmovilizó eficientemente en la fase de LI fluorado. La reacción entre yodobenceno y acrilato de metilo resultó en un rendimiento del 83% después de 20 ciclos de realización del sistema LI y catalizador fluorado, demostrando su eficacia en aplicaciones catalíticas reutilizables.¹⁴⁴

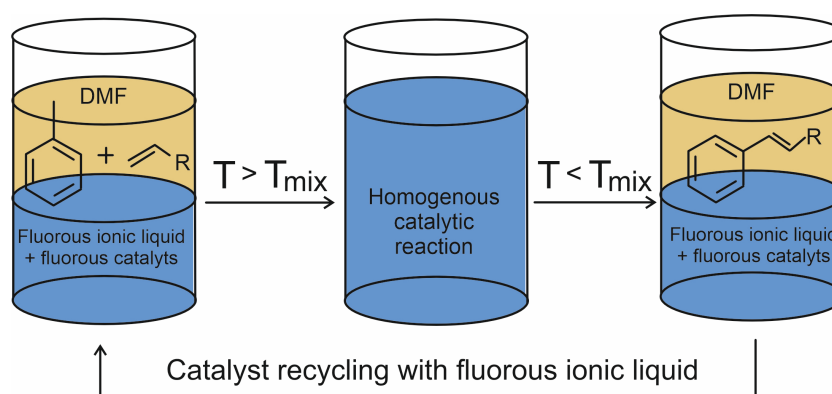


Figura 1. 7 Diagrama esquemático de un proceso bifásico fluorado utilizando un LI fluorado. (De izquierda a derecha): Inicialmente, se forma una mezcla bifásica a temperatura ambiente, con una fase inferior de LI y catalizador fluorados, y una fase superior de N,N-dimetilformamida (DMF) y reactivos. Durante el proceso, la mezcla se calienta por encima de la temperatura de mezcla ($T > T_{mix}$) para permitir la reacción y luego se enfría ($T < T_{mix}$). Finalmente, las fases fluorada y orgánica se separan para completar el proceso. Adaptado de ref. 144 (Copyright 2017 Elsevier).

Tabla 1. 3 Análisis comparativo de disolventes verdes emergentes.

Disolventes Verdes	Ventajas	Desventajas
LI	- Presión de vapor despreciable. - Alta estabilidad térmica y química - Totalmente recuperables y reutilizables.	- Producción de alto costo. - Problemas de biodegradabilidad.
DES	- Baja toxicidad. - Preparación rentable.	- Alta viscosidad. - Solubilidad limitada para algunos compuestos.
SCF	- Poder de solvatación adecuado. - Fácil separación de los productos. - Químicamente inertes	- Se requiere equipo de alta presión - Altos costos energéticos. - Toxicidad.
PFS	- Reutilizables y puntos de ebullición bajos para una recuperación fácil.	- Necesidad de combinarlos con disolventes orgánicos volátiles.

De esto modo, la combinación de los LIs con los PFSs remedia algunas de las principales limitaciones de estas tecnologías (toxicidad y volatilidad),^{145,146} ofreciendo oportunidades para desarrollar superar sus limitaciones y aportar soluciones sostenibles que pueden transformar los procesos químicos hacia un futuro más ecológico.

En resumen, los disolventes desempeñan un rol fundamental en los procesos y reacciones químicas, y pueden ser tan revolucionarios como los catalizadores. Un disolvente adecuado puede determinar el éxito de un proceso químico, superando su función de mero espacio de reacción. En la Tabla 1. 3 se detalla las ventajas y desventajas del uso de los disolventes verdes descritos en esta sección.

4. Síntesis de polímeros mediada por líquidos iónicos

Esta sección explora la aplicación de LIs como medios de reacción y/o catalizadores en la síntesis de polímeros, sin incorporar estos LIs en el producto polimérico final. Esta estrategia proporciona una alternativa más ecológica a los disolventes orgánicos moleculares, como los hidrocarburos. Como ya ha sido discutido en la sección anterior, los LIs representan una clase de disolventes de gran interés para la disolución, regeneración y modificación química de polímeros naturales y sintéticos. Basados en sus características sobresalientes, los LIs se sintetizan y utilizan ampliamente en la industria química para la fabricación de materiales funcionales.¹⁴⁷

Diferentes estudios demuestran cómo los LIs pueden regular el proceso de polimerización a través de interacciones con monómeros, intermediarios o catalizadores.¹⁴⁸ Por ejemplo, se han utilizado LIs para la obtención de polímeros como el metacrilato de metilo (MMA), que se logró en mayores rendimientos y peso molecular cuando se utilizó hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][PF₆]) como disolvente.¹⁴⁹ La reducción en la tasa de terminación (etapa final de un proceso de polimerización) se atribuyó principalmente a las limitaciones de difusión causadas por la alta viscosidad del medio de LI. Cabe

mentar que las propiedades físicas del polímero obtenido en el LI fueron comparables a las obtenidas en síntesis en disolvente benceno.

Por tanto, los LIs no solo sirven para controlar la polimerización, sino que también mejoran la sostenibilidad ambiental de los protocolos de síntesis de polímeros al funcionar como disolventes de baja presión de vapor y completamente reciclables. Los LIs ofrecen otras ventajas como viscosidades ajustables y polaridad elevada, lo que permite estudiar mecanismos de polimerización de forma única. Por ejemplo, en la polimerización por radicales, los LIs han demostrado influir en las constantes de propagación y terminación debido a su carácter viscoso y sus moderadas interacciones iónicas. Esto proporciona oportunidades para comprender mejor la cinética de las reacciones poliméricas.^{150,151}

Sin embargo, la polimerización iónica en LIs tiene limitaciones debido a que los cationes y aniones de los LIs interactúan con las especies en crecimiento, modificando la reactividad de los radicales en la propagación.¹⁵² Es por ello que se requieren más estudios cinéticos para explicar el efecto de estos disolventes sobre la reactividad de los radicales durante la propagación, lo que podría ayudar a comprender mejor la reactividad de los radicales en general.

Un nuevo campo de estudio en desarrollo son los LIs quirales para la síntesis estereoespecífica. Con el desarrollo de métodos relativamente simples para la síntesis de LIs quirales, se ha reconocido que estos LIs podrían aplicarse como inductores de quiralidad en síntesis asimétricas, sustituyendo a los disolventes orgánicos moleculares.¹⁵³

Con ello, los LIs consolidan su papel como una herramienta clave para la química moderna, contribuyendo tanto a la sostenibilidad como a la innovación en materiales de alto rendimiento.

5. Polímeros funcionales basados en líquidos iónicos

Los polímeros funcionales destacan por sus propiedades únicas, incluyendo reactividad química, fotosensibilidad, conductividad eléctrica, actividad catalítica, biocompatibilidad y efectos farmacológicos.¹⁵⁴ A medida que aumenta la demanda de materiales avanzados y sostenibles, los LIs emergen como una herramienta clave para abordar desafíos globales. Los LIs pueden actuar como medios de polimerización y disolventes eficaces para polímeros, facilitando tanto transformaciones químicas como el procesamiento de materiales. Asimismo, es posible incorporarlos en polímeros mediante monómeros derivados, reacciones de post-polimerización o la formación de compuestos polímero-LI.^{155,156}

Un enfoque interesante es la incorporación de LIs en cadenas poliméricas para crear LIs soportados (SILPs, por sus siglas en inglés *Supported Ionic Liquid Phases*), que combinan las ventajas de los LIs con las propiedades de los soportes sólidos. Los SILPs pueden prepararse mediante impregnación simple (revestimiento) del LI en soportes porosos y no porosos, o mediante unión covalente (SILLPs, por sus

siglas en inglés *Supported Ionic Liquid-Like Phases*). En este campo, el grupo de investigación de Santiago Luis y Eduardo García-Verdugo en la Universidad Jaume I (España) ha desempeñado un papel clave en el desarrollo y aplicación de SILPs para catálisis sostenible, explorando su uso en química en flujo, biocatálisis y síntesis más ecológicas.^{157–162}

Otra estrategia implica la síntesis de polímeros mediante la polimerización de LIs como monómeros, generando polí(líquidos iónicos) (PILs, por sus siglas en inglés *Poly(Ionic Liquids)*).^{62,163} Los PILs combinan las propiedades únicas tanto de los LIs como de los polímeros, proporcionando características físico-químicas modulables junto con una mayor estabilidad mecánica y control dimensional. Además, estos sistemas pueden exhibir ensamblaje jerárquico, formando morfologías organizadas, como micelas y vesículas.^{164,165}

5.1. Aplicaciones en procesos de separación de polímeros funcionales

El aumento en los niveles de CO₂, las aguas residuales aceitosas, y la contaminación hídrica han motivado avances en el desarrollo de membranas de separación, con especial énfasis en las variantes poliméricas. En este contexto, los polímeros funcionales destacan como herramientas prometedoras, donde las propiedades únicas de los LIs ofrecen soluciones innovadoras a problemas ambientales y tecnológicos. Estas membranas se caracterizan por su alta eficiencia, flujo y selectividad, así como por su notable resistencia a incrustaciones y estabilidad química.^{166,167}

Las membranas poliméricas son ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones de separación. Por ejemplo, Zhang *et al.*¹⁶⁸ desarrollaron membranas microporosas de poliéter sulfona (PES) integradas con geles de PIL, que actúan como compuertas reguladoras del flujo de agua. Estas membranas "inteligentes" funcionan mediante un proceso de intercambio iónico *in situ*, en el cual los contraiones presentes en el medio, con diferentes características hidrofílicas o hidrofóbicas, modifican la permeabilidad hidrodinámica de la membrana.

De este modo, las compuertas de gel PIL dentro de los poros pueden cambiar espontáneamente de un estado "cerrado" (cuando están presentes contraiones hidrofílicos, como Cl⁻) a un estado "abierto" (en presencia de contraiones hidrofóbicos, como NTf₂⁻). El comportamiento de apertura y cierre sensible a los aniones en estas membranas fue rápido, reversible y reproducible. La capacidad de respuesta a los aniones resalta el potencial de estas membranas en aplicaciones de purificación química y biomédica que requieren un reconocimiento iónico preciso (Figura 1. 8).

Alternativamente, se desarrollaron membranas monolíticas porosas basadas en SILLPs para la separación de aceite/agua y la integración de procesos catalíticos en sistemas bifásicos. La membrana más prometedora, M-2-SILLP-NTf₂-b, se obtuvo por polimerización de clorometil estireno (CIVB) y divinilbenceno (DVB), seguida de una funcionalización con butil-imidazolio (NTf₂). En un sistema de flujo

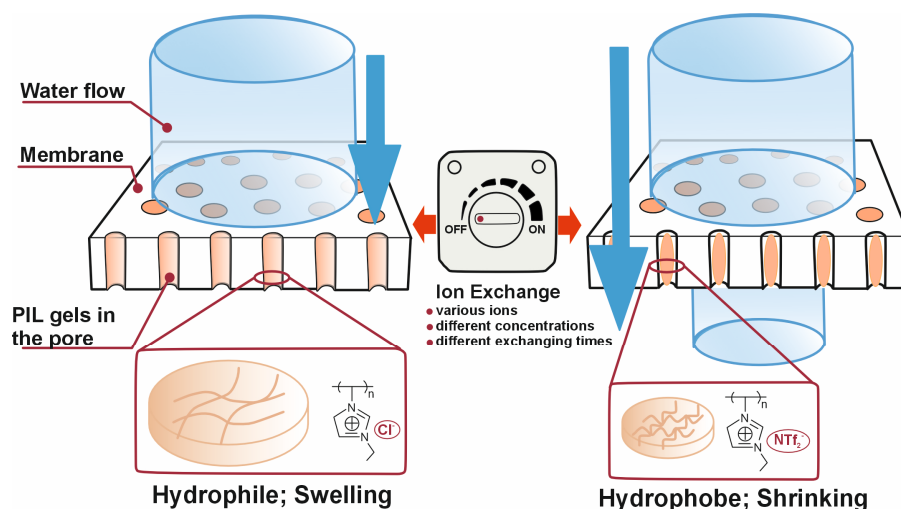


Figura 1. 8 Representación esquemática de membranas de PES sensibles a sales, integradas con geles de PIL sensibles a aniones, preparadas con geles de PILs. Adaptado de la ref. 168 (Copyright 2017 American Chemical Society).

continuo, esta membrana permitió la condensación aldólica bifásica de furfural y acetona, catalizada por NaOH en agua/2-metiltetrahidrofurano, logrando un rendimiento del 80% de producto puro, sin contaminación acuosa en el permeado. La reacción/separación se mantuvo estable por 20 horas, aunque con una ligera reducción en el flujo de permeado con el tiempo. Por tanto, este sistema permitió la integración continua de procesos catalíticos y de separación en un sistema de reacción bifásico acuoso-orgánico.¹⁶⁹

Los materiales funcionales basados en LIs también ha sido aplicados con éxito como adsorbentes en procesos de extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés *Solid Phase Extraction*),^{170,171} técnica de preparación de muestras altamente versátil para la extracción y preconcentración de analitos de interés, basada en la adsorción sobre una superficie sólida.¹⁷² Esta técnica está limitada por la baja estabilidad química y física a pH extremos de los sorbentes de extracción, así como su restringida reutilización. Estos problemas pueden solucionarse con la utilización de LIs.

En este contexto, Chen *et al.*¹⁷³ inmovilizaron el LI cloruro de 1-metil-3-metilimidazolio ([Mmim][Cl]) sobre una superficie de policloruro de vinilo (PVC), generando un material eficaz en la separación y preconcentración de Cr^{6+} de muestras de agua, que mantenía la estabilidad tras 300 ciclos de extracción sin diferencias significativas. Además, estudios adicionales indicaron que la presencia de otros cationes (p. ej., Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+}) y aniones (p. ej., Cl^- , I^- , SO_4^{2-}) no interfirió con la extracción de Cr^{6+} .

En conclusión, los polímeros funcionales enriquecidos con LIs han demostrado ser herramientas excepcionales para abordar procesos de separación complejos.

5.2. Polímeros con aplicaciones en almacenamiento y generación de energía

El desarrollo de fuentes de energía sostenibles es crucial ante la inminente escasez de recursos fósiles.¹⁷⁴ En este contexto, los supercondensadores y baterías representan alternativas clave, aunque su rendimiento sigue estando limitado por los mecanismos de almacenamiento de carga.¹⁷⁵ Para superar estos desafíos, es esencial desarrollar materiales avanzados con propiedades optimizadas.^{176,177}

Los LIs combinados con polímeros, ofrecen ventajas significativas como electrolitos térmicamente estables, mejorando el transporte iónico y la flexibilidad de las matrices poliméricas.¹⁷⁸ Además, su versatilidad estructural permite optimizar la viscosidad y la conductividad iónica, facilitando su integración en dispositivos electroquímicos.

En los supercondensadores de alto voltaje, los LIs representan una estrategia prometedora para mejorar la densidad de energía. De este modo, los condensadores de iones de litio (LICs, por sus siglas en inglés *Lithium-Ion Capacitors*) combinan un electrodo tipo batería con un electrodo capacitivo, ofreciendo beneficios de ambos sistemas. Sin embargo, su seguridad se ve comprometida por el uso de electrolitos volátiles e inflamables. Una solución viable es el empleo de electrolitos en estado sólido, como los ionogeles (matrices poliméricas impregnadas con LIs).^{179,180}

Por ejemplo, Zhang *et al.*¹⁸¹ diseñaron un LIC en estado sólido con un ionogel basado en PVDF-HFP/[Li][NTf₂]/[Emim][BF₄] (fluoruro de polivinilideno-hexafluoropropileno/bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio/1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato), alcanzando una ventana operativa de 4 V y una densidad de energía de 101 W·h·kg⁻¹, con 83% de estabilidad tras 8000 ciclos. Este diseño mejoró la difusión iónica en comparación con los electrolitos orgánicos tradicionales, consolidando el papel de los LIs como materiales clave para el almacenamiento de energía.

Asimismo, los electrolitos poliméricos basados en LIs son candidatos prometedores para baterías en estado sólido, ya que permiten el transporte eficiente de iones de litio, incluso a bajas temperaturas.¹⁸² Estos ionogeles híbridos pueden alcanzar conductividades de 10⁻⁴ a 10⁻³ S·cm⁻¹, superando a los electrolitos poliméricos convencionales (10⁻⁶ a 10⁻⁴ S·cm⁻¹).

La selección del electrolito depende de un equilibrio entre seguridad, rendimiento y viabilidad comercial. Aunque los electrolitos líquidos predominan en baterías comerciales por su bajo costo, los electrolitos sólidos y poliméricos están ganando popularidad al mejorar la seguridad. Sin embargo, su escalabilidad y procesabilidad requieren estrategias de síntesis más sostenibles.¹⁸³

Alternativamente, otra forma de abordar la crisis energética moderna es la producción de energía a través de recursos renovables. Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFCs, por sus siglas en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) destacan como una solución

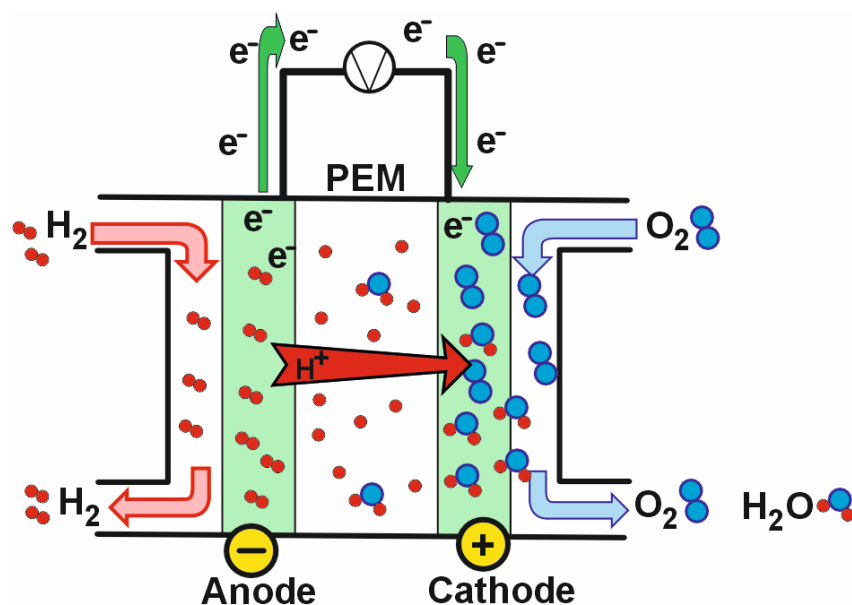


Figura 1. 9 Representación esquemática de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Adaptado de la ref. 186 (Copyright 2022 De Gruyter).

electroquímica eficiente para convertir energía química en electricidad. Su funcionamiento depende de membranas de electrolitos poliméricos (PEMs, por sus siglas en inglés *Polymer Electrolyte Membrane*), encargadas de transportar iones de hidrógeno desde el ánodo hasta el cátodo (ver Figura 1. 9).^{184–186}

Las PEMs basadas en LIs permiten operar en un rango de temperatura más amplio, superando las limitaciones de los polímeros sulfonados perfluorados (PSPs), que dependen de la humedad y la temperatura. El uso de LIs en PEMFCs ha mostrado avances notables en densidad de potencia y estabilidad. En este contexto, Zhang *et al.*¹⁸⁷ estudiaron la modificación de electrocatalizadores de platino-carbono mediante LIs para cátodos de PEMFCs, observando mejoras en rendimiento y estabilidad. Asimismo, se ha destacado el papel de los LIs en la mejora del rendimiento de membranas PEM basadas en biopolímeros para celdas de combustible,¹⁸⁸ lo que representa un avance en la sostenibilidad de estas tecnologías.

En conclusión, los LIs no solo mejoran las propiedades conductoras y mecánicas de los polímeros funcionales, sino que también abren nuevas posibilidades para dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento.

5.3. Polímeros con propiedades ignífugas

Las propiedades de inflamabilidad de los polímeros son cruciales para garantizar la seguridad tanto de los seres humanos como del medio ambiente. Algunos polímeros se encienden y arden con rapidez cuando se exponen al calor, liberando gases tóxicos, humo y calor. Las características de inflamabilidad dependen de múltiples factores, como la estructura química, el peso molecular, la composición y la presencia de rellenos o aditivos. Este comportamiento se mide

comúnmente mediante pruebas estándar, como el Índice de Oxígeno Limitante (LOI, por sus siglas en inglés *Limiting Oxygen Index*)^{189,190} y la prueba de combustión vertical (que mide la capacidad de autoextinción y propagación de la llama cuando los materiales se exponen a fuego en posición vertical).¹⁹¹

La inflamabilidad de los polímeros puede reducirse mediante varios métodos, como la adición de retardantes de llama, la modificación de la composición del polímero o el ajuste de las condiciones de procesamiento. Los retardantes de llama actúan principalmente reduciendo la liberación de gases inflamables durante la combustión o formando una capa protectora de carbón en la superficie del material, lo que limita la propagación de las llamas.⁶⁸

En este contexto, la incorporación de LIs como retardantes de llama ha emergido como una solución innovadora, ofreciendo una alternativa eficiente y menos tóxica en comparación con los aditivos tradicionales en la reducción de la inflamabilidad de polímeros sintéticos. Un área clave para la investigación ha sido la mejora de la resistencia al fuego de los PUs.

Por ejemplo, se desarrolló una espuma de poliuretano (PUF, por sus siglas en inglés *Polyurethane Foam*) con resistencia al fuego mejorada mediante la incorporación de un LI a temperatura ambiente, tiocianato de tetrabutilfosfonio ($[P_{4444}][SCN]$), que contiene elementos retardantes de llama como fósforo y azufre. Esta nueva PUF, que contenía solo un 3,4% en peso del LI, superó exitosamente la prueba estándar de combustión vertical y mostró un valor de LOI de 23,7%, sin comprometer la estabilidad térmica ni el rendimiento mecánico de este material. Además, en la prueba de calorimetría en cono, la tasa máxima de liberación de calor de la PUF/ $[P_{4444}][SCN]$ se redujo en un 40,5% en comparación con la PUF pura, destacando el potencial de los LIs con fósforo y azufre como retardantes de llama efectivos para espumas poliméricas seguras contra incendios.^{192,193}

En este contexto, las espumas rígidas de poliuretano (RPUFs, por sus siglas en inglés *Rigid Polyurethane Foams*), ampliamente utilizadas para aislamiento térmico y acústico, han sido igualmente objeto de estudios de resistencia al fuego.

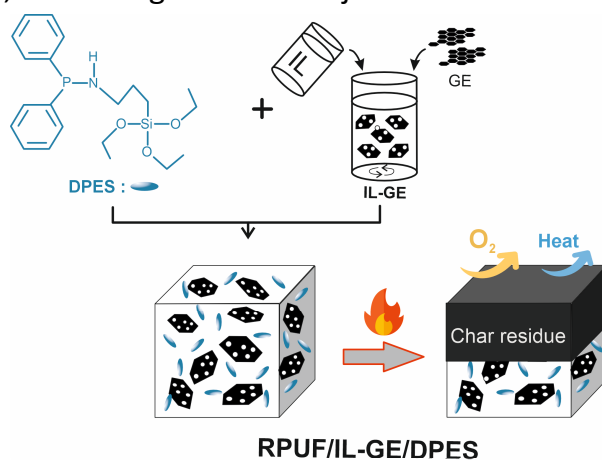


Figura 1. 10 Representación esquemática de la síntesis y el mecanismo de combustión de RPUFs retardantes de llama compuestas con IL-GE/DPES. Adaptado de la ref. 194 (Copyright 2020 Multidisciplinary Digital Publishing Institute).

Por ejemplo, Chen *et al.*¹⁹⁴ propusieron un retardante de llama sinérgico que combina 3-(N-difenil fosfato) amino propil trietoxisilano (DPES) y grafito expandible (GE) modificado con fosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][PO₄]) (LI-GE).

Las RPUFs tratadas con la combinación LI-GE/DPES (1:1, p/p) presentaron una excelente resistencia al fuego. Esta mejora se atribuyó a los enlaces de hidrogeno entre LI-GE y DPES dando lugar a un revestimiento sinérgico retardante de llama en la superficie de las RPUFs, que limitó eficazmente la transferencia de gases y calor hacia la matriz de PU, como se ilustra en la Figura 1. 10.

El poliuretano termoplástico (TPU, del inglés *Thermoplastic polyurethane*) también ha sido estudiado para reducir su inflamabilidad. En estos estudios, se utilizó el LI hexafluorofosfato de 1-aminoetil-3-metilimidazolio ([AEmim][PF₆]) como aditivo en la síntesis de TPU. El polímero resultante mostró propiedades térmicas mejoradas en comparación con el TPU puro, con una reducción del 32,9% en la tasa máxima de liberación de calor y una disminución en la liberación total de calor. Estos resultados destacan el potencial de los retardantes de llama ecológicos en la mejora de la seguridad de los materiales poliméricos.¹⁹⁵

Chen *et al.*¹⁹⁶ investigaron los efectos sinérgicos del LI hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim][PF₆]) combinado con hipofosfito de aluminio (AHP) como retardantes de llama y sus propiedades de supresión de humo. Los resultados más destacados se obtuvieron con una proporción de 0,0625% en peso de [Emim][PF₆] y un 19,9% en peso de AHP, logrando un incremento del 35,7% en el valor de LOI.

Asimismo, un tamiz molecular (MMS, de sus siglas en inglés *Modified Molecular Sieve*) modificado con 1-((etoxycarbonil)metil)-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([ECmim][PF₆]) incorporado a un TPU, demostró un mejor rendimiento como retardante de llama, que se atribuyó a la formación de una capa de carbón. De este modo, se redujo la tasa máxima de liberación de calor y en la liberación total de calor (48,4% y 32,5% más bajas, respectivamente) en comparación con el TPU puro.¹⁹⁷

Los compuestos poliméricos que combinan dos o más materiales distintos, también han sido estudiados por sus propiedades ignífugas. Un ejemplo destacado es la combinación de PVC con carbón activado/fosfomolibdato y 1-butil-3-metilimidazolio (AC/PIL) para mejorar tanto la resistencia al fuego como las propiedades mecánicas del material. La incorporación de AC/PIL indujo la reticulación del PVC, lo que promovió la formación de un residuo de carbón denso durante la degradación térmica. Este residuo ayudó a prevenir la generación de humo y a reducir la transferencia de calor, protegiendo así la matriz polimérica. En comparación con el PVC puro, el nuevo PVC-AC/PIL mostró una disminución en la tasa máxima de liberación de calor (45,7% menor) y en la tasa máxima de producción de humo (75,2% menor).¹⁹⁸

Algunos estudios se han enfocado en la funcionalización de materiales textiles con LIs para mejorar su resistencia al fuego y su repelencia al agua. En este

contexto, Latifi *et al.*¹⁹⁹ desarrollaron pastas basadas en polímeros (como poliacrilato, PU y látex) mezclados con diferentes LIs, específicamente hexafluorofosfato de N-hexilpiridinio ([HPy][PF₆]) o hexafluorofosfato de amonio tributilo N-hexil ([N₆₄₄₄][PF₆]). Las telas tratadas con un 2% de estas pastas resistieron la ignición durante 20 segundos de exposición directa a la llama, manteniendo altos porcentajes de residuo 92–98%) según la prueba de llama vertical de la norma ISO 6940:2004. Sin embargo, las pruebas de resistencia al lavado realizadas según la norma ISO 105-C06:2010 indicaron una disminución en las propiedades retardantes de llama tras 12 ciclos de lavado, debido a la eliminación de [PF₆] de la superficie del tejido. A pesar de estas limitaciones, el tratamiento propuesto demostró mejoras significativas en la resistencia al fuego y en las propiedades repelentes al agua.

En resumen, la integración de LIs con polímeros ha demostrado ser una estrategia efectiva para reducir la inflamabilidad y aumentar la seguridad de los materiales.

5.4. Aplicaciones biomédicas de polímeros funcionales

En el ámbito biomédico, los LIs y los PILs han demostrado un gran potencial, con aplicaciones en liberación de fármacos, ingeniería de tejidos, biosensores y agentes antimicrobianos.^{200,201}

Los geles basados en LIs destacan por su actividad antimicrobiana, atribuida a interacciones electrostáticas con membranas celulares bacterianas, causando su desestabilización y la muerte celular. Su integración en apósitos permite efectos antibacterianos prolongados sin liberación de compuestos al organismo.²⁰² Por ejemplo, hidrogeles de PIL basados en bromuro de 1-vinil-3-butilimidazolio ([VBim][Br]) mantuvieron su actividad antibacteriana tras cinco ciclos de esterilización a 120 °C.²⁰³

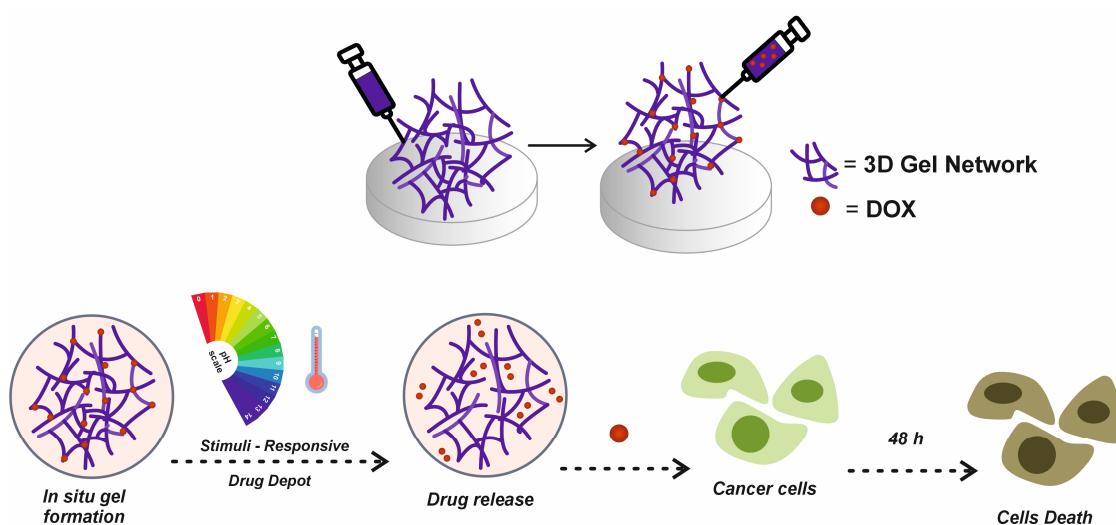


Figura 1. 11 Esquema de liberación de fármacos controlado y sensible utilizando un hidrogel funcionalizado con un LI basado en PVA, diseñado para la liberación dirigida de doxorrubicina (DOX) en células tumorales. Adaptado de la ref. 206 (Copyright 2020 American Chemical Society).

En el campo de la oncología, los geles basados en LIs han mostrado capacidad para mejorar la penetración de fármacos y optimizar la liberación controlada, minimizando los efectos secundarios.^{204,205} Un ejemplo representativo es el hidrogel basado en alcohol polivinílico (PVA) que incorpora un LI basado en morfolinio con funcionalidad éster, bromuro de 1-hexadecil-3-etilmorfolinio ($[\text{C}_{16}\text{C}_2\text{Mor}][\text{Br}]$). Mediante este hidrogel sensible a estímulos (temperatura y pH intracelular) se logró la liberación controlada de doxorrubicina (DOX) en células cancerosas. Se observó una liberación del 82,3% de DOX a 37 °C y pH 5,0 en 50 horas, frente al 53% a pH 7,4 (Figura 1. 11).²⁰⁶

Las aplicaciones biomédicas de los LIs están revolucionando representan un paso adelante hacia terapias más eficaces y personalizadas, pero su adopción masiva dependerá del equilibrio entre biocompatibilidad, sostenibilidad y costos. En conclusión, la sinergia entre polímeros funcionales y tecnología de LIs impulsa soluciones innovadoras en energía y biomedicina, allanando el camino hacia materiales más eficientes y personalizados.

6. Despolimerización de polímeros mediada por líquidos iónicos

Los plásticos son materiales esenciales en nuestra vida diaria debido a sus propiedades, como ligereza, durabilidad y resistencia a la degradación. Sin embargo, estas mismas propiedades dificultan su gestión como residuos al final de su vida útil.^{25,207} Entre las estrategias de reciclaje disponibles, destaca el reciclaje químico dentro del marco de la economía circular. Este enfoque permite la recuperación de las especies monoméricas a partir de materiales desechados tras la ruptura de sus estructuras moleculares mediante ataques nucleofílicos sobre los enlaces $\text{C}=\text{O}$, lo que facilita la ruptura de los enlaces $\text{C}-\text{O}$ o $\text{C}-\text{N}$.^{208–212} Los métodos comunes de reciclaje químico incluyen la alcoholisis (glicólisis y metanolisis), la hidrólisis y la aminólisis (Figura 1. 12).²¹³

La reacción de despolimerización de plásticos se puede llevar a cabo mediante el empleo de diferentes catalizadores (p. ej., catalizadores homogéneos,

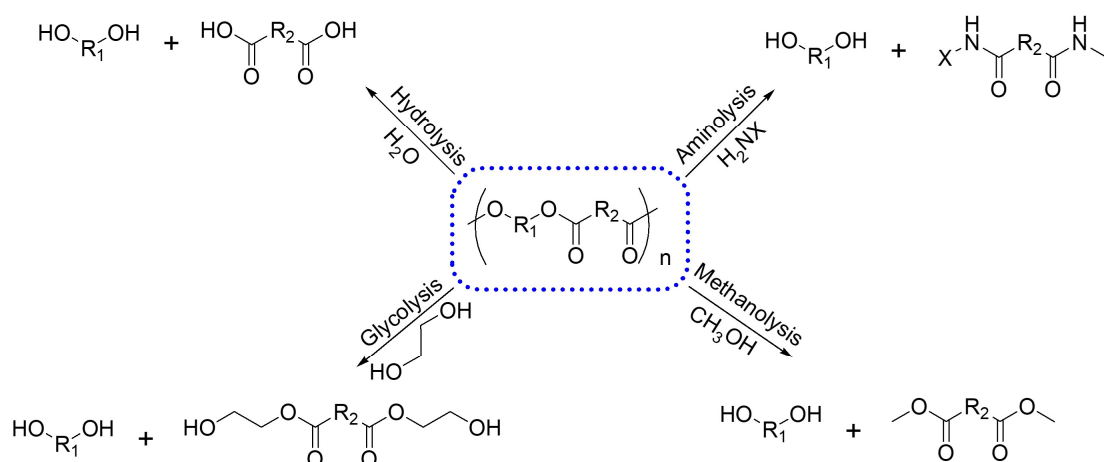


Figura 1. 12 Esquema general de la solvólisis de polímeros. Adaptado de la ref. 213 (Copyright 2023 European Chemical Societies Publishing).

heterogéneos y biocatalizadores).^{214,215} Los procesos de reciclaje químico suelen requerir condiciones severas, lo que plantea problemas importantes, entre los cuales se encuentran la separación eficiente de los agentes de ruptura de los subproductos, la optimización del contacto entre el polímero y el agente sólido, y la recuperación de los catalizadores disueltos. Estas limitaciones dificultan enormemente la implementación industrial de estas tecnologías.²¹⁶

En este contexto, los LIs pueden facilitar la disolución y modificación química de reactivos y productos, estabilizar especies iónicas y radicalarias, reforzando así su eficacia en la regulación de procesos catalíticos.⁴³ Todo ello los convierte en sistemas idóneos para afrontar los desafíos técnicos y ambientales asociados con los sistemas poliméricos y biomateriales.

Además, el desarrollo de procesos biocatalíticos proporciona ventajas notables debido a las propiedades únicas de las enzimas, como biodegradabilidad y especificidad, en contraste con los catalizadores metálicos tradicionales. Las enzimas pueden actuar como catalizadores aislados (libres o inmovilizados) o como parte de células completas que sobreexpresan enzimas específicas. Asimismo, los biocatalizadores pueden operar tanto en medios acuosos como en sistemas no convencionales. Entre estos sistemas se incluyen procesos sin disolventes (donde el sustrato actúa como medio), disoluciones "microacuosas" (con contenido mínimo de agua), fluidos supercríticos y disolventes neotéricos, como los LIs y los DES, que integran la biocatálisis con sistemas no acuosos.^{217,218}

A pesar de las múltiples ventajas que aportan las enzimas, estas enfrentan limitaciones importantes al hidrolizar enlaces presentes en el esqueleto de ciertos plásticos. Factores como el alto peso molecular, la cristalinidad, la hidrofobicidad y la movilidad restringida de las cadenas obstaculizan la despolimerización enzimática. Estas restricciones suelen resultar en procesos de biodegradación ineficientes y lentos, especialmente en el caso de las poliolefinas.²¹⁹

En la siguiente sección de este capítulo, se examinará el potencial de los LIs para facilitar el procesamiento de una amplia gama de polímeros, incluyendo biopolímeros como la celulosa y la lignina, así como plásticos sintéticos como el PET y el PU.

La Tabla 1. 4 resume las estrategias de despolimerización analizadas, clasificándolas según el tipo de polímero y destacando las propiedades y las aplicaciones más relevantes de cada estrategia.

Tabla 1. 4 Aplicación de los LIs como medios de reacción en la degradación de materiales poliméricos.

	Polímero	LIs y Otros reactivos	Condiciones experimentales	Propiedades relevantes	Aplicación propuesta	Ref.
1	Celulosa	[Bmim][Cl]	115 °C, 1 h	Paso de pretratamiento basado en LI. Solución de celulosa amorfa con reducción carácter recalcitrante.	Valorización de celulosa para bioetanol	69
2	Celulosa	[N _{3m}][NTf ₂], HCl, LiCl	100 °C, 15 min, MW	Recuperación del producto mediante tratamiento con acetona-isopropanol.	Valorización de biomasa	223

Tabla 1. 4 Continuación.

	Polímero	Lis y Otros reactivos	Condiciones experimentales	Propiedades relevantes	Aplicación propuesta	Ref.
3	Celulosa	[HDBN][AcO]	80 °C, 90 min	Moldeado en fibras textiles. Tecnología efectiva para materiales de desecho.	Producción de fibras textiles artificiales	227
4	Lignina	[Hmim][CF ₃ SO ₃], [Mmim][MeSO ₄], [Bmim][MeSO ₄]	60 °C, 1 h	Reducción de carácter recalcitrante de lignina mediante pretratamiento con LI.	Valorización de biomasa	232
5	Lignina	[Bmim][AcO]	110 °C, 30 min	Paso de pretratamiento basado en LI. Reducción de carácter recalcitrante, adecuada para hidrólisis enzimática.	Valorización del bagazo de caña de azúcar	234
6	Lignocelulosa	[MEA][AcO]	150 °C, 2 h	Reducción de carácter recalcitrante de lignocelulosa, adecuada para hidrólisis enzimática.	Valorización para bioetanol	235
7	Quitosano/ Quitina	[Bmim][Cl]	110 °C, 5 h	Disolvente adecuado. Disrupción de dominios cristalinos de ambos polímeros.	Captura y liberación de CO ₂	242
8	Quitina de 'biorresiduos'	[NH ₃ (CH ₂) ₂ OH][AcO], [NH ₃ OH][AcO]	90 °C, 2 h	Extracción eficiente de quitina con más del 80% de recuperación.	Eliminación de proteínas y desmineralización de desechos	243
9	Quitina de 'biorresiduos'	[NH ₄][HCO ₂]	150 °C, 4 h	LI para la extracción de quitina de "residuos biológicos".	Aislamiento y desmineralización de quitina.	244
10	PA	[Pip ₃₁][NTf ₂], DMAP	300 °C, 6 h	LI como catalizador. Rendimiento de caprolactama del 86%.	Despolimerización de PA para recuperar caprolactama	245
11	PA	[Emim][BF ₄], DMAP	300 °C, 1 h, MW	LI como catalizador. Rendimiento de caprolactama del 55%. Recuperación mediante extracción líquido-líquido.	Despolimerización de PA para recuperar caprolactama	248
12	PLA	[Bmim][AcO], [HSO ₃ ⁻ pmim][HSO ₄], CH ₃ OH	115 °C, 3 h	LI como catalizador. Conversión de PLA hasta el 100%. Rendimiento de ML del 92%.	Metanolisis de PLA para obtener ML monomérico	250
13	PLA	[Bmim][AcO], H ₂ O	130 °C, 2 h	Catalizador reciclable hasta 7 veces. Conversión de PLA del 93.9%. Rendimiento de lactato de calcio del 76,1%.	Hidrólisis de PLA para lactato de calcio	251
14	PLA	[Bmim][FeCl ₄], CH ₃ OH	120 °C, 3 h	Catalizador reciclable hasta 6 veces. Conversión de PLA del 99.3%. Rendimiento de ML del 94,6%.	Metanolisis de PLA para obtener ML monomérico	252
15	PLA	2[Bmim][AcO]- Zn(AcO) ₂ , CH ₃ OH	110 °C, 2 h	Catalizador reciclable hasta 5 veces. Conversión de PLA del 97%. Rendimiento de ML del 92%.	Metanolisis de PLA para obtener ML monomérico	253
16	PLA	[HDBU][AcO], CH ₃ OH	100 °C, 5 h	LI como catalizador, reciclado 5 veces. Conversión de PLA del 100%. Rendimiento de ML del 91%.	Metanolisis de PLA para obtener ML monomérico.	254
17	PC	[Bmim][AcO], CH ₃ OH	90 °C, 2,5 h	Catalizador reciclable hasta 6 veces. Conversión de PC del 100%. Rendimiento de BPA del 95%.	Metanolisis de PC para obtener BPA monomérico	255
18	PC	[Bmim][AcO], CH ₃ OH	120 °C, 1 h	LI como catalizador, reciclado 6 veces. Conversión de PC del 100%. Rendimiento de BPA del 95%.	Metanolisis de PC para obtener BPA monomérico.	256

Tabla 1. 4 Continuación.

	Polímero	Lis y Otros reactivos	Condiciones experimentales	Propiedades relevantes	Aplicación propuesta	Ref.
19	PC	[HDBU][Suc], CH ₃ OH	70 °C, 2 h	LI como catalizador, reciclado 6 veces. Rendimiento de BPA del 96%.	Metanólisis de PC para obtener BPA monomérico.	257
20	PET	[Bmim][Br], EG	180 °C, 8 h	Catalizador reciclable hasta 8 veces. Conversión de PET del 100%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	259
21	PET	[C ₆ TMG][Cl]/2ZnCl ₂ , EG	195 °C, 70 min	Catalizador reciclable hasta 6 veces. Conversión de PET del 100%. Rendimiento de BHET del 92,7%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	260
22	PET	[BVim][NTf ₂]-Zn ²⁺ , EG	195 °C, 2 h	Catalizador reciclable hasta 5 veces. Conversión de PET del 95,4%. Rendimiento de BHET del 77,8%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	261
23	PET	[Ch][Gly], EG	150 °C, 6 h	LI como catalizador. Tecnología efectiva para materiales de desecho. Conversión de PET del 85%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	262
24	PET	[Hmim][ZnCl ₂], [Hmim][CoCl ₂], EG	190 °C, 2 h	LI como catalizador. Conversión de PET del 100%. Rendimiento de BHET del 87,1%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	263
25	PET	rGO/[TESPmim][CoCl ₄], EG	190 °C, 3 h	LI como catalizador. Conversión de PET del 100%. Rendimiento de BHET del 95,2%.	Glicólisis de PET para obtener BHET	264
26	PET	[Bmim][Cl], [HSO ₃ -pmim][HSO ₄], H ₂ O	170 °C, 4,5 h	LI como catalizador. Conversión de PET del 100%. Rendimiento de TPA del 95,2%.	Hidrólisis de PET para obtener TPA	265
27	PET	[Omim][Br], NaOH	85 °C, 2,2 h, MW	LI como catalizador. Rendimiento de TPA del 97,5%.	Hidrólisis de PET para obtener TPA	266
28	PET	[VELm][AcO]-Zn ²⁺ , CH ₃ OH	170 °C, 70 min	LI-Zn ²⁺ como catalizador, reciclable hasta 6 veces. Conversión de PET del 100%. Rendimiento de DMT del 89,1%.	Metanólisis de PET para obtener DMT	267
29	PET	[Ch][Cl]/ZnCl ₂ , DEA	30 min	LI como catalizador. Rendimiento de THETA del 82%. Rendimiento de TPA del 83%.	Aminólisis de PET para obtener THETA, BHETA y TPA	268
30	PU	[Bmim][Cl], H ₂ O, DBU	95 °C, 4 h	Medio basado en LI.	Hidrólisis de PU para obtener polioles monoméricos	76
31	PU	[Ch][Cl]/urea	170 °C, 8 h	LI como medio. Conversión de PU del 100%. Rendimiento de diol de policarbonato del 57,4%.	Hidrólisis de PU basada en policarbonato para obtener diol de policarbonato	283
32	PU	[Bmim][NTf ₂], solketal, H ₂ O, lipasa y ureasa	60 °C, 48 h	Medio basado en LI. Biocatálisis. Catalizado con un 5% de agua.	Hidrólisis enzimática de un modelo de PU	80

Abreviaturas: poliamida (PA), ácido poliláctico (PLA), policarbonato de bisfenol A (PC), tereftalato de polietileno (PET), poliuretano (PU), lactato de metilo (ML), bisfenol A (BPA), bis(hidroxietyl)tereftalato (BHET), ácido tereftálico (TPA), dimetil tereftalato (DMT), bis(2-hidroxietyl)tereftalamida (BHETA), N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis(2-hidroxietyl)tereftalamida (THETA), etanolamina (EA), dietanolamina (DEA), etilenglicol (EG), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]), acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([HDBN][AcO]), metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio ([Mmim][MeSO₄]), metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][MeSO₄]), acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][AcO]), acetato de monoetanolamonio ([MEA][AcO]), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio ([Pip₃][NTf₂]), tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim][BF₄]), tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][FeCl₄]), acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([HDBU][AcO]), succinato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([HDBU][Suc]), bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Br]), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida de 1-butil-3-vinilimidazolio ([BVim][NTf₂]), glicinato de colinio ([Ch][Gly]), triclorozincato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([Hmim][ZnCl₃]), triclorocobaltato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([Hmim][CoCl₃]), bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio ([Omim][Br]), cloruro de colinio ([Ch][Cl]).

6.1. Procesamiento y degradación de Celulosa

Los LIs han demostrado ser herramientas clave en la conversión y caracterización de la biomasa. La disolución parcial o total de biomasa es un paso inicial crucial para su aprovechamiento eficiente. No obstante, su estructura rígida y compleja plantea grandes problemas para su procesamiento. En este contexto, los LIs destacan como disolventes eficaces tanto para la disolución como para la modificación química de los componentes de la biomasa.²²⁰

La celulosa, el biopolímero más abundante en el mundo, ha sido un tema central de investigación en las últimas décadas. La capacidad de los LIs para disolver celulosa marcó un hito en el desarrollo de nuevas tecnologías de procesamiento, funcionalización y creación de materiales innovadores, como compuestos, fibras y geles iónicos. Los LIs actúan interrumpiendo la red de enlaces de hidrógeno de la celulosa, lo que facilita reacciones homogéneas para su derivatización en productos funcionales, incluidos acetatos, butiratos, ftalatos y benzoatos de celulosa. Estos derivados han demostrado gran utilidad en campos tan variados como la medicina, la agricultura y la industria textil. Además de las reacciones de esterificación y eterificación, la modificación de los grupos hidroxilo de la celulosa ha permitido la incorporación de diferentes grupos funcionales (p. ej., sulfatos y aminas), lo que amplía considerablemente el rango de aplicaciones potenciales.^{147,221,222}

En los procesos de conversión biológica de biomasa, el pretratamiento es crucial para reducir su carácter recalcitrante y mejorar la accesibilidad de la celulosa al centro activo de las enzimas. Una estrategia sostenible destacada consistió en pretratar la celulosa con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) durante 1 hora a 115 °C, obteniendo una disolución de celulosa amorfa a través de la precipitación antisolvente, con un rendimiento de recuperación del LI de hasta el 100%. Posteriormente, la hidrólisis enzimática de la celulosa pretratada generó glucosa con una eficiencia de hasta el 100% tras 4 horas a 50 °C, mediante la acción combinada de las enzimas celulasa y celobiasa. La capacidad de [Bmim][Cl] para disolver la celulosa permaneció inalterada después de cinco ciclos. Las unidades de glucosa obtenidas podrían ser transformadas en bioetanol a través de fermentación (Tabla 1. 4, entrada 1).^{69,74}

Otro enfoque propuso despolimerización de celulosa en glucosa mediante el empleo de LIs hidrofóbicos como medio de reacción demostró la eficacia de bis(trifluorometanosulfonil)amida de trimetilpropilamonio ([TMPA][NTf₂]), en presencia de ácido clorhídrico (HCl) y cloruro de litio (LiCl). Este sistema se sometió a radiación microondas a 100 °C durante 15 minutos, alcanzando rendimientos de glucosa de hasta el 51% (Tabla 1. 4, entrada 2).

Además, los LIs empleados se recuperaron y reutilizaron al menos cinco veces sin pérdida de rendimiento. La separación de la glucosa obtenida se realizó de manera eficiente mediante un tratamiento con acetona-isopropanol. Diversos LIs

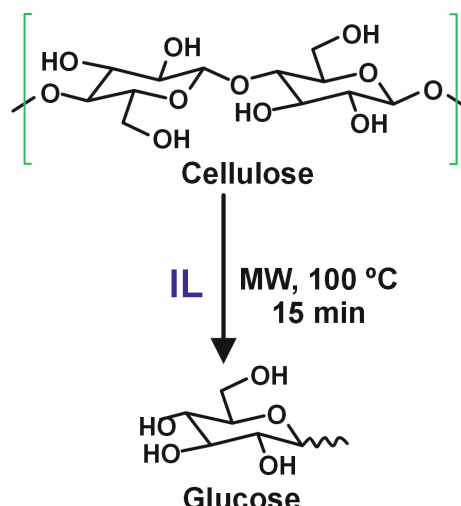


Figura 1. 13 Esquema del proceso de degradación de celulosa a glucosa utilizando líquidos iónicos como medio de reacción. Adaptado de la ref. 223 (Copyright 2012 *Royal Society of Chemistry*).

que contienen el anión $[\text{NTf}_2]$ (p. ej., $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{Emim}][\text{NTf}_2]$, etc.) han demostrado ser efectivos para esta conversión (Figura 1. 13).²²³

La celulosa regenerada, tras su extracción de fuentes naturales, puede transformarse en fibras cortas, hilos, tejidos, entre otros materiales funcionales.²²⁴ Un ejemplo notable de sostenibilidad industrial es la tecnología *Ioncell-F*, desarrollada por investigadores de la Universidad Aalto bajo el liderazgo del profesor H. Sixta y aplicada exitosamente por la empresa finlandesa Ioncell. Este proceso convierte la celulosa en fibras de alta calidad, aptas para la fabricación de tejidos duraderos (Figura 1. 14).^{225,226} La relevancia y el impacto de esta tecnología se puede ver reflejada en eventos simbólicos, como la presentación de un diseño confeccionado con estas fibras por la primera dama de Finlandia, Jenni Haukio, durante la celebración del Día de la Independencia en 2018.

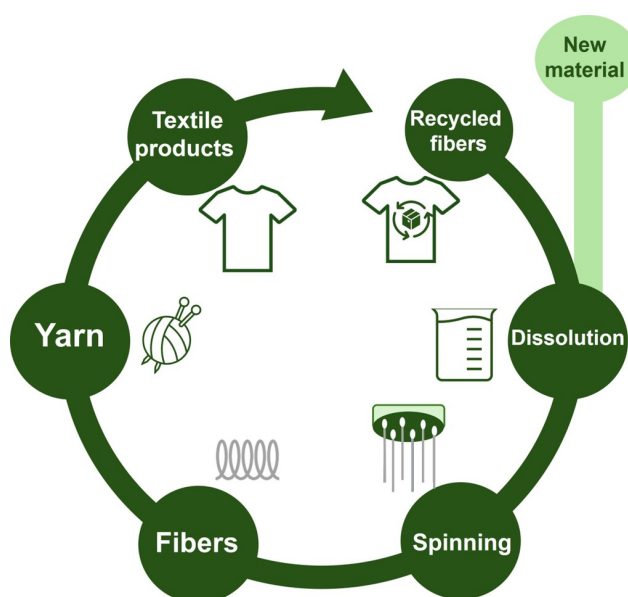


Figura 1. 14 Esquema del proceso de producción de fibras celulósicas mediante la tecnología IONCELL. Adaptado de la ref. 225 (Copyright 2025 *Ioncell*).

Un aspecto fundamental de la tecnología *loncell-F* es el empleo del LI 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno acetato ([HDBN][AcO]) para disolver celulosa en condiciones de reacción moderadas (80 °C, 90 minutos). Este método permite moldear la celulosa en filamentos continuos, que posteriormente se solidifican mediante coagulación en agua fría. Las fibras resultantes se pueden hilar, mostrando un gran potencial en procesos de tejido y tricotado (Tabla 1. 4, entrada 3). Además, esta tecnología ha demostrado su eficacia en la conversión de materiales de desecho (p. ej., papel de periódico, algodón residual, etc.) en fibras textiles de alta calidad, destacando la versatilidad del proceso *loncell-F* para aprovechar diversas fuentes de celulosa.^{227–229} De este modo, el caso de la celulosa ejemplifica cómo los LIs pueden abordar eficientemente el carácter recalcitrante de los biopolímeros.

6.2. Procesamiento y degradación de Lignina

La lignina es el agente aglutinante natural en la madera y el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa. En las plantas, su función principal es unir las fibras, proporcionando rigidez estructural y creando un material altamente resistente al impacto, la compresión y la flexión. Al extraer la lignina de la madera, se pueden obtener una variedad de biopolímeros basados en lignina, incluyendo los lignosulfonatos, que son solubles en agua. La empresa Borregaard ha desarrollado biopolímeros a base de lignina, los cuales representan una alternativa renovable a los polímeros de origen fósil en diversas aplicaciones industriales (p. ej., agricultura, construcción y química).²³⁰

Sin embargo, la obtención de lignina se lleva a cabo a través de un proceso de pulpeo químico, que consiste en tratar la madera con soluciones acuosas de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio a temperaturas de 140–170 °C. Al igual que en el caso de la celulosa, el aislamiento y la disolución de la lignina son pasos esenciales para su valorización.²³¹ El empleo de LIs permite disolver y procesar esta molécula compleja, facilitando su transformación en productos químicos de alto valor añadido.

Pu *et al.*²³² fueron pioneros en el estudio de la disolución de lignina utilizando LIs apróticos, logrando disolver hasta un 20% en peso de lignina tras 1 hora a 60 °C. Entre los LIs evaluados, destacaron trifluorometansulfonato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([Hmim][CF₃SO₃]), metilsulfato de 1-metil-3-metilimidazolio ([Mmim][MeSO₄]) y metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][MeSO₄]) (Tabla 1. 4, entrada 4). Los resultados mostraron que la solubilidad de la lignina depende principalmente de la naturaleza del anión en las sales de 1-butil-3-metilimidazolio, siendo el orden de solubilidad: [MeSO₄] > [Cl] ≈ [Br] > [PF₆]. Estudios adicionales sobre el efecto de los componentes aniónicos y catiónicos de los LIs demostraron que el anión debe poseer una basicidad mínima para facilitar una disolución efectiva de la lignina. Además, el tipo de catión es determinante ya que este influye considerablemente en su solubilidad.²³³

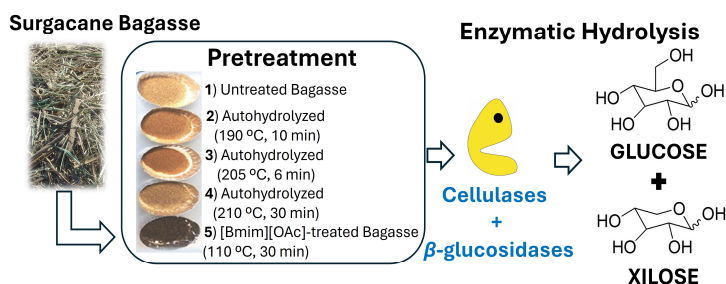


Figura 1. 15 Esquema del proceso de degradación de bagazo de caña de azúcar para producir glucosa y xilosa. El proceso comienza con un pretratamiento del bagazo utilizando líquidos iónicos, reduciendo el contenido de lignina y la cristalinidad de la celulosa. A continuación, se lleva a cabo la sacarificación enzimática mediante celulasas y glucosidasas. Adaptado de la ref. 234 (Copyright 2017 Elsevier).

Hashmi *et al.*²³⁴ evaluaron la valorización del bagazo de caña de azúcar mediante una estrategia en dos etapas (Figura 1. 15). En la primera etapa, aplicaron un pretratamiento con acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][AcO]) a 110 °C durante 30 minutos (Tabla 1. 4, entrada 5). En la segunda etapa, llevaron a cabo una sacarificación enzimática utilizando una mezcla de celulasas comerciales y β -glucosidasa. El bagazo de caña pretratado con LIs dio como resultado una notable reducción en el contenido de lignina, una menor cristalinidad de la celulosa, así como una mayor digestibilidad de glucanos y xilanos, en comparación con el bagazo sometido a autohidrólisis a 205 °C durante 6 minutos. Las tasas de digestibilidad para glucanos y xilanos fueron superiores en el bagazo pretratado con LIs (97,4% y 98,6%, respectivamente) frente a las obtenidas con la biomasa autohidrolizada (62,1% y 57,5%, respectivamente) lo que demuestra una mayor eficiencia de la hidrólisis.

Nakasu *et al.*²³⁵ propusieron una estrategia utilizando PILs como agentes de pretratamiento para biomasa lignocelulósica con el objetivo de producir etanol de segunda generación. Este enfoque consistió en el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con acetato de monoetanolamonio ([MEA][AcO]) a 150 °C durante 2 horas, lo que permitió la solubilización de hasta el 60% en peso de lignina sin pérdida de carbohidratos (Tabla 1. 4, entrada 6). Posteriormente, una sacarificación enzimática empleando celulasas y hemicelulasas (5,8% en peso) generó eficientemente hasta un 66% de conversión de etanol.

Por tanto, el anterior enfoque demuestra el potencial de los LIs para abordar el tratamiento componentes estructurales complejos de la biomasa, ofreciendo soluciones sostenibles para su valorización.

6.3. Procesamiento y degradación de Quitina y Quitosano

Junto con la celulosa y la lignina, la quitina es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza.²³⁶ Este polisacárido se encuentra principalmente en los exoesqueletos de crustáceos, insectos y hongos.²³⁷ Desde el punto de vista molecular, la quitina está formada por unidades repetitivas de 2-(acetilamino)-2-

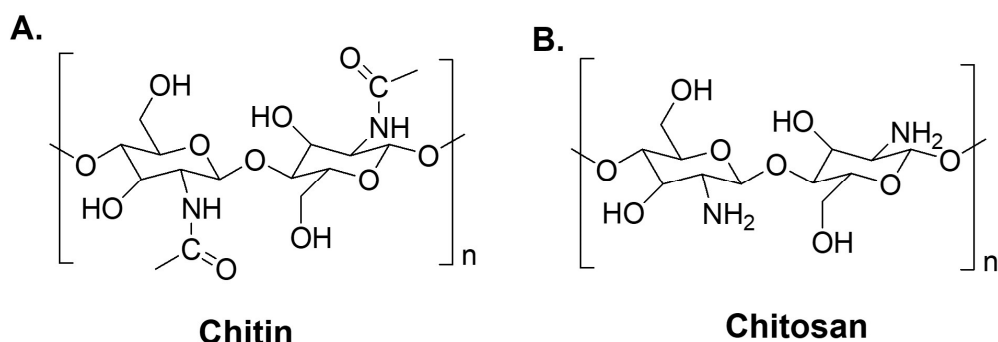


Figura 1. 16 . Estructura de la quitina (A) y su derivado desacetilado, el quitosano (B). Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 *Royal Society of Chemistry*).

desoxi-d-glucosa, que la definen como una forma modificada de celulosa en la cual el grupo hidroxilo de cada monómero es sustituido por un grupo acetilamino (Figura 1. 16A).

Por otro lado, el quitosano, un derivado natural de la quitina, se obtiene mediante desacetilación parcial o completa, adquiriendo características únicas que amplían su aplicabilidad (Figura 1. 16B). Estos dos polisacáridos son biodegradables y destacan por su citocompatibilidad, así como por sus actividades antibacterianas, antioxidantes, analgésicas y quelantes.²³⁸

Por estas razones, tanto la quitina como el quitosano se consideran compuestos altamente prometedores en la investigación biomédica. Sus aplicaciones potenciales abarcan desde la liberación controlada de fármacos y biomateriales para ingeniería de tejidos hasta materiales para curación de heridas y excipientes en cosméticos.²³⁹ Sin embargo, los métodos convencionales de extracción a partir de biomasa (procesos de pulpeo) de crustáceos requieren generalmente el uso de químicos agresivos, como HCl, NaOH o disolventes orgánicos. Este enfoque, además de ser ambientalmente perjudicial, da lugar a polímeros de baja calidad, lo que limita considerablemente su uso industrial.²⁴⁰

Los LIs representan una alternativa para el aislamiento y procesamiento de la quitina y el quitosano, reduciendo el empleo de compuestos químicos nocivos, lo que conlleva a una mejora de la calidad de los productos obtenidos. Además de disolver estos polisacáridos, los LIs sirven como medios de reacción versátiles, permitiendo la creación de matrices 2D o 3D a partir de estos biopolímeros. Este avance abre nuevas perspectivas en el diseño de materiales, ampliando las aplicaciones de la quitina y el quitosano hacia campos innovadores.

En 2001 se publicó el primer estudio sobre la solubilidad de la quitina en diferentes LIs basados en cationes de imidazolio, como [Bmim][Cl] y [Bmim][AcO].²⁴¹ En 2006, Xie *et al.*²⁴² demostraron la eficacia de [Bmim][Cl] para disolver polvo puro de quitina y quitosano, obteniendo disoluciones homogéneas (quitina/LI o quitosano/LI) de hasta el 10% en peso tras 5 horas a 110 °C en un baño de aceite (Tabla 1. 4, entrada 7). Posteriormente, ambos biopolímeros fueron regenerados mediante la adición de metanol o agua.



Figura 1. 17 Esquema de extracción de quitina de residuos biológicos mediante pretratamiento con líquidos iónicos, obteniendo de quitina de alta pureza. Adaptado de la ref. 243 (Copyright 2016 American Chemical Society).

En investigaciones más recientes, el objetivo se ha centrado en la extracción de quitina a partir de "residuos biológicos", como conchas de camarón, hongos e incluso caparazones de cangrejo araña (Figura 1. 17). En 2016, Shamshina *et al.*²⁴³ fueron pioneros en el uso de LIs basados en cationes de amonio, como acetato de 2-hidroxietilamonio ($[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{AcO}]$) o acetato de hidroxilamonio ($[\text{NH}_3\text{OH}][\text{AcO}]$), para el aislamiento de quitina a partir de conchas de camarón. Este proceso se llevó a cabo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas con una carga de biomasa del 10% en peso, dando como resultado rendimientos del 22% y 40% para conchas procesadas y crudas, respectivamente. La pureza de la quitina extraída fue comparable a la comercial, alcanzando un 83% para las conchas procesadas y un 76% para las crudas (Tabla 1. 4, entrada 8).

De manera similar, Campalani *et al.*²⁴⁴ llevaron a cabo una extracción sostenible de quitina a partir de caparazones de cangrejo araña utilizando LIs como acetato y formiato de amonio ($[\text{NH}_4][\text{AcO}]$), $[\text{NH}_4][\text{HCO}_2]$, respectivamente). Evaluaron dos estrategias principales: (1) emplear LIs como sales sólidas a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, y (2) preparar LIs *in situ* mediante la adición secuencial de ácidos (p. ej., ácido acético) y bases (p. ej., amoníaco) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Los mejores resultados se obtuvieron con formiato de amonio preparado *in situ* a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, logrando un rendimiento de quitina del 17% en peso con un contenido mineral mínimo (Tabla 1. 4, entrada 9).

En conjunto, el empleo de LIs en el procesamiento de quitina y quitosano constituye que, no solo mejora la calidad de los biopolímeros obtenidos, sino que también minimiza el impacto ambiental de los métodos de extracción convencionales. Estos avances posicionan a la quitina y al quitosano como materiales clave en la generación de productos biomédicos, textiles y recubrimientos funcionales, ampliando su potencial en aplicaciones.

6.4. Despolimerización de Poliamidas

Las poliamidas (PA) constituyen una clase de polímeros cristalinos, comúnmente representados por dos productos comerciales: nylon-6 y nylon-6,6 (Figura 1. 18). Estos materiales son esenciales en industrias como la electrónica,

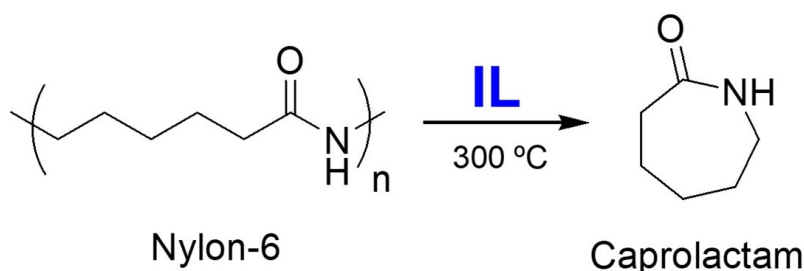


Figura 1. 18 Esquema de despolimerización de nylon-6 para la producción de caprolactama en medios basados en líquidos iónicos. Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 *Royal Society of Chemistry*).

el embalaje y la construcción debido a sus propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, el volumen creciente de desechos de PA plantea retos relacionados con su reciclaje y disposición final. Nuevamente, los LIs han demostrado ser herramientas altamente efectivas para la despolimerización de PAs, permitiendo la recuperación de monómeros y promoviendo prácticas de reciclaje sostenibles.

En este contexto, un estudio llevado se basó en la despolimerización del nylon-6 utilizando LIs para recuperar caprolactama, un monómero clave (Figura 1. 18). En esta investigación, se evaluaron diferentes LIs hidrofóbicos, como bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio ([Pip₃₁][NTf₂]), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-trimetil-N-propilamonio ([N₃₁₁][NTf₂]) y [Bmim][NTf₂], en combinación con el catalizador 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Los resultados más prometedores se lograron al combinar [Pip₃₁][NTf₂] y DMAP, alcanzando un rendimiento de caprolactama del 86% después de 6 horas de reacción a 300 °C. El producto fue purificado mediante extracción o destilación, permitiendo aislar el monómero y recuperar el LI (Tabla 1. 4, entrada 10).^{245–247}

Otro estudio investigó la despolimerización de PA utilizando el LI hidrofílico [Emim][BF₄] bajo irradiación con microondas a 300 °C durante 1 hora. En este caso, la adición de un 10% en peso de DMAP como catalizador mejoró los rendimientos de caprolactama monomérica hasta un 55%. Esta estrategia evitó la destilación directa, ya que la caprolactama fue aislada mediante extracción líquido-líquido utilizando un sistema diclorometano-agua, lo que facilitó la recuperación y reutilización de los LIs empleados (Tabla 1. 4, entrada 11).²⁴⁸

Por tanto, los LIs han demostrado ser altamente efectivos para la despolimerización de PAs como el nylon-6, permitiendo una recuperación eficiente de sus monómeros.

6.5. Despolimerización de Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable considerado como una alternativa sostenible a otros materiales derivados del petróleo. Sus propiedades son altamente dependientes de la calidad del monómero lactida, un precursor fundamental en la producción de PLAs.²⁴⁹ Los métodos más comunes para la despolimerización del PLA son la hidrólisis y la metanólisis, que da lugar a la

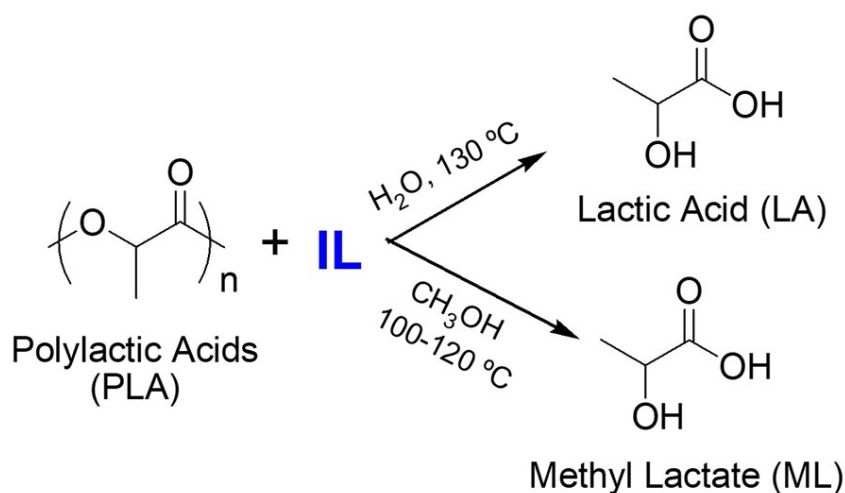


Figura 1. 19 Esquema de despolimerización del ácido poliláctico (PLA) en medios basados en LIs, destacando los procesos de metanólisis para producir lactato de metilo (ML) y de hidrólisis para obtener ácido láctico (LA). Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 *Royal Society of Chemistry*).

producción de ácido láctico (LA, del inglés *Lactic Acid*), altamente soluble en agua, o lactato de metilo (ML, del inglés *Methyl Lactate*), respectivamente (Figura 1. 19).

Song *et al.*²⁵⁰ consiguieron despolimerizar PLA en una estrategia de metanólisis utilizando como catalizadores los LIs [Bmim][AcO] y 1-metil-3-(3-sulfo-propil)-imidazolio hidrógeno sulfato ([SPmim][HSO₄]). Se lograron rendimientos de ML de hasta el 92% y 88,7%, respectivamente, después de 3 horas a 115 °C (Tabla 1. 4, entrada 12).

Adicionalmente, estos autores exploraron la hidrólisis del PLA utilizando LIs, entre los cuales [Bmim][AcO] mostró la mayor actividad catalítica, permitiendo la conversión eficiente del PLA en lactato de calcio tras la adición de carbonato de calcio. Las conversiones alcanzaron el 93,9% y 76,1%, respectivamente, después de 2 horas a 130 °C. Cabe destacar que el LI pudo reutilizarse hasta en siete ciclos sin pérdidas aparentes en la eficiencia del proceso ni en los rendimientos de lactato de calcio (Tabla 1. 4, entrada 13).²⁵¹

Por otra parte, Liu *et al.*²⁵² estudiaron la metanólisis del PLA utilizando un LI ácido de Lewis (LAIL, de sus siglas en inglés *Lewis Acidic IL*), tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][FeCl₄]), como catalizador. Bajo condiciones optimizadas, lograron una conversión del PLA del 99,3% y un rendimiento de ML del 94,6%. Los parámetros experimentales incluyeron proporciones molares de 5:1 CH₃OH/PLA y 0,0025:1 [Bmim][FeCl₄]/PLA, una temperatura de reacción de 120 °C y un tiempo de reacción de 3 horas. El LI pudo ser reciclado hasta en seis ciclos sin mostrar disminuciones en la conversión o en los rendimientos de ML (Tabla 1. 4, entrada 14).

Alternativamente, se estudió la eficiencia del LI 1-butil-3-metilimidazolio acetato combinado con acetato de zinc (2([Bmim][AcO])–Zn(AcO)₂), para llevar a cabo la metanólisis del PLA. Utilizando 4,0 g de PLA, la conversión fue del 97% y el rendimiento de ML del 92% tras 2 horas a 110 °C, con una relación molar

CH₃OH/PLA de 5:1. Este LI no solo mostró un excelente rendimiento catalítico, sino que también mantuvo su efectividad tras ser reutilizado en cinco ciclos consecutivos (Tabla 1. 4, entrada 15).²⁵³

Liu *et al.*²⁵⁴ sintetizaron un LI compuesto por un catión de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y un anión acetato, [HDBU][AcO], que se empleó tanto como disolvente como catalizador para llevar a cabo la metanólisis del PLA. Este LI logró la despolimerización completa del PLA en 5 horas a 100 °C con un rendimiento de ML del 91%. Este LI demostró una notable estabilidad estructural y una capacidad de reciclado eficiente, permitiendo su reutilización hasta en seis ciclos con una actividad catalítica invariable (Tabla 1. 4, entrada 16).

Estos resultados consolidan a [HDBU][AcO] y, en general, a los LIs, como una plataforma prometedora para la despolimerización directa y selectiva de PLA, alineándose con los principios de sostenibilidad.

6.6. Despolimerización de Policarbonato de Bisfenol A

El policarbonato de bisfenol A (PC) es un polímero de gran relevancia con aplicaciones generalizadas en diversas industrias, gracias a su rigidez, estabilidad y propiedades de resistencia al fuego. Su despolimerización puede conseguirse a través de procesos químicos como la metanólisis y la hidrólisis. Mientras que la metanólisis produce bisfenol A (BPA), la hidrólisis genera tanto BPA como carbonato de dimetilo (DMC, del inglés *Dimethyl Carbonate*) (Figura 1. 20).

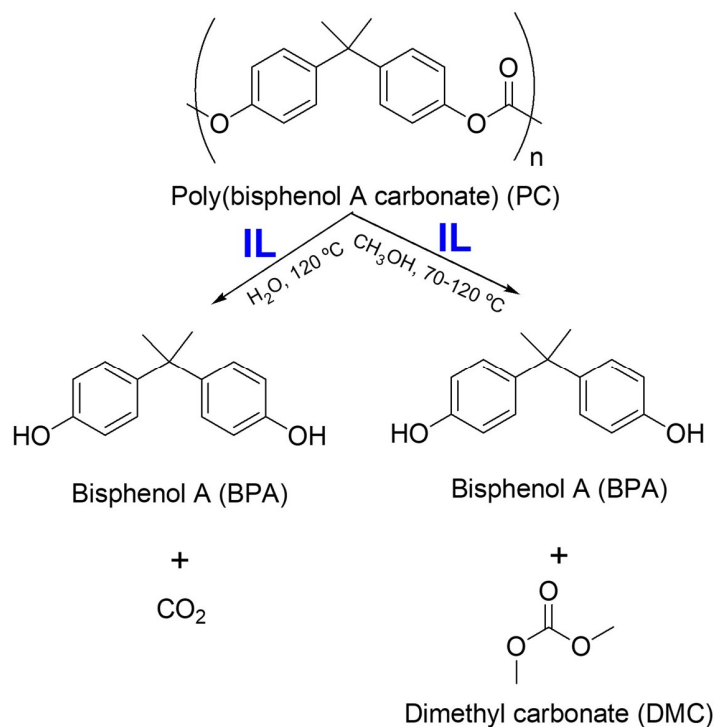


Figura 1. 20 Esquema de despolimerización del policarbonato (PC) en medios basados en LIs, destacando los procesos de metanólisis para producir bisfenol A (BPA) y de hidrólisis para generar carbonato de dimetilo (DMC). Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 *Royal Society of Chemistry*).

Un estudio representativo exploró la despolimerización del PC utilizando el LI [Bmim][AcO] como catalizador. En este sistema de reacción ([Bmim][AcO]/PC, 0,75:1, p/p), la metanólisis del PC dio como resultado una conversión cercana al 100% y un rendimiento de BPA superior al 95% tras 2,5 horas a 90 °C. Además, el LI se pudo recuperar fácilmente, manteniendo su efectividad durante seis ciclos consecutivos sin pérdida en la conversión del PC ni en el rendimiento de BPA (Tabla 1. 4, entrada 17).²⁵⁵

Alternativamente, Liu *et al.*²⁵⁶ desarrollaron un protocolo eficiente para la despolimerización del PC utilizando LIs basados en DBU como catalizadores. Este enfoque permitió recuperar tanto DMC como BPA sin necesidad de emplear catalizadores adicionales, operando bajo condiciones moderadas. Los resultados más destacados se obtuvieron utilizando [HDBU][AcO] (0,8% molar respecto a los reactivos) y metanol (PC/CH₃OH, 5:1, mol/mol). En estas condiciones, se logró una conversión completa del PC y un rendimiento de BPA del 99% tras 1 hora a 120 °C. Un aspecto relevante fue la excelente reciclabilidad del LI, que mantuvo su actividad catalítica durante seis ciclos (Tabla 1. 4, entrada 18).

Recientemente, Liu *et al.*²⁵⁷ evaluaron el potencial de diferentes LIs basados en succinimida (SILs) como disolventes y catalizadores para la despolimerización de PC a BPA. Entre los SILs evaluados, [HDBU][Suc] mostró una eficiencia notable para llevar a cabo la metanólisis del PC. En condiciones experimentales con relaciones molares de [HDBU][Suc] a PC de 0,3:1 y CH₃OH a PC de 6:1, y a una temperatura de reacción de 70 °C durante 2 horas, se obtuvo un rendimiento de BPA del 96%. Además, se logró recuperar y reutilizar el LI utilizado eficientemente, manteniendo una actividad catalítica a lo largo de seis ciclos consecutivos (Tabla 1. 4, entrada 19).

Los avances logrados en la despolimerización del PC mediante LIs destacan su capacidad para recuperar monómeros clave como el BPA de manera eficiente y sostenible, incluso en condiciones moderadas de reacción.

6.7. Despolimerización de Tereftalato de Polietileno

El tereftalato de polietileno (PET) es uno de los termoplásticos más extensamente utilizados a nivel mundial. La producción del PET se lleva a cabo a través de la reacción de policondensación de dimetil tereftalato (DMT) y/o ácido tereftálico (TPA) con etilenglicol (EG). Dependiendo del nucleófilo empleado en su despolimerización (p. ej., agua, metanol, EG, etanolamina), los productos obtenidos pueden incluir TPA, DMT, bis(hidroxietil)tereftalato (BHET) o bis(2-hidroxietil)tereftalamida (BHETA), como se ilustra en la Figura 1. 21.²⁵⁸

Numerosos estudios han avanzado en el reciclaje de PET utilizando LIs. Entre los métodos de despolimerización explorados, cabe destacar la ruta glicolítica. En 2009, se demostró por primera vez el empleo de LIs como sistemas catalíticos para llevar a cabo este proceso. Así, se demostró que el bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Br]) era altamente eficiente, logrando casi un 100% de

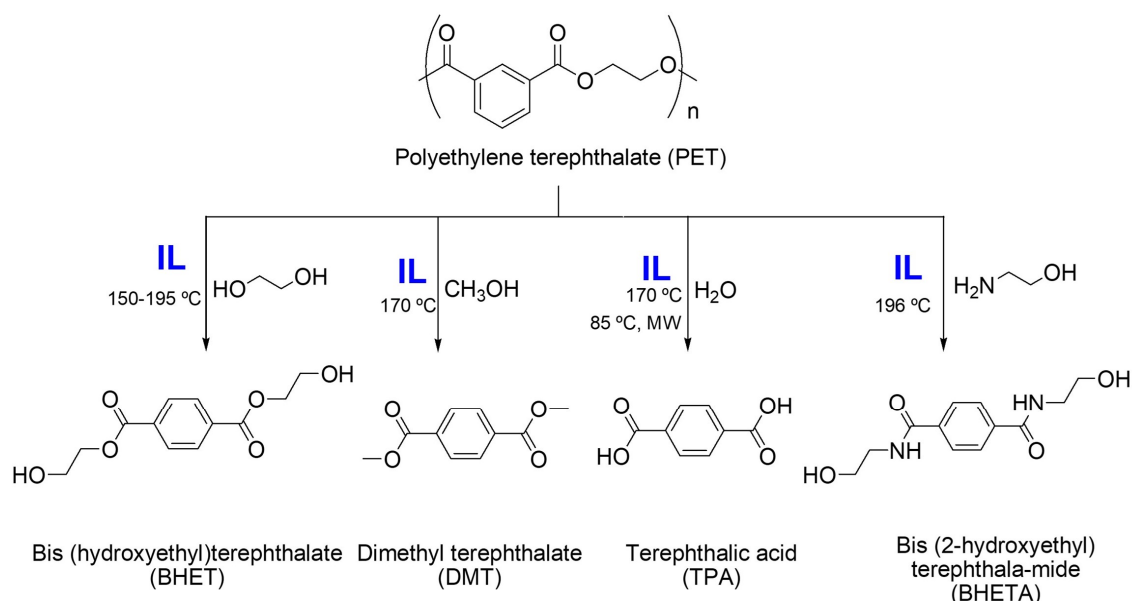


Figura 1. 21 Esquema de despolimerización del tereftalato de polietileno (PET) en medios basados en LIs. Según el sistema de reacción empleado, los productos obtenidos incluyen ácido tereftálico (TPA) mediante hidrólisis, dimetil tereftalato (DMT) mediante metanólisis, bis(hidroxiethyl)tereftalato (BHET) mediante glicólisis, y bis(2-hidroxiethyl)tereftalamida (BHETA) mediante aminólisis. Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 Royal Society of Chemistry).

conversión de PET a $180\text{ }^\circ\text{C}$ en 8 horas. Además, los LIs mostraron una excelente reutilización, manteniendo su efectividad durante al menos ocho ciclos consecutivos (Tabla 1. 4, entrada 20).²⁵⁹

En estudios más recientes, se ha explorado la glicólisis del PET con LIs sintetizados a partir de tetrametilguanidina (TMG) y sales metálicas, como $[\text{TMG}][\text{Cl}]/\text{ZnCl}_2$, $[\text{TMG}][\text{Cl}]/\text{CoCl}_2$, $[\text{TMG}][\text{Cl}]/\text{FeCl}_3$ y $[\text{C}_n\text{TMG}][\text{Cl}]/\text{ZnCl}_2$ ($n = 2, 4, 6, 8$). Se descubrió que los catalizadores que contenían Zn(II) y derivados de cloruros de tetrametilguanidina alquilada son particularmente eficientes en la despolimerización. Por ejemplo, al emplear $[\text{C}_6\text{TMG}][\text{Cl}]/2(\text{ZnCl}_2)$ en una mezcla PET/EG/IL (1:5:0.1, p/p/p) a $195\text{ }^\circ\text{C}$ durante 70 minutos, se consiguió una conversión de PET del 100% y un rendimiento de BHET del 92,7%. Este catalizador pudo reutilizarse hasta seis veces sin pérdida significativa en su rendimiento (Tabla 1. 4, entrada 21).²⁶⁰

Comparativamente, se investigó la glicólisis del PET utilizando un PIL basado en bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de 1-butil-3-vinylimidazolio ($[\text{BVim}][\text{NTf}_2]$) con iones de zinc inmovilizados, denominado PIL- Zn^{2+} . Este sistema alcanzó una conversión de PET del 95,4% y un rendimiento de BHET del 77,8% a $195\text{ }^\circ\text{C}$ tras 2 horas. El catalizador pudo recuperarse mediante filtración a temperatura ambiente y reutilizarse cinco veces sin pérdida relevante de su actividad (Tabla 1. 4, entrada 22).²⁶¹

Marullo *et al.*²⁶² desarrollaron una estrategia de glicólisis utilizando glicinato de colinio ($[\text{Ch}][\text{Gly}]$) como catalizador para PET derivado de botellas de agua transparentes. Las reacciones se llevaron a cabo a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas,

logrando conversiones de PET del 85% y un rendimiento de BHET del 51% (Tabla 1. 4, entrada 23).

Chen *et al.*²⁶³ evaluaron la eficiencia de diferentes halometalatos de 1-hexil-3-metilimidazolio ([Hmim]), como [Hmim][ZnCl₃] y [Hmim][CoCl₃], como catalizadores para la degradación del PET. Las reacciones de glicólisis se llevaron a cabo a presión atmosférica y 190 °C durante 2 horas. Un hallazgo relevante fue la sinergia lograda al mezclar [Hmim][ZnCl₃] y [Hmim][CoCl₃] en proporciones equimolares, alcanzando una conversión de PET del 100% y un rendimiento de BHET del 87,1% (Tabla 1. 4, entrada 24).

Además, se desarrolló una estrategia para la glicólisis de PET empleando un LI con cobalto inmovilizado sobre una superficie de grafeno (rGO/[TESPmim][CoCl₄]) como catalizador. En este proceso, 1 g de PET se despolimerizó con 0,15 g de catalizador y 14 g de EG a 190 °C durante 3 horas. Los resultados mostraron una conversión del 100% y un rendimiento de BHET del 95,2% que, además, se mantuvo invariable durante cinco ciclos consecutivos (Tabla 1. 4, entrada 25).²⁶⁴

La hidrólisis del PET ha sido otro enfoque investigado para su despolimerización. Por ejemplo, Liu *et al.*²⁶⁵ propusieron un sistema compuesto por agua (4 g) y [Bmim][Cl] (6 g), capaz de despolimerizar 3 g de PET a 170 °C en 4,5 horas utilizando 0,6 g de [HSO₃pmim][HSO₄] como catalizador. Este sistema logró una conversión de PET del 100% y un rendimiento de TPA del 88,7%. Además, el LI pudo reutilizarse hasta ocho veces sin afectar a su rendimiento (Tabla 1. 4, entrada 26).

En otro enfoque, 100 g de PET se trataron con 2,7 g de bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio ([Omim][Br]), 260 mL de NaOH (15% p/p) y microondas a 85 °C durante 2,2 horas. En este proceso, el PET se hidrolizó en dos etapas: primero, produciendo TPA-Na₂ y EG mediante saponificación; posteriormente, el TPA-Na₂ se acidificó para obtener TPA. Se alcanzó un rendimiento de TPA del 97,5%, demostrando la viabilidad de este método (Tabla 1. 4, entrada 27).²⁶⁶

Otra estrategia para la despolimerización del PET es la metanólisis, empleando PILs como catalizadores. Por ejemplo, un PIL basado en acetato de 1-vinil-3-etilimidazolio ([VEim][AcO]) y Zn(II) permitió una conversión de PET del 100% y un rendimiento de DMT del 89,1% a 170 °C en 60 minutos, con una relación de masa metanol/PET de 3:1 y una cantidad de catalizador equivalente al 2% de la masa del PET. Este catalizador pudo reutilizarse hasta seis veces sin pérdida significativa de rendimiento (Tabla 1. 4, entrada 28).²⁶⁷

Musale *et al.*²⁶⁸ también investigaron la despolimerización de desechos de botellas de PET utilizando dietanolamina (DEA) o etanolamina (EA) como agentes de ruptura, en combinación con disolventes eutécticos profundos (DES), como [Ch][Cl]/ZnCl₂ y [Ch][Cl]/urea, como catalizadores. La aminólisis del PET se dividió en tres reacciones principales, cada una produciendo un producto específico: N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis(2-hidroxietil)tereftalamida (THETA), TPA y BHETA. Se obtuvo THETA bajo condiciones de PET (3 g), DEA (9,85 g) y catalizador DES (1–8% p/p) durante 30 minutos. Se obtuvo TPA bajo condiciones similares, y BHETA bajo

condiciones de PET (3 g), EA (5,73 g) y catalizador DES (1–8% p/p) durante 30 minutos. Los resultados mostraron que $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{ZnCl}_2$ fue el catalizador más eficiente, con rendimientos de THETA, TPA y BHETA de 82%, 83% y 95%, respectivamente (Tabla 1. 4, entrada 29).

Los avances logrados en la despolimerización de PET mediante LIs subrayan la versatilidad de estos disolventes en el reciclaje de polímeros complejos. En el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral se profundiza en los enfoques para el reciclaje de este polímero, incluyendo estrategias basadas en catálisis química y biocatalítica.

6.8. Despolimerización de Poliuretano

El poliuretano (PU) es uno de los polímeros sintéticos más versátiles y ampliamente utilizados en el mundo, con aplicaciones industriales que van desde la construcción hasta la fabricación de implantes médicos.²⁶⁹ Su alta demanda se debe a sus características altamente deseables, como su durabilidad, flexibilidad y versatilidad, lo que ha desembocado en una gran variedad de tipos posibles de materiales, desde espumas flexibles y rígidas hasta recubrimientos, adhesivos y elastómeros. Se estima que la demanda global de PU crecerá aproximadamente de 15 a 20 Mt entre 2020 y 2025, con una tasa de crecimiento anual del 7,5%.^{270,271} Solo en la Unión Europea, se desechan más de 40 millones de colchones al año, una cantidad suficiente para formar una pila 904 veces más alta que el Monte Everest. A esto se suman los residuos de producción, como recortes de colchones, que representan hasta el 10% de la producción total PUFs.^{272,273}

Desde el punto de vista químico, los PUs se sintetiza mediante una reacción de condensación de un poliol y un diisocianato, lo que da lugar a enlaces uretano ($-\text{NH}-\text{COO}-$ o carbamato), considerados ésteres de ácido carbámico. Pero, mientras que los ácidos carbámicos son inherentemente inestables y tienden a descomponerse rápidamente en aminas y CO_2 , sus ésteres presentan una elevada estabilidad química y mecánica. Esta estabilidad estructural es clave para la amplia diversidad de PUs existentes, cuya composición influye directamente en sus propiedades y aplicaciones.²⁷⁴

Los PUs presentan una notable diversidad en cuanto a su composición química. Por ejemplo, según el tipo de polioles utilizados, los PUs se clasifican en PUs poliéster y PUs poliéter. Asimismo, dependiendo del tipo de diisocianato empleado, los PUs pueden ser aromáticos o alifáticos. En términos generales, estos polímeros se dividen en dos grandes grupos: termoplásticos y termoestables, siendo estos últimos los más predominantes, además de los más estables y difíciles de degradar. Los PUs presentan una estructura compuesta por segmentos rígidos (regiones altamente cristalinas formadas por isocianatos y extensores de cadena con enlaces uretano) y segmentos flexibles (regiones amorfas compuestas principalmente por polioles con enlaces éster o éter).^{275,276}

Los métodos tradicionales para eliminar residuos de PU, como el vertido en vertederos y la incineración, generan un serio problema ambiental debido a la acumulación de desechos y la emisión de compuestos tóxicos.²³ Además, los microplásticos de PU están entre los polímeros más dañinos identificados.^{277,278} Actualmente, el reciclaje de estos residuos se realiza principalmente por dos vías: mecánica y química. En la primera estrategia, los residuos se transforman en gránulos, escamas o polvo, los cuales pueden utilizarse en nuevos productos, como bases de alfombras de PU. Este método es relativamente rentable y ambientalmente aceptable; pero, implica un proceso de *downcycling*, dado que los materiales obtenidos son de menor calidad y valor.^{25,279}

Por otro lado, el reciclaje químico permite la recuperación de monómeros que pueden reincorporarse en la síntesis de nuevos polímeros. Este proceso incluye reacciones como hidrólisis, glicólisis, aminólisis, amonólisis, acidólisis y fosforólisis, entre otras.²⁷⁹ La estrategia más común es la glicólisis, la cual emplea un glicol para romper los enlaces carbamato en los PUs mediante una reacción de transesterificación a altas temperaturas (170–250 °C) en presencia de catalizadores (como bases, ácidos de Lewis o complejos organometálicos). Como resultado de este proceso, el glicol sustituye al polioli en el enlace uretano, generando oligómeros de menor peso molecular que pueden utilizarse en la síntesis de nuevos PUs. Cabe destacar que algunos procesos de glicólisis han sido probados en plantas piloto de reciclaje de PU.^{279,280}

Los productos obtenidos del reciclaje químico pueden incluir aminas aromáticas, polioles o derivados de los mismos. Estos subproductos pueden reutilizarse en la síntesis de nuevos PUs u otros compuestos químicos, promoviendo soluciones más sostenibles y circulares que reduzcan el impacto ambiental del PU y fomenten una economía más circular.^{281,282} Sin embargo, el

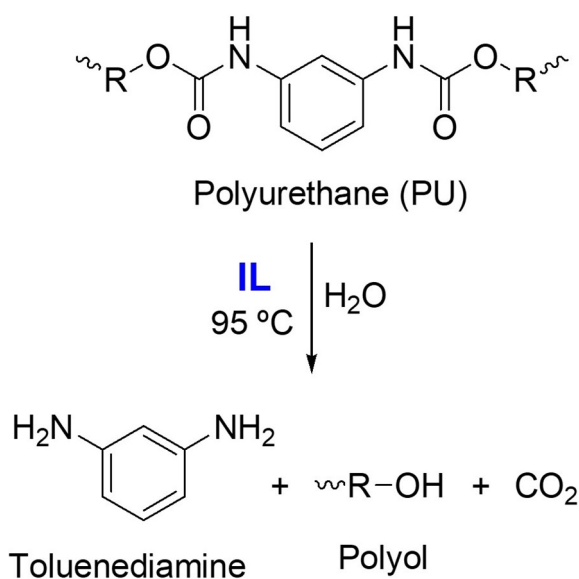


Figura 1. 22 Esquema de despolimerización de poliuretano (PU) en LIs, obteniendo aminas aromáticas, polioles y dióxido de carbono. Reproducido de la ref. 26 (Copyright 2025 *Royal Society of Chemistry*).

reciclaje químico enfrenta un desafío clave: las condiciones extremas necesarias para la despolimerización y separación de los materiales.

Una solución prometedora es la aplicación de tecnologías basadas en LIs. Un ejemplo de ello es el método de despolimerización de residuos de PU que combina LIs basados en imidazolio con catalizadores de amidinas bicíclicas (Figura 1. 22). En particular, se evaluó un sistema compuesto por [Bmim][Cl]/DBU/agua (67/13/20 % p/p) para la hidrólisis de residuos de PUF (25% p/p del medio de reacción) a 95 °C durante 4 horas, logrando la ruptura de enlaces de uretano y la generación de aminas aromáticas, polioles y dióxido de carbono (Tabla 1. 4, entrada 30).⁷⁵ Este enfoque será explorado en mayor profundidad en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

Alternativamente, Zhang *et al.*²⁸³ desarrollaron un sistema basado en el DES [Ch][Cl]/urea para la degradación controlada de PU basado en policarbonato. Bajo condiciones moderadas (170 °C, 8 horas, 1 atm), este método logró una degradación completa del PU, con un rendimiento del 57,4% de policarbonato diol (PCDL) (Tabla 1. 4, entrada 31).

Recientemente, se ha demostrado la eficacia de diferentes hidrolasas como biocatalizadores para la hidrólisis de compuestos modelo de uretano basados en tolueno. Cuando se emplearon LIs hidrofóbicos como medio de reacción ([Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v)) y la combinación lipasa y ureasa, se logró una actividad enzimática óptima tras 48 horas a 60 °C (Tabla 1. 4, entrada 32).⁸⁰ Esta estrategia se explicará en mayor profundidad en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.

Estos resultados representan una alternativa prometedora y sostenible a los métodos tradicionales de reciclaje de PU, que suelen tener un impacto ambiental considerable. Por ello, las futuras investigaciones deben centrarse en optimizar y escalar estos procesos para aplicaciones industriales. En el Capítulo 3 se revisarán otras estrategias para la despolimerización química de PUs.

6.9. Aplicaciones y perspectivas futuras en tecnologías de despolimerización de polímeros basadas en líquidos iónicos

La Tabla 1. 4 presenta un resumen de las aplicaciones más destacadas de los LIs en tecnologías de despolimerización de polímeros. Como se ha discutido a lo largo del texto, los LIs ofrecen oportunidades únicas para optimizar los procesos de degradación de polímeros, haciéndolos más eficientes y sostenibles. Sus propiedades distintivas, como su elevada capacidad disolvente y reciclabilidad, posicionan a los LIs como herramientas clave para enfrentar los desafíos asociados con el reciclaje y la revalorización de polímeros, como se detalla a continuación.

Mejora del reciclaje de polímeros.

El reciclaje de polímeros es crucial para enfrentar la crisis global de desechos plásticos. Los métodos tradicionales a menudo requieren un alto consumo

energético y generan subproductos no deseados. En este contexto, los LIs han mostrado un rendimiento excepcional en el reciclaje de varios polímeros. Por ejemplo:

- *Reciclaje de PET y PLA*: LIs como [Bmim][AcO] alcanzan eficiencias de despolimerización cercanas al 100%, logrando altos rendimientos de monómeros y una excelente capacidad de reciclabilidad. Esto reduce tanto los residuos como el consumo energético (secciones 6.5 y 6.7).
- *Reciclaje de PC*: LIs como [HDBU][AcO] permiten la despolimerización del PC en monómeros como BPA con eficiencias de hasta el 100% bajo condiciones moderadas. Además, estos LIs son reutilizables, disminuyendo el impacto ambiental del proceso (sección 6.6).

Revalorización y economía circular.

Más allá del reciclaje, los LIs facilitan procesos de revalorización al transformar los residuos en recursos valiosos. Algunos ejemplos destacados incluyen:

- *Conversión de biomasa*: Los LIs facilitan el pretratamiento de la celulosa, reduciendo su cristalinidad y permitiendo la hidrólisis enzimática más eficiente para generar glucosa, que puede utilizarse en la producción de biocombustibles (sección 6.1).
- *Aplicaciones innovadoras*: Tecnologías como *Ioncell-F* aprovechan los LIs para convertir materiales de desecho, como textiles antiguos, en fibras duraderas de alta calidad. Esto subraya el potencial de los LIs para la producción sostenible de materiales (sección 6.1).

Abordar los desafíos del reciclaje.

Múltiples ventajas, los LIs enfrentan problemas importantes para su adopción industrial. La rentabilidad y escalabilidad de los LIs son aspectos críticos que deben ser abordados. Por ejemplo, el diseño de LIs específicos para la despolimerización de materiales como PET o PU podría ampliar sus aplicaciones (secciones 6.7 y 6.8).

En conclusión, los LIs han demostrado un enorme potencial para transformar los procesos de degradación de polímeros, ofreciendo alternativas eficientes y sostenibles a los métodos convencionales. Su adaptabilidad y efectividad en una amplia variedad de aplicaciones los convierten en herramientas fundamentales para avanzar en tecnologías de reciclaje y revalorización.

7. Conclusiones y Perspectivas Futuras

Las crecientes preocupaciones ambientales relacionadas con la producción y eliminación tradicionales de polímeros demandan la búsqueda de alternativas sostenibles. Los LIs han emergido como agentes transformadores en la ciencia de los polímeros, ofreciendo soluciones innovadoras tanto como componentes funcionales dentro de los polímeros como medios de reacción ecológicos. Los LIs

presentan propiedades genuinas, como presión de vapor despreciable, alta estabilidad térmica y viscosidad ajustable, lo que los convierte en candidatos ideales para avanzar en la química verde. Su capacidad para disolver una amplia gama de compuestos, incluidos polímeros recalcitrantes, los posiciona como disolventes valiosos para la síntesis, modificación y reciclaje de polímeros.

La integración de LIs en la química de polímeros ha llevado a avances en diversos campos. Las fases de líquidos iónicos soportados (SILPs) y los poli(líquidos iónicos) (PILs) representan materiales novedosos que aprovechan las propiedades de los LIs y los polímeros, ampliando su potencial de aplicación en distintos sectores (p. ej., procesos de separación, materiales ignífugos).

Además, los LIs desempeñan un papel fundamental en el ámbito del reciclaje químico de polímeros. Su capacidad única para estabilizar (bio)catalizadores y simplificar los procesos de despolimerización subraya su gran potencial para abordar los desafíos asociados con la gestión de residuos plásticos. Al promover el reciclaje químico, los LIs contribuyen al modelo de economía circular, convirtiendo plásticos al final de su vida útil en recursos valiosos y reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles.

No obstante, la implementación industrial de LIs en el reciclaje de residuos enfrenta desventajas, principalmente debido al alto costo de estos componentes en relación con el bajo valor económico de los productos finales. Además, persisten preocupaciones sobre su sostenibilidad ambiental, específicamente cuestiones relacionadas con toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Por tanto, aún se requiere una investigación sustancial para llevar a los LIs del laboratorio a una escala industrial.

8. Bibliografía

- 1 The New Plastics Economy, <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-and-catalysing>, (accessed 7 January 2025).
- 2 H. Namazi, Polymers in our daily life, *Bioimpacts*, 2017, **7**, 73–74.
- 3 Hermann Staudinger Nobel Lecture, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/lecture/>, (accessed 7 January 2025).
- 4 M. T. Islam, Md. M. Rahman and N.-U.-S. Mazumder, in *Frontiers of Textile Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2020, pp. 13–59.
- 5 J. A. Barbosa-Nunez, H. Espinosa-Andrews, A. A. V. Cardona and J. N. Haro-Gonzalez, Polymer-based encapsulation in food products: a comprehensive review of applications and advancements, *J. Future Foods*, 2025, **5**, 36–49.
- 6 X. N. Lu, S. Qian, X. H. Wu, T. T. Lan, H. Zhang and J. S. Liu, Research progress of protein complex systems and their application in food: A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **265**, 130987.
- 7 K. Rojas, M. G. Verdugo-Molinares and A. A. Vallejo-Cardona, Use of encapsulating polymers of active compounds in the pharmaceutical and food industry, *Food Chem. Adv.*, 2024, **4**, 100619.
- 8 C. Dong, M. Petrovic and I. J. Davies, Applications of 3D printing in medicine: A review, *Ann. of 3D Print. Med.*, 2024, **14**, 100149.

- 9 P. Sanjarnia, M. L. Picchio, A. N. P. Solis, K. Schuhladen, P. M. Fliss, N. Politakos, L. Metterhausen, M. Calderon and E. R. Osorio-Blanco, Bringing innovative wound care polymer materials to the market: Challenges, developments, and new trends, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2024, **207**, 115217.
- 10 H. Wang, H. P. Li, C. K. Lee, N. S. M. Nanyan and G. S. Tay, A systematic review on utilization of biodiesel-derived crude glycerol in sustainable polymers preparation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **261**, 129536.
- 11 F. Y. Su, T. S. He, Z. M. He, Q. H. Yu and H. Y. Wang, Mechanism of Acrylate Emulsion-Modified Cement-Based Materials, *Molecules*, 2024, **29**, 1260.
- 12 J. R. Ghonia, N. G. Savani, V. Prajapati and B. Z. Dholakiya, A review on polyurethane based multifunctional materials synthesis for advancement in textile coating applications, *J. Polym. Res.*, 2024, **31**, 95.
- 13 M. R. Krishnan, H. Omar, A. Almohsin and E. H. Alsharaeh, An overview on nanosilica–polymer composites as high-performance functional materials in oil fields, *Polym. Bull.*, 2024, **81**, 3883–3933.
- 14 N. Karak, Ed., *Fundamentals Of Polymers: Raw Materials To Finish Products*, PHI Learning Pvt. Ltd., 2009.
- 15 Plastics Europe, The fast Facts 2023, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>, (accessed 21 November 2024).
- 16 Plastics Europe, the Facts 2022, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, (accessed 7 January 2025).
- 17 S. Mitchell, A. J. Martin, G. Guillen-Gosalbez and J. Perez-Ramirez, The Future of Chemical Sciences is Sustainable, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202318676.
- 18 K. Zheng, Y. Wu, Z. X. Hu, S. M. Wang, X. C. Jiao, J. C. Zhu, Y. F. Sun and Y. Xie, Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, 2023, **52**, 8–29.
- 19 H. Sardon and A. P. Dove, Plastics recycling with a difference, *Science*, 2018, **360**, 380–381.
- 20 P. F. Britt, G. W. Coates, K. I. Winey, J. Byers, E. Chen, B. Coughlin, C. Ellison, J. Garcia, A. Goldman, J. Guzman, J. Hartwig, B. Helms, G. Huber, C. Jenks, J. Martin, M. McCann, S. Miller, H. O'Neill, A. Sadow, S. Scott, L. Sita, D. Vlachos and R. Waymouth, *Report of the Basic Energy Sciences Roundtable on Chemical Upcycling of Polymers*, USDOE Office of Science (SC) (United States), 2019.
- 21 S. R. Nicholson, N. A. Rorrer, A. C. Carpenter and G. T. Beckham, Manufacturing energy and greenhouse gas emissions associated with plastics consumption, *Joule*, 2021, **5**, 673–686.
- 22 C. Y. Wang, Y. Liu, W. Q. Chen, B. Zhu, S. Qu and M. Xu, Critical review of global plastics stock and flow data, *J. Ind. Ecol.*, 2021, **25**, 1300–1317.
- 23 P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, From green to circular chemistry paved by biocatalysis, *Green Chem.*, 2023, **25**, 7041–7057.
- 24 R. Villa, E. Alvarez, R. Porcar, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis and P. Lozano, Ionic liquids as an enabling tool to integrate reaction and separation processes, *Green Chem.*, 2019, **21**, 6527–6544.
- 25 L. D. Ellis, N. A. Rorrer, K. P. Sullivan, M. Otto, J. E. McGeehan, Y. Roman-Leshkov, N. Wierckx and G. T. Beckham, Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling, *Nat. Catal.*, 2021, **4**, 539–556.
- 26 R. Salas, R. Villa, F. Velasco, F. G. Cirujano, S. Nieto, N. Martin, E. Garcia-Verdugo, J. Dupont and P. Lozano, Ionic liquids in polymer technology, *Green Chem.*, 2025, **6**, 1620–1651.
- 27 M. Krasnodebski, Reinventing the wheel: A critical look at one-world and circular chemistries, *Stud. Hist. Philos. Sci.*, 2022, **96**, 112–120.
- 28 E. Nikolaivits, B. Pantelic, M. Azeem, G. Taxeidis, R. Babu, E. Topakas, M. B. Fournet and J. Nikodinovic-Runic, Progressing Plastics Circularity: A Review of Mechano-Biocatalytic Approaches for Waste Plastic (Re)valorization, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2021, **9**, 696040.

- 29 H. Mutlu and L. Barner, Getting the Terms Right: Green, Sustainable, or Circular Chemistry?, *Macromol. Chem. Phys.*, 2022, **223**, 2200111.
- 30 Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance), 2018, vol. 312.
- 31 P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- 32 V. Tournier, S. Duquesne, F. Guillaumot, H. Cramail, D. Taton, A. Marty and I. Andre, Enzymes' Power for Plastics Degradation, *Chem. Rev.*, 2023, **123**, 5612–5701.
- 33 V. G. Zuin and K. Kummerer, Chemistry and materials science for a sustainable circular polymeric economy, *Nat. Rev. Mater.*, 2022, **7**, 76–78.
- 34 C. Salah, S. Cobo, J. Perez-Ramirez and G. Guillen-Gosalbez, Environmental Sustainability Assessment of Hydrogen from Waste Polymers, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**, 3238–3247.
- 35 A. Somoza-Tornos, A. Gonzalez-Garay, C. Pozo, M. Graells, A. Espuna and G. Guillen-Gosalbez, Realizing the Potential High Benefits of Circular Economy in the Chemical Industry: Ethylene Monomer Recovery via Polyethylene Pyrolysis, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 3561–3572.
- 36 Pacto Verde Europeo, <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/>, (accessed 13 January 2025).
- 37 ODS Objetivos de Desarrollo Sostenible, <https://www.pactomundial.org/que-puedes-hacer-tu/ods/>, (accessed 13 January 2025).
- 38 P. Lozano, Enzymes in neoteric solvents: From one-phase to multiphase systems, *Green Chem.*, 2010, **12**, 555–569.
- 39 S. Nieto, E. Alvarez-Gonzalez, J. M. Bernal, A. Donaire and P. Lozano, *Sustainable Catalysis in Ionic Liquids*, CRC Press, Boca Raton, 2018.
- 40 T. Christoff-Tempesta and T. H. Epps, Ionic-Liquid-Mediated Deconstruction of Polymers for Advanced Recycling and Upcycling, *ACS Macro Lett.*, 2023, **12**, 1058–1070.
- 41 J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667–3692.
- 42 P. Migowski, P. Lozano and J. Dupont, Imidazolium based ionic liquid-phase green catalytic reactions, *Green Chem.*, 2023, **25**, 1237–1260.
- 43 J. Dupont, B. C. Leal, P. Lozano, A. L. Monteiro, P. Migowski and J. D. Scholten, Ionic Liquids in Metal, Photo-, Electro-, and (Bio) Catalysis, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 5227–5420.
- 44 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, M. Alvaro and H. Garcia, Metal organic frameworks as catalysts in solvent-free or ionic liquid assisted conditions, *Green Chem.*, 2018, **20**, 86–107.
- 45 Y. Marcus, *Ionic Liquid Properties*, Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- 46 R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6357–6426.
- 47 E. I. Izgorodina and D. R. MacFarlane, Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 14659–14667.
- 48 D. F. Evans, S.-H. Chen, G. W. Schriver and E. M. Arnett, Thermodynamics of solution of nonpolar gases in a fused salt. Hydrophobic bonding behavior in a nonaqueous system, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 481–482.
- 49 R. Ludwig, A Simple Geometrical Explanation for the Occurrence of Specific Large Aggregated Ions in Some Protic Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15419–15422.
- 50 J. N. A. C. Lopes and A. A. H. Padua, Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3330–3335.
- 51 R. I. Canales and J. F. Brennecke, Comparison of Ionic Liquids to Conventional Organic Solvents for Extraction of Aromatics from Aliphatics, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61**, 1685–1699.

- 52 S. Aparicio, M. Atilhan and F. Karadas, Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 9580–9595.
- 53 K. N. Marsh, A. Deev, A. C. T. Wu, E. Tran and A. Klamt, Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents – A review, *Korean J. Chem. Eng.*, 2002, **19**, 357–362.
- 54 R. D. Rogers and G. A. Voth, Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1077–1078.
- 55 R. D. Rogers, Reflections on ionic liquids, *Nature*, 2007, **447**, 917–918.
- 56 R. D. Rogers and K. R. Seddon, Eds., *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, Oxford University Press, Washington, DC, 2002.
- 57 Y. C. Pei, Y. X. Zhang, J. Ma, M. H. Fan, S. J. Zhang and J. J. Wang, Ionic liquids for advanced materials, *Mater. Today Nano*, 2022, **17**, 100159.
- 58 Estrategia de sostenibilidad para las sustancias químicas - ECHA, <https://echa.europa.eu/es/hot-topics/chemicals-strategy-for-sustainability>, (accessed 14 January 2025).
- 59 Green Chemistry Toolkit - UNIDO initiative, <https://greenchemistry-toolkit.org/es/antecedentes-de-la-caja-de-herramientas-de-la-quimica-verde/>, (accessed 14 January 2025).
- 60 S. P. de Química, 7th International Conference on Ionic Liquid-Based Materials - ILMAT2023, <https://ilmat2023.events.chemistry.pt>, (accessed 14 January 2025).
- 61 International Conference EUCHEMSIL 2024, <https://euchemsil2024.org/>, (accessed 14 January 2025).
- 62 D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, M. Kar, S. Passerini, J. M. Pringle, H. Ohno, M. Watanabe, F. Yan, W. Zheng, S. Zhang and J. Zhang, Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 1–15.
- 63 P. Sun and D. W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **661**, 1–16.
- 64 D. Han and K. H. Row, Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology, *Molecules*, 2010, **15**, 2405–2426.
- 65 E. Wanigasekara, S. Perera, J. A. Crank, L. Sidisky, R. Shirey, A. Berthod and D. W. Armstrong, Bonded ionic liquid polymeric material for solid-phase microextraction GC analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 511–524.
- 66 H. Nie, N. S. Schausser, N. D. Dolinski, J. Hu, C. J. Hawker, R. A. Segalman and J. Read de Alaniz, Light-Controllable Ionic Conductivity in a Polymeric Ionic Liquid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 5123–5128.
- 67 A. A. Shamsuri, M. Z. M. Yusoff, K. Abdan and S. N. A. M. Jamil, Flammability properties of polymers and polymer composites combined with ionic liquids, *e-Polymers*, 2023, **23**, 20230060–20230075.
- 68 A. A. Shamsuri, S. N. A. M. Jamil and K. Abdan, The influence of ionic liquid pretreatment on the physicomechanical properties of polymer biocomposites: A mini-review, *e-Polymers*, 2022, **22**, 809–820.
- 69 P. Lozano, B. Bernal, I. Recio and M.-P. Belleville, A cyclic process for full enzymatic saccharification of pretreated cellulose with full recovery and reuse of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2631–2637.
- 70 A. Kamimura, T. Kawamoto and K. Fujii, Ionic Liquids for the Chemical Recycling of Polymeric Materials and Control of Their Solubility, *Chem. Rec.*, 2023, **23**, e202200269.
- 71 Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen and Z. Hou, Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications | Chemical Reviews, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6881–6928.
- 72 C. N. Dai, J. Zhang, C. P. Huang and Z. G. Lei, Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6929–6983.

- 73 S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, M. V. Quental, D. Mondal, M. G. Freire and J. A. P. Coutinho, Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6984–7052.
- 74 P. Lozano, J. M. Bernal, R. Piamtongkam, D. Fetzter and M. Vaultier, One-Phase Ionic Liquid Reaction Medium for Biocatalytic Production of Biodiesel, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1359–1363.
- 75 P. Lozano, R. Villa, R. Salas, E. Garcia-Verdugo, M. Macia, Procedimiento De Despolimerización De Poliuretano, WO/2024/013423, PCT/ES2023/070452, 2024.
- 76 R. Villa, F. J. Ruiz, F. Velasco, S. Nieto, R. Porcar, E. Garcia-Verdugo and P. Lozano, A Green Chemo-Enzymatic Approach for CO₂ Capture and Transformation into Bis(cyclic carbonate) Esters in Solvent-Free Media, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2024, **12**, 15033–15043.
- 77 H. O. LeClerc, H. C. Erythropel, A. Backhaus, D. S. Lee, D. R. Judd, M. M. Paulsen, M. Ishii, A. Long, L. Ratjen, G. Gonsalves Bertho, C. Deetman, Y. Du, M. K. M. Lane, P. V. Petrovic, A. T. Champlin, A. Bordet, N. Kaeffer, G. Kemper, J. B. Zimmerman, W. Leitner and P. T. Anastas, The CO₂ Tree: The Potential for Carbon Dioxide Utilization Pathways, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2025, **13**, 5–29.
- 78 L. J. He, L. Chen, B. H. Zheng, H. Zhou, H. Wang, H. Li, H. Zhang, C. C. Xu and S. Yang, Deep eutectic solvents for catalytic biodiesel production from liquid biomass and upgrading of solid biomass into 5-hydroxymethylfurfural, *Green Chem.*, 2023, **25**, 7410–7440.
- 79 C. Chiappe and D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 275–297.
- 80 R. Salas, R. Villa, S. Cano, S. Nieto, E. Garcia-Verdugo and P. Lozano, Biocatalytic hydrolysis of di-urethane model compounds in ionic liquid reaction media, *Catal. Today*, 2024, **430**, 114516–114523.
- 81 H. Wang, H. Zhou, Q. Yan, X. Wu and H. Zhang, Superparamagnetic nanospheres with efficient bifunctional acidic sites enable sustainable production of biodiesel from budget non-edible oils, *Energy Convers. Manag.*, 2023, **297**, 117758.
- 82 Y. Chen and T. C. Mu, Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents, *Green Chem. Eng.*, 2021, **2**, 174–186.
- 83 B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue and G. Gao, Are Ionic Liquids Chemically Stable?, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7113–7131.
- 84 Z. M. Xue, L. Qin, J. Y. Jiang, T. C. Mu and G. H. Gao, Thermal, electrochemical and radiolytic stabilities of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8382–8402.
- 85 P. Lozano, Enzymes in neoteric solvents: From one-phase to multiphase systems, *Green Chem.*, 2010, **12**, 555–569.
- 86 P. Lozano and G.-V. Eduardo, in *Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis*, ed. P. Dominguez de Maria, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 67–95.
- 87 B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell and J. R. Sangoro, Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 1232–1285.
- 88 A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, 2003, 70–71.
- 89 M. A. R. Martins, S. P. Pinho and J. A. P. Coutinho, Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures, *J. Solution Chem.*, 2019, **48**, 962–982.
- 90 Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S. N. Chen and G. F. Pauli, Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives, *J. Nat. Prod.*, 2018, **81**, 679–690.
- 91 Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. T. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, G. J. Witkamp and R. Verpoorte, Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology?, *Plant Physiol.*, 2011, **156**, 1701–1705.

- 92 Y. T. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte and Y. H. Choi, Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Anal. Chim. Acta*, 2013, **766**, 61–68.
- 93 M. C. Bubalo, T. Andreou, M. Panic, M. Radovic, K. Radošević and I. R. Redovniković, Natural multi-osmolyte cocktails form deep eutectic systems of unprecedented complexity: discovery, affordances and perspectives, *Green Chem.*, 2023, **25**, 3398–3417.
- 94 F. M. Perna, P. Vitale and V. Capriati, in *Deep Eutectic Solvents*, eds. D. J. Ramon and G. Guillena, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 111–134.
- 95 S. Perrone, F. Messa and A. Salomone, Towards Green Reductions in Bio-Derived Solvents, *Eur. J. Org. Chem.*, 2023, **26**, e202201494.
- 96 X. X. Li and K. H. Row, Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation, *J. Sep. Sci.*, 2016, **39**, 3505–3520.
- 97 L. N. Li, Y. M. Liu, Z. T. Wang, L. Yang and H. W. Liu, Development and applications of deep eutectic solvent derived functional materials in chromatographic separation, *J. Sep. Sci.*, 2021, **44**, 1098–1121.
- 98 A. K. Kumar, S. Sharma, G. Dixit, E. Shah, A. Patel and G. Boczkaj, Techno-economic evaluation of a natural deep eutectic solvent-based biorefinery: Exploring different design scenarios, *Biofpr.*, 2020, **14**, 746–763.
- 99 X. Ge, C. D. Gu, X. L. Wang and J. P. Tu, Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 8209–8229.
- 100 N. Saini and K. Kumar, in *CO₂-philic Polymers, Nanocomposites and Chemical Solvents*, eds. A. Kumar Nadda, S. Sharma and S. Kalia, Elsevier, 2023, pp. 193–216.
- 101 C. X. Zhu, C. M. Fan, Z. Z. Hao, W. Jiang, L. Zhang, G. X. Zeng, P. Sun and Q. X. Zhang, Molecular mechanism of waste polyethylene terephthalate recycling by the 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]decium acetate/ zinc acetate deep eutectic solvent: The crucial role of 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]decium cation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2022, **641**, 118681.
- 102 M. Logarusic, K. Subar, M. Nikolic, A. Jurinjak Tusek, A. Damjanovic, M. Radovic, I. Radojčić Redovniković, P. Znidarsic-Plazl, W. Kroutil and M. Cvjetko Bubalo, Harnessing the potential of deep eutectic solvents in biocatalysis: design strategies using CO₂ to formate reduction as a case study, *Front. Chem.*, 2024, **12**, 1467810.
- 103 V. Gotor-Fernandez and C. E. Paul, Deep eutectic solvents for redox biocatalysis, *J. Biotech.*, 2019, **293**, 24–35.
- 104 N. N. Zhang, P. Dominguez de Maria and S. Kara, Biocatalysis for the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients in Deep Eutectic Solvents: State-of-the-Art and Prospects, *Catalysts*, 2024, **14**, 84.
- 105 J. K. Wang, S. Z. Zhang, Z. Z. Ma and L. F. Yan, Deep eutectic solvents eutectogels: progress and challenges, *Green Chem. Eng.*, 2021, **2**, 359–367.
- 106 S. Marullo, A. Meli, F. Giannici and F. D'Anna, Supramolecular Eutecto Gels: Fully Natural Soft Materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 12598–12602.
- 107 G. de Gonzalo and C. E. Paul, Recent trends in synthetic enzymatic cascades promoted by alcohol dehydrogenases, *Curr. Opin. Green Sustain.*, 2021, **32**, 100548.
- 108 D. J. G. P. van Osch, C. H. J. T. Dietz, S. E. E. Warrag and M. C. Kroon, The Curious Case of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: A Story on the Discovery, Design, and Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 10591–10612.
- 109 A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis and A. R. C. Duarte, Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1063–1071.
- 110 F. M. Perna, P. Vitale and V. Capriati, Deep eutectic solvents and their applications as green solvents, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2020, **21**, 27–33.

- 111 S. Hong, H. L. Lian, X. Sun, D. Pan, A. Carranza, J. A. Pojman and J. D. Mota-Morales, Zinc-based deep eutectic solvent-mediated hydroxylation and demethoxylation of lignin for the production of wood adhesive, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 89599–89608.
- 112 Z. Knez, E. Markocic, M. Leitgeb, M. Primožic, M. K. Hrnčic and M. Skerget, Industrial applications of supercritical fluids: A review, *Energy*, 2014, **77**, 235–243.
- 113 T. R. Sekharan, O. Katari, S. N. Rahman, D. M. Pawde, A. Goswami, R. M. Chandira and T. Shunmugaperumal, Neoteric solvents for the pharmaceutical industry: an update, *Drug Discov. Today*, 2021, **26**, 1702–1711.
- 114 Z. Knez, M. Pantic, D. Cor, Z. Novak and M. K. Hrnčic, Are supercritical fluids solvents for the future?, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 2019, **141**, 107532.
- 115 A. Loppinet-Serani, C. Aymonier and F. Cansell, Supercritical water for environmental technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 583–589.
- 116 G. Brunner, *Gas Extraction*, Steinkopff Heidelberg, New York, 1st edn., 2014.
- 117 A. Bertucco and G. Vetter, Eds., *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 1st edn., 2001, vol. 9.
- 118 J. L. Martinez, Ed., *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, CRC Press, Boca Raton, 1st edn., 2007.
- 119 P. Lozano, S. Nieto, J. L. Serrano, J. Perez, G. Sanchez-Gomez, E. Garcia-Verdugo and S. V. Luis, Flow Biocatalytic Processes in Ionic Liquids and Supercritical Fluids, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2017, **14**, 65–74.
- 120 S. Bagheri, H. Bagheri, M. A. Sedghamiz and M. R. Rahimpour, in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, eds. Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed and A. M. Asiri, Elsevier, 2021, pp. 55–72.
- 121 C. A. Garcia-Gonzalez and I. Smirnova, Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **79**, 152–158.
- 122 C. West, Current trends in supercritical fluid chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, **410**, 6441–6457.
- 123 M. Yousefi, M. Rahimi-Nasrabadi, S. Mirsadeghi and S. M. Pourmortazavi, Supercritical Fluid Extraction of Pesticides and Insecticides from Food Samples and Plant Materials, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2021, **51**, 482–501.
- 124 J. Jung and M. Perrut, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *J. Supercrit. Fluids*, 2001, **20**, 179–219.
- 125 M. Perrut, Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review), *J. Supercrit. Fluids*, 2012, **66**, 359–371.
- 126 N. Ribeiro, G. C. Soares, V. Santos-Rosales, A. Concheiro, C. Alvarez-Lorenzo, C. A. Garcia-Gonzalez and A. L. Oliveira, A new era for sterilization based on supercritical CO₂ technology, *J. Biomed. Mater. Res. - B Appl. Biomater.*, 2020, **108**, 399–428.
- 127 Z. G. Shen, H. Z. Wang and G. S. Li, Numerical simulation of the cutting-carrying ability of supercritical carbon dioxide drilling at horizontal section, *Petrol. Explor. Dev.*, 2011, **38**, 233–236.
- 128 M. Turk and C. Erkey, Synthesis of supported nanoparticles in supercritical fluids by supercritical fluid reactive deposition: Current state, further perspectives and needs, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **134**, 176–183.
- 129 A. Ruiz-Rodriguez, T. Fornari, L. Jaime, E. Vazquez, B. Amador, J. A. Nieto, M. Yuste, M. Mercader and G. Reglero, Supercritical CO₂ extraction applied toward the production of a functional beverage from wine, *J. Supercrit. Fluids*, 2012, **61**, 92–100.
- 130 F. Temelli, Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids*, 2009, **47**, 583–590.

- 131 J. M. Bernal, P. Lozano, E. Garcia-Verdugo, M. I. Burguete, G. Sanchez-Gomez, G. Lopez-Lopez, M. Pucheault, M. Vaultier and S. V. Luis, Supercritical Synthesis of Biodiesel, *Molecules*, 2012, **17**, 8696–8719.
- 132 K. Tutek, A. Masek, A. Kosmalka and S. Cichosz, Application of Fluids in Supercritical Conditions in the Polymer Industry, *Polymers*, 2021, **13**, 729.
- 133 M. Hamidinejad, B. Zhao, A. Zandieh, N. Moghimian, T. Filleter and C. B. Park, Enhanced Electrical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polymer–Graphene Nanoplatelet Composites Fabricated via Supercritical-Fluid Treatment and Physical Foaming, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 30752–30761.
- 134 M. Goto, M. Sasaki and T. Hirose, Reactions of polymers in supercritical fluids for chemical recycling of waste plastics, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 1509–1515.
- 135 M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki and M. Goto, Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator, *Waste Manag.*, 2007, **27**, 1167–1177.
- 136 E. Garcia-Verdugo, B. Altava, M. I. Burguete, P. Lozano and S. V. Luis, Ionic liquids and continuous flow processes: a good marriage to design sustainable processes, *Green Chem.*, 2015, **17**, 2693–2713.
- 137 S. Wesselbaum, U. Hintermair and W. Leitner, Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid using an Integrated scCO₂ Process with Immobilized Catalyst and Base, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8585–8588.
- 138 G. Brunner, Applications of Supercritical Fluids, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2010, **1**, 321–342.
- 139 K. Broeckhoven, Advances in the limits of separation power in supercritical fluid chromatography, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2022, **146**, 116489.
- 140 S. Dehnen, L. L. Schafer, T. Lectka and A. Togni, Fluorine: A Very Special Element and Its Very Special Impacts on Chemistry, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 9013–9019.
- 141 W. Zhang, Green chemistry aspects of fluororous techniques—opportunities and challenges for small-scale organic synthesis, *Green Chem.*, 2009, **11**, 911–920.
- 142 C. Zhang, T. Tao, W. J. Yuan, L. Zhang, X. Q. Zhang, J. Yao, Y. Zhang and H. J. Lu, Fluorous Solid-Phase Extraction Technique Based on Nanographite Fluoride, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 4566–4572.
- 143 E. Perperi, Y. Huang, P. Angeli, G. Manos, C. R. Mathison, D. J. Cole-Hamilton, D. A. Adams and E. G. Hope, A continuous process concept for homogeneous catalysis in fluororous biphasic systems, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59**, 4983–4989.
- 144 D. Rauber, F. Philippi and R. Hempelmann, Catalyst retention utilizing a novel fluorinated phosphonium ionic liquid in Heck reactions under fluororous biphasic conditions, *J. Fluor. Chem.*, 2017, **200**, 115–122.
- 145 I. T. Horvath and J. Rabai, Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, *Science*, 1994, **266**, 72–75.
- 146 B. Betzemeier and P. Knochel, in *Modern Solvents in Organic Synthesis*, ed. P. Knochel, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999, pp. 60–78.
- 147 J. M. Zhang, J. Yu, X. Y. Zhang, J. S. He and J. Zhang, Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1273–1290.
- 148 N. K. Singha, K. Hong and J. W. Mays, in *Polymerized Ionic Liquids*, ed. A. Eftekhari, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 1–22.
- 149 K. L. Hong, H. W. Zhang, J. W. Mays, A. E. Visser, C. S. Brazel, J. D. Holbrey, W. M. Reichert and R. D. Rogers, Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages, *Chem. Commun.*, 2002, 1368–1369.

- 150 S. Harrisson, S. R. Mackenzie and D. M. Haddleton, Unprecedented solvent-induced acceleration of free-radical propagation of methyl methacrylate in ionic liquids, *Chem. Commun.*, 2002, 2850–2851.
- 151 S. Harrisson, S. R. Mackenzie and D. M. Haddleton, Pulsed Laser Polymerization in an Ionic Liquid: Strong Solvent Effects on Propagation and Termination of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5072–5075.
- 152 J. M. Lauzon, D. J. Arseneau, J. C. Brodovitch, J. a. C. Clyburne, P. Cormier, B. McCollum and K. Ghandi, Generation and detection of the cyclohexadienyl radical in phosphonium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5957–5962.
- 153 K. Bica and P. Gaertner, Applications of Chiral Ionic Liquids, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **2008**, 3235–3250.
- 154 K. J. Wang, K. Amin, Z. S. An, Z. X. Cai, H. Chen, H. Z. Chen, Y. P. Dong, X. Feng, W. Q. Fu, J. B. Gu, Y. C. Han, D. D. Hu, R. R. Hu, D. Huang, F. Huang, F. H. Huang, Y. Z. Huang, J. Jin, X. Jin, Q. Q. Li, T. F. Li, Z. Li, Z. B. Li, J. G. Liu, J. Liu, S. Y. Liu, H. S. Peng, A. J. Qin, X. Qing, Y. Q. Shen, J. B. Shi, X. M. Sun, B. Tong, B. Wang, H. Wang, L. X. Wang, S. Wang, Z. X. Wei, T. Xie, C. Y. Xu, H. P. Xu, Z. K. Xu, B. Yang, Y. L. Yu, X. Zeng, X. W. Zhan, G. Z. Zhang, J. Zhang, M. Q. Zhang, X. Z. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Y. Zhang, C. S. Zhao, W. F. Zhao, Y. F. Zhou, Z. X. Zhou, J. T. Zhu, X. Zhu and B. Z. Tang, Advanced functional polymer materials, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 1803–1915.
- 155 V. Strehmel, Ionische Flüssigkeiten in der Polymersynthese, *Chem. Ing. Tech.*, 2011, **83**, 1443–1453.
- 156 N. Winterton, Solubilization of polymers by ionic liquids, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4281–4293.
- 157 C. P. Mehnert, Supported Ionic Liquid Catalysis, *Chem: Eur J.*, 2005, **11**, 50–56.
- 158 V. Sans, N. Karbass, M. I. Burguete, V. Compan, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis and M. Pawlak, Polymer-Supported Ionic-Liquid-Like Phases (SILLPs): Transferring Ionic Liquid Properties to Polymeric Matrices, *Chem: Eur J.*, 2011, **17**, 1894–1906.
- 159 B. Altava, V. Compan, A. Andrio, L. F. del Castillo, S. Molla, M. I. Burguete, E. Garcia-Verdugo and S. V. Luis, Conductive films based on composite polymers containing ionic liquids absorbed on crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs), *Polymer*, 2015, **72**, 69–81.
- 160 D. Valverde, R. Porcar, P. Lozano, E. Garcia-Verdugo and S. V. Luis, Multifunctional Polymers Based on Ionic Liquid and Rose Bengal Fragments for the Conversion of CO₂ to Carbonates, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 2309–2318.
- 161 D. Valverde, I. Munoz, E. Garcia-Verdugo, B. Altava and S. V. Luis, Preparation of Nanofibers Mats Derived from Task-Specific Polymeric Ionic Liquid for Sensing and Catalytic Applications, *Polymers*, 2021, **13**, 3110.
- 162 S. Marchetti, C. Tinajero, G. Palmara, E. Garcia-Verdugo, I. Roppolo, M. Zanatta and V. Sans, High-resolution 3D printable inks based on functional polymeric ionic liquids for applications in carbon dioxide valorization, *Addit. Manuf.*, 2024, **89**, 104304.
- 163 S. Y. Zhang, Q. Zhuang, M. Zhang, H. Wang, Z. M. Gao, J. K. Sun and J. Yuan, Poly(ionic liquid) composites, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 1726–1755.
- 164 A. S. Shaplov, R. Marcilla and D. Mecerreyes, Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s, *Electrochim. Acta*, 2015, **175**, 18–34.
- 165 W. Y. Zhang, Z. Kochovski, Y. Lu, B. V. K. J. Schmidt, M. Antonietti and J. Y. Yuan, Internal Morphology-Controllable Self-Assembly in Poly(Ionic Liquid) Nanoparticles, *ACS Nano*, 2016, **10**, 7731–7737.
- 166 R. van Reis and A. Zydney, Membrane separations in biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2001, **12**, 208–211.
- 167 X. Q. Cheng, Z. X. Wang, X. Jiang, T. X. Li, C. H. Lau, Z. H. Guo, J. Ma and L. Shao, Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials, *Prog. Mater. Sci.*, 2018, **92**, 258–283.

- 168 X. Zhang, S. Xu, J. K. Zhou, W. F. Zhao, S. D. Sun and C. S. Zhao, Anion-Responsive Poly(ionic liquid)s Gating Membranes with Tunable Hydrodynamic Permeability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 32237–32247.
- 169 R. Porcar, D. Nuevo, E. Garcia-Verdugo, P. Lozano, J. Sanchez-Marcano, M. I. Burguete and S. V. Luis, New porous monolithic membranes based on supported ionic liquid-like phases for oil/water separation and homogenous catalyst immobilisation, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 2385–2388.
- 170 W. Bi, M. Tian and K. H. Row, Solid-phase extraction of matrine and oxymatrine from *Sophora Flavescens* Ait using amino-imidazolium polymer, *J. Sep. Sci.*, 2010, **33**, 1739–1745.
- 171 M. Tian, H. Yan and K. H. Row, Solid-Phase Extraction of Caffeine and Theophylline from Green Tea by a New Ionic Liquid-Modified Functional Polymer Sorbent, *Anal. Lett.*, 2009, **43**, 110–118.
- 172 A. Castell, N. Arroyo-Manzanares, P. Vinas, I. Lopez-Garcia and N. Campillo, Advanced materials for magnetic solid-phase extraction of mycotoxins: A review, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2024, **178**, 117826.
- 173 M. L. Chen, Y. N. Zhao, D. W. Zhang, Y. Tian and J. H. Wang, The immobilization of hydrophilic ionic liquid for Cr(VI) retention and chromium speciation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 1688–1694.
- 174 M. R. Hossain, S. Singh, G. D. Sharma, S. A. Apostu and P. Bansal, Overcoming the shock of energy depletion for energy policy? Tracing the missing link between energy depletion, renewable energy development and decarbonization in the USA, *Energy Policy*, 2023, **174**, 113469.
- 175 J. N. Wang and W. Azam, Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries, *Geosci. Front.*, 2024, **15**, 101757.
- 176 P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science*, 2014, **343**, 1210–1211.
- 177 P. Jezowski, O. Crosnier, E. Deunf, P. Poizot, F. Béguin and T. Brousse, Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 167–173.
- 178 S. S. Pan, M. Yao, J. H. Zhang, B. Li, C. X. Xing, X. L. Song, P. P. Su and H. T. Zhang, Recognition of Ionic Liquids as High-Voltage Electrolytes for Supercapacitors, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 261.
- 179 P. C. Marr and A. C. Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, 2016, **18**, 105–128.
- 180 L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen and H. X. Yang, Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 610–614.
- 181 J. H. Zhang, H. T. Zhang, Y. Q. Zhang, J. W. Zhang, H. Y. He, X. X. Zhang, J. J. Shim and S. J. Zhang, Unveiling of the energy storage mechanisms of multi -modified (Nb2O5@C)/rGO nanoarrays as anode for high voltage supercapacitors with formulated ionic liquid electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2019, **313**, 532–543.
- 182 I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati and S. Passerini, Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 500–513.
- 183 A. Alashkar, A. Al-Othman, M. Tawalbeh and M. Qasim, A Critical Review on the Use of Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Membranes*, 2022, **12**, 178.
- 184 M. Muthukumar, N. Rengarajan, B. Velliyangiri, M. A. Omprakas, C. B. Rohit and U. K. Raja, The development of fuel cell electric vehicles – A review, *Mater. Today: Proc.*, 2021, **45**, 1181–1187.
- 185 R. Haider, Y. C. Wen, Z. F. Ma, D. P. Wilkinson, L. Zhang, X. X. Yuan, S. Q. Song and J. J. Zhang, High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 1138–1187.

- 186 G. Q. Li, W. Kujawski and E. Rynkowska, Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC), *Rev. Chem. Eng.*, 2022, **38**, 327–346.
- 187 H. X. Zhang, J. Y. Liang, B. W. Xia, Y. Li and S. F. Du, Ionic liquid modified Pt/C electrocatalysts for cathode application in proton exchange membrane fuel cells, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2019, **13**, 695–701.
- 188 N. A. H. Rosli, K. S. Loh, W. Y. Wong, R. M. Yunus, T. K. Lee, A. Ahmad and S. T. Chong, Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, 632.
- 189 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM D2863-19, ASTM International, 2023, <https://www.astm.org/d2863-19.html>.
- 190 Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index, ISO 4589-2:2017, International Organization for Standardization (ISO), 2017, <https://www.iso.org/standard/60786.html>.
- 191 A. B. Morgan and M. Bundy, Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics, *Fire and Materials*, 2007, **31**, 257–283.
- 192 H. H. Zhou, S. Tan, C. H. Wang and Y. Wu, Enhanced flame retardancy of flexible polyurethane foam with low loading of liquid halogen-free phosphonium thiocyanate, *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, **195**, 109789.
- 193 T. Boinowitz, R. Borgogelli and W. Gower, Impact of Silicone Surfactants on the Flammability of Flexible Slabstock Foam – Comparison of California TB 117/draft 2002 with Established Flammability Tests, *J. Cell. Plast.*, 2004, **40**, 299–313.
- 194 Y. J. Chen, Y. F. Luo, X. H. Guo, L. J. Chen and D. M. Jia, The Synergistic Effect of Ionic Liquid-Modified Expandable Graphite and Intumescent Flame-Retardant on Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams, *Materials*, 2020, **13**, 3095.
- 195 C. M. Jiao, Y. L. Zhang, S. X. Li and X. L. Chen, Flame retardant effect of 1-aminoethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in thermoplastic polyurethane elastomer, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2021, **145**, 173–184.
- 196 X. L. Chen, C. Y. Ma and C. M. Jiao, Synergistic effects between [Emim]PF₆ and aluminum hypophosphite on flame retardant thermoplastic polyurethane, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 67409–67417.
- 197 T. T. Luo, C. M. Jiao, X. L. Chen and H. Z. Jiang, Flame-retardant effect of modified molecular sieve by ionic liquid in TPU, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2022, **147**, 4141–4150.
- 198 W. W. Zhang, H. J. Wu, W. H. Meng, M. J. Zhang, W. Y. Xie, G. Bian and H. Q. Qu, Synthesis of activated carbon and different types phosphomolybdate ionic liquid composites for flame retardancy of poly(vinyl chloride), *Mater. Res. Express*, 2019, **6**, 075303.
- 199 S. Latifi, A. Boukhriss, S. Saoiabi, A. Saoiabi and S. Gmouh, Flame retardant coating of textile fabrics based on ionic liquids with self-extinguishing, high thermal stability and mechanical properties, *Polym. Bull.*, 2023, **80**, 9253–9274.
- 200 K. S. Egorova, E. G. Gordeev and V. P. Ananikov, Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7132–7189.
- 201 D. M. Correia, L. C. Fernandes, M. M. Fernandes, B. Hermenegildo, R. M. Meira, C. Ribeiro, S. Ribeiro, J. Reguera and S. Lanceros-Mendez, Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 2401.
- 202 N. Nikfarjam, M. Ghomi, T. Agarwal, M. Hassanpour, E. Sharifi, D. Khorsandi, M. A. Khan, F. Rossi, A. Rossetti, E. N. Zare, N. Rabiee, D. Afshar, M. Vosough, T. K. Maiti, V. Mattoli, E. Lichtfouse, F. R. Tay and P. Makvandi, Antimicrobial Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2104148.
- 203 Y. X. Wu, J. H. Wang, L. Li, X. Fei, L. Q. Xu, Y. Wang, J. Tian and Y. Li, A novel hydrogel with self-healing property and bactericidal activity, *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **584**, 484–494.

- 204 W. J. Shen, X. B. Chen, J. B. Luan, D. N. Wang, L. Yu and J. D. Ding, Sustained Codelivery of Cisplatin and Paclitaxel via an Injectable Prodrug Hydrogel for Ovarian Cancer Treatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 40031–40046.
- 205 Y. H. Zheng, Y. L. Cheng, J. J. Chen, J. X. Ding, M. Q. Li, C. Li, J. C. Wang and X. S. Chen, Injectable Hydrogel–Microsphere Construct with Sequential Degradation for Locally Synergistic Chemotherapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 3487–3496.
- 206 M. Kuddushi, D. Ray, V. Aswal, C. Hoskins and N. Malek, Poly(vinyl alcohol) and Functionalized Ionic Liquid-Based Smart Hydrogels for Doxorubicin Release, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2020, **3**, 4883–4894.
- 207 K. N. Ganesh, D. Q. Zhang, S. J. Miller, K. Rossen, P. J. Chirik, M. C. Kozlowski, J. B. Zimmerman, B. W. Brooks, P. E. Savage, D. T. Allen and A. M. Voutchkova-Kostal, Green Chemistry: A Framework for a Sustainable Future, *Environ. Sci. Technol.*, 2021, **55**, 8459–8463.
- 208 X. Chen, Y. D. Wang and L. Zhang, Recent Progress in the Chemical Upcycling of Plastic Wastes, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 4137–4151.
- 209 H. Chen, K. Wan, Y. Y. Zhang and Y. Q. Wang, Waste to Wealth: Chemical Recycling and Chemical Upcycling of Waste Plastics for a Great Future, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 4123–4136.
- 210 E. Barnard, J. J. R. Arias and W. Thielemans, Chemolytic depolymerisation of PET: a review, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3765–3789.
- 211 Z. Aayanifard, A. Khan, M. Naveed, J. Schager and M. Rabnawaz, Rapid depolymerization of PET by employing an integrated melt-treatment and diols, *Polymer*, 2023, **265**, 125585.
- 212 N. Yan, Recycling plastic using a hybrid process, *Science*, 2022, **378**, 132–133.
- 213 A. Chaudhary and R. Srivastava, Ionic Liquid-Assisted Depolymerization of Condensation Polymers: A Review, *ChemistrySelect*, 2023, **8**, e202301709.
- 214 E. M. Krall, T. W. Klein, R. J. Andersen, A. J. Nett, R. W. Glasgow, D. S. Reader, B. C. Dauphinais, S. P. Mc Ilrath, A. A. Fischer, M. J. Carney, D. J. Hudson and N. J. Robertson, Controlled hydrogenative depolymerization of polyesters and polycarbonates catalyzed by ruthenium(ii) PNN pincer complexes, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 4884.
- 215 C. Y. Wang and O. El-Sepelgy, Reductive depolymerization of plastics catalyzed with transition metal complexes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, **32**, 100547.
- 216 I. Vollmer, M. J. F. Jenks, M. C. P. Roelands, R. J. White, T. van Harmelen, P. de Wild, G. P. van der Laan, F. Meirer, J. T. F. Keurentjes and B. M. Weckhuysen, Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15402–15423.
- 217 R. A. Sheldon and D. Brady, Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future, *ChemSusChem*, 2022, **15**, e202102628.
- 218 M. M. C. H. van Schie, J. D. Sporing, M. Bocola, P. D. de Maria and D. Rother, Applied biocatalysis beyond just buffers – from aqueous to unconventional media. Options and guidelines, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3191–3206.
- 219 R. Koshti, L. Mehta and N. Samarth, Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate: A Mini-Review, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 3520–3529.
- 220 C. G. Yoo, Y. Q. Pu and A. J. Ragauskas, Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization, *Curr. Opin. Green Sustain.*, 2017, **5**, 5–11.
- 221 R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4974–4975.
- 222 M. Isik, H. Sardon and D. Mecerreyes, Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials, *Int. J. Mol. Sci.*, 2014, **15**, 11922–11940.
- 223 A. Kamimura, T. Okagawa, N. Oyama, T. Otsuka and M. Yoshimoto, Combination use of hydrophobic ionic liquids and LiCl as a good reaction system for the chemical conversion of cellulose to glucose, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2816.

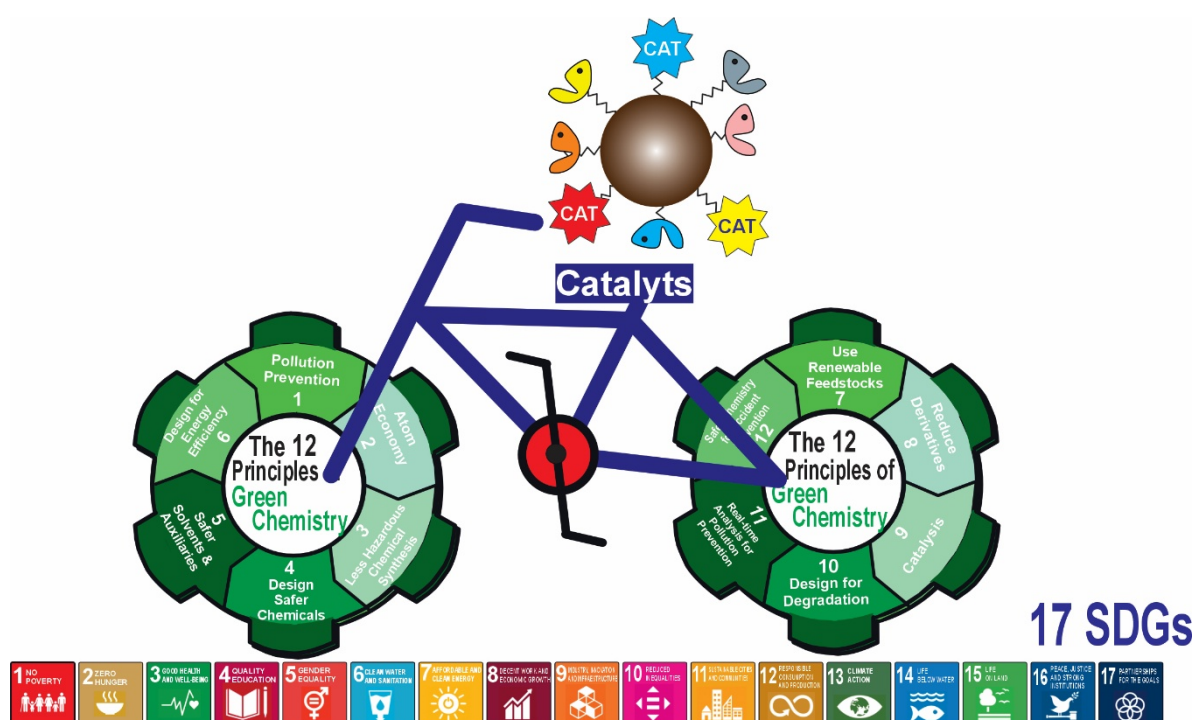
- 224 B. Azimi, H. Maleki, V. Gigante, R. Bagherzadeh, A. Mezzetta, M. Milazzo, L. Guazzelli, P. Cinelli, A. Lazzeri and S. Danti, Cellulose-based fiber spinning processes using ionic liquids, *Cellulose*, 2022, **29**, 3079–3129.
- 225 Ioncell, <https://ioncell.fi/>, (accessed 9 January 2025).
- 226 H. Sixta, M. Hummel, K. Le Boulch, I. K. A. Kilpelainen, A. W. T. King, J. K. J. Helminen and S. Hellsten, A Process for Making a Cellulose Fibre or Film, WO/2018/138416, PCT/FI2018/050070, 2018.
- 227 A. Michud, M. Tanttu, S. Asaadi, Y. B. Ma, E. Netti, P. Kaariainen, A. Persson, A. Berntsson, M. Hummel and H. Sixta, Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell, *Text. Res. J.*, 2016, **86**, 543–552.
- 228 J. Ma, M. Hummel, I. Kontro and H. Sixta, High performance man-made cellulosic fibres from recycled newsprints, *Green Chem.*, 2018, **20**, 160–169.
- 229 S. Asaadi, M. Hummel, S. Hellsten, T. Harkasalmi, Y. B. Ma, A. Michud and H. Sixta, Renewable High-Performance Fibers from the Chemical Recycling of Cotton Waste Utilizing an Ionic Liquid, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 3250–3258.
- 230 Sustainable, lignin-based biopolymers, <https://www.borregaard.com/product-areas/lignin>, (accessed 20 March 2025).
- 231 S. E. Lebo Jr., J. D. Gargulak and T. J. McNally, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- 232 Y. Q. Pu, N. Jiang and A. J. Ragauskas, Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, 2007, **27**, 23–33.
- 233 W. E. S. Hart, J. B. Harper and L. Aldous, The effect of changing the components of an ionic liquid upon the solubility of lignin, *Green Chem.*, 2015, **17**, 214–218.
- 234 M. Hashmi, Q. N. Sun, J. M. Tao, T. Wells, A. A. Shah, N. Labbe and A. J. Ragauskas, Comparison of autohydrolysis and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.*, 2017, **224**, 714–720.
- 235 P. Y. S. Nakasu, T. C. Pin, J. P. Hallett, S. C. Rabelo and A. C. Costa, In-depth process parameter investigation into a protic ionic liquid pretreatment for 2G ethanol production, *Renew. Energy*, 2021, **172**, 816–828.
- 236 I. Younes and M. Rinaudo, Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications, *Mar. Drugs*, 2015, **13**, 1133–1174.
- 237 A. Samir, F. H. Ashour, A. A. A. Hakim and M. Bassyouni, Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications, *npj Mater. Degrad.*, 2022, **6**, 1–28.
- 238 S. S. Silva, J. F. Mano and R. L. Reis, Ionic liquids in the processing and chemical modification of chitin and chitosan for biomedical applications, *Green Chem.*, 2017, **19**, 1208–2020.
- 239 L. X. Mu, L. Q. Wu, S. Q. Wu, Q. F. Ye and Z. B. Zhong, Progress in chitin/chitosan and their derivatives for biomedical applications: Where we stand, *Carbohydr. Polym.*, 2024, **343**, 122233.
- 240 E. Khor, in *Chitin*, eds. V. Tech and E. Khor, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2001, pp. 63–72.
- 241 R. Sulthan, A. Reghunadhan and S. Sambhudevan, A new era of chitin synthesis and dissolution using deep eutectic solvents- comparison with ionic liquids, *J. Mol. Liq.*, 2023, **380**, 121794.
- 242 H. B. Xie, S. B. Zhang and S. H. Li, Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂, *Green Chem.*, 2006, **8**, 630–633.
- 243 J. L. Shamshina, P. S. Barber, G. Gurau, C. S. Griggs and R. D. Rogers, Pulping of Crustacean Waste Using Ionic Liquids: To Extract or Not To Extract, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6072–6081.
- 244 C. Campalani, I. Bertuol, C. Bersani, R. Calmanti, S. Filonenko, D. Rodriguez-Padron, M. Selva and A. Perosa, Green extraction of chitin from hard spider crab shells, *Carbohydr. Polym.*, 2024, **345**, 122565.

- 245 A. Kamimura and S. Yamamoto, An Efficient Method To Depolymerize Polyamide Plastics: A New Use of Ionic Liquids, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 2533–2535.
- 246 A. Kamimura and S. Yamamoto, A novel depolymerization of nylons in ionic liquids, *Polym. Adv. Technol.*, 2008, **19**, 1391–1395.
- 247 S. Yamamoto and A. Kamimura, Preparation of Novel Functionalized Ammonium Salts that Effectively Catalyze Depolymerization of Nylon-6 in Ionic Liquids, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 1016–1017.
- 248 A. Kamimura, Y. Shiramatsu and T. Kawamoto, Depolymerization of polyamide 6 in hydrophilic ionic liquids, *Green Energy Environ.*, 2019, **4**, 166–170.
- 249 B. Jiang, X. W. Tantai, L. H. Zhang, L. Hao, Y. L. Sun, L. Deng and Z. Q. Shi, Synthesis of chlorostannate(II) ionic liquids and their novel application in the preparation of highquality L-lactide, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 50747.
- 250 X. Y. Song, X. J. Zhang, H. Wang, F. S. Liu, S. T. Yu and S. W. Liu, Methanolysis of poly(lactic acid) (PLA) catalyzed by ionic liquids, *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 2760–2764.
- 251 X. Y. Song, H. Wang, X. Q. Yang, F. S. Liu, S. T. Yu and S. W. Liu, Hydrolysis of poly(lactic acid) into calcium lactate using ionic liquid [Bmim][OAc] for chemical recycling, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **110**, 65–70.
- 252 H. Q. Liu, R. Y. Zhao, X. Y. Song, F. S. Liu, S. T. Yu, S. W. Liu and X. P. Ge, Lewis Acidic Ionic Liquid [Bmim]FeCl₄ as a High Efficient Catalyst for Methanolysis of Poly (lactic acid), *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 2298–2305.
- 253 X. Y. Song, Z. Q. Bian, Y. H. Hui, H. Wang, F. S. Liu and S. T. Yu, Zn-Acetate-Containing ionic liquid as highly active catalyst for fast and mild methanolysis of Poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **168**, 108937.
- 254 F. S. Liu, J. Guo, P. H. Zhao, Y. Q. Gu, J. Gao and M. S. Liu, Facile synthesis of DBU-based protic ionic liquid for efficient alcoholysis of waste poly(lactic acid) to lactate esters, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **167**, 124–129.
- 255 F. S. Liu, L. Li, S. T. Yu, Z. G. Lv and X. P. Ge, Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac], *J. Hazard. Mater.*, 2011, **189**, 249–254.
- 256 M. S. Liu, J. Guo, Y. Q. Gu, J. Gao, F. S. Liu and S. T. Yu, Pushing the Limits in Alcoholysis of Waste Polycarbonate with DBU-Based Ionic Liquids under Metal- and Solvent-Free Conditions, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 13114–13121.
- 257 F. S. Liu, J. Guo, P. H. Zhao, M. K. Jia, L. Liu Meng Shuai and J. Gao, Novel succinimide-based ionic liquids as efficient and sustainable media for methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A (BPA) under mild conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **169**, 108996.
- 258 N. George and T. Kurian, Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 14185–14198.
- 259 H. Wang, Z. X. Li, Y. Q. Liu, X. P. Zhang and S. J. Zhang, Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1568.
- 260 T. L. Wang, X. Gong, C. C. Shen, G. R. Yu and X. C. Chen, Formation of Bis(hydroxyethyl) terephthalate from waste plastic using ionic liquid as catalyst, *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **190**, 109601.
- 261 T. L. Wang, C. C. Shen, G. R. Yu and X. C. Chen, Metal ions immobilized on polymer ionic liquid as novel efficient and facile recycled catalyst for glycolysis of PET, *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **194**, 109751.
- 262 S. Marullo, C. Rizzo, N. T. Dintcheva and F. D’Anna, Amino Acid-Based Cholinium Ionic Liquids as Sustainable Catalysts for PET Depolymerization, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 15157–15165.
- 263 S. J. Chen, W. H. Shi, H. D. Cheng, H. Zhang, Z. W. Zhang and C. N. Fu, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste catalyzed by mixed Lewis acidic ionic liquids, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2021, **143**, 3489–3497.

- 264 S. Najafi-Shoa, M. Barikani, M. Ehsani and M. Ghaffari, Cobalt-based ionic liquid grafted on graphene as a heterogeneous catalyst for poly (ethylene terephthalate) glycolysis, *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **192**, 109691.
- 265 F. S. Liu, X. Cui, S. T. Yu, Z. Li and X. P. Ge, Hydrolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids as solvent and catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 3561–3565.
- 266 H. B. Hu, Y. Wu and Z. M. Zhu, Optimization of Microwave-Assisted Preparation of TPA from Waste PET Using Response Surface Methodology, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 375–382.
- 267 Z. Q. Jiang, D. X. Yan, J. Y. Xin, F. Li, M. Q. Guo, Q. Zhou, J. L. Xu, Y. F. Hu and X. M. Lu, Poly(ionic liquid)s as efficient and recyclable catalysts for methanolysis of PET, *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, **199**, 109905.
- 268 R. M. Musale and S. R. Shukla, Deep eutectic solvent as effective catalyst for aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste, *Int. J. Plast. Technol.*, 2016, **20**, 106–120.
- 269 A. Magnin, L. Entzmann, E. Pollet and L. Averous, Breakthrough in polyurethane bio-recycling: An efficient laccase-mediated system for the degradation of different types of polyurethanes, *Waste Manag.*, 2021, **132**, 23–30.
- 270 X. L. Luo and Y. B. Li, Synthesis and Characterization of Polyols and Polyurethane Foams from PET Waste and Crude Glycerol, *J. Polym. Environ.*, 2014, **22**, 318–328.
- 271 EUROPUR, <https://europur.org/>, (accessed 31 January 2025).
- 272 J. Chow, P. Perez-Garcia, R. Dierkes and W. R. Streit, Microbial enzymes will offer limited solutions to the global plastic pollution crisis, *Microb. Biotechnol.*, 2023, **16**, 195–217.
- 273 The End-of-Life of Flexible Polyurethane Foam From Mattresses and Furniture - EUROPUR, <https://europur.org/the-end-of-life-of-flexible-polyurethane-foam-from-mattresses-and-furniture/>, (accessed 10 January 2025).
- 274 L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, Pearson, 8th edn., 2012.
- 275 A. Magnin, E. Pollet and L. Averous, in *Methods in Enzymology*, eds. G. Weber, U. T. Bornscheuer and R. Wei, Academic Press, 2021, vol. 648, pp. 317–336.
- 276 A. Raczynska, A. Gora and I. Andre, An overview on polyurethane-degrading enzymes, *Biotechnol. Adv.*, 2024, **77**, 108439.
- 277 Z. H. Yuan, R. Nag and E. Cummins, Ranking of potential hazards from microplastics polymers in the marine environment, *J. Hazard. Mater.*, 2022, **429**, 128399.
- 278 L. Zimmermann, G. Dierkes, T. A. Ternes, C. Volker and M. Wagner, Benchmarking the in Vitro Toxicity and Chemical Composition of Plastic Consumer Products, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 11467–11477.
- 279 D. Simon, A. M. Borreguero, A. de Lucas and J. F. Rodriguez, Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manag.*, 2018, **76**, 147–171.
- 280 D. Simon, A. M. Borreguero, A. de Lucas and J. F. Rodriguez, Valorization of crude glycerol as a novel transesterification agent in the glycolysis of polyurethane foam waste, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **121**, 126–136.
- 281 D. Simon, A. M. Borreguero, A. De Lucas, C. Gutierrez and J. F. Rodriguez, in *Environment, Energy and Climate Change I*, eds. E. Jimenez, B. Cabanas and G. Lefebvre, Springer, 2014, vol. 32, pp. 229–260.
- 282 G. Rossignolo, G. Malucelli and A. Lorenzetti, Recycling of polyurethanes: where we are and where we are going, *Green Chem.*, 2024, **26**, 1132–1152.
- 283 H. Zhang, X. J. Cui, H. L. Wang, Y. Q. Wang, Y. H. Zhao, H. Ma, L. Chai, Y. X. Wang, X. L. Hou and T. S. Deng, Degradation of polycarbonate-based polyurethane via selective cleavage of carbamate and urea bonds, *Polym. Degrad. Stab.*, 2020, **181**, 109342.

Capítulo 2:

Objetivos



La imagen utilizada como portada de este capítulo ha sido adaptada, con autorización, de la siguiente publicación: *Green Chem.*, **2023**, 25, 7041–7057. <https://doi.org/10.1039/d3gc01878d>.

El impacto ambiental derivado de la producción y acumulación de residuos plásticos ha generado una necesidad urgente de desarrollar estrategias de reciclaje eficientes y sostenibles, que permitan preservar nuestra calidad de vida y fomenten procesos productivos basados en la economía circular. En este contexto, los residuos de espumas de poliuretano (PUFWs, del inglés *Polyurethane Foam Wastes*) representan un desafío particular debido a su alta estabilidad química y dificultad de degradación mediante métodos convencionales, lo que conlleva que actualmente sean bien su destrucción por incineración, o bien su enterramiento en vertederos, las estrategias generalizadas para su eliminación. La dependencia de recursos fósiles en su producción y la ausencia de estrategias de reciclaje eficientes han impulsado la necesaria y urgente búsqueda de nuevas tecnologías alineadas con los principios de la química verde y la economía circular.

Una de las estrategias más prometedoras en este ámbito es la despolimerización química y enzimática de los PUFWs para obtener sus unidades monoméricas reutilizables, como polioles y diaminas. Sin embargo, la implementación industrial de estos procesos se enfrenta a dificultades significativas, que incluyen la necesidad de emplear condiciones extremas de reacción (200-400 °C), la limitada eficiencia y selectividad de las transformaciones catalíticas necesarias, la baja calidad de los productos obtenidos, que resultan con un marcado color negro, y la viabilidad económica de los procesos. En este contexto, los líquidos iónicos (LIs) han surgido como medios de reacción versátiles y sostenibles que pueden mejorar la eficiencia y selectividad de dichos procesos.

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo general desarrollar y optimizar un proceso sostenible, basado en la combinación de las tecnologías de los LIs y de los procesos (bio)catalíticos, para la conseguir una rápida y eficiente despolimerización de PUFWs bajo condiciones suaves (<100 °C, 1 atm). Se busca no solo demostrar la viabilidad técnica de esta estrategia, sino también diseñar métodos eficientes para la recuperación de monómeros puros y la reutilización de los medios de reacción, facilitando su integración en procesos industriales.

Para alcanzar este objetivo general, se han definido los siguientes objetivos específicos:

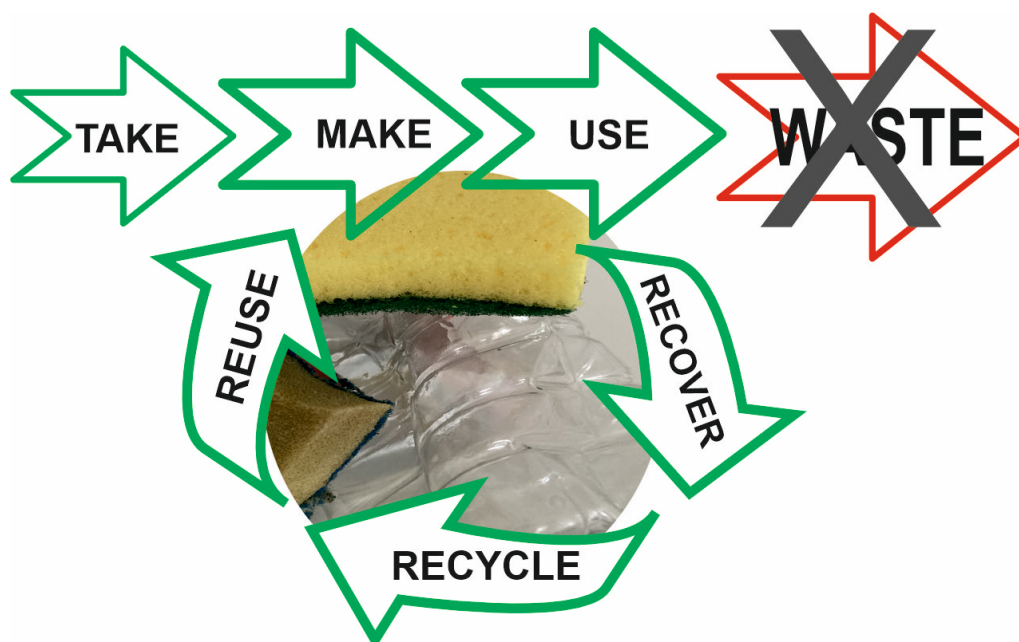
1. **Análisis exhaustivo del estado del arte** en el campo de la síntesis, modificación y degradación de polímeros mediante enfoques sostenibles. Para abordar este objetivo, se ha realizado una revisión crítica de la literatura, con énfasis en el papel de los LIs como medios alternativos y aditivos en la química de polímeros. En este sentido, se han evaluado tanto las aplicaciones de estos solventes neotéricos en procesos de síntesis y reciclaje de polímeros, como de almacenamiento de energía y en biomedicina, así como sus limitaciones en base a su toxicidad y costos de producción. Este análisis ha permitido establecer las bases teóricas sobre las cuales se sustenta la presente investigación. Los resultados de esta revisión se presentan en el **Capítulo 1** y el **Anexo I**.

2. **Evaluación de la relevancia y viabilidad de la solvólisis en la degradación de polímeros plásticos**, con un enfoque particular en poliuretano (PU) y tereftalato de polietileno (PET). Para el desarrollo de este objetivo, se ha llevado a cabo un estudio detallado de los enfoques catalíticos utilizados en la degradación de estos materiales, incluyendo catálisis química y biocatálisis. Como parte de este análisis, se ha podido desarrollar un análisis FODA (**F**ortalezas, **O**portunidades, **D**ebilidades y **A**menazas) de cada enfoque, identificando ventajas y limitaciones clave en términos de eficiencia, escalabilidad y compatibilidad con estrategias de reciclaje industrial. Este estudio se encuentra desarrollado en el **Capítulo 3** y el **Anexo II**.
3. **Desarrollo de un proceso enzimático eficiente para la despolimerización de poliuretanos**. Para abordar este objetivo, se ha evaluado la hidrólisis enzimática de sustratos modelo de di-uretano, utilizando diferentes hidrolasas comerciales (lipasas, proteasas y ureasa) en medios de reacción basados en LIs hidrofóbicos y disolventes hidrofílicos. En el desarrollo de este objetivo se ha podido identificar las combinaciones más idóneas de enzimas hidrolíticas, que en su actuación en medios basados en LIs permiten alcanzar una degradación parcial de los modelos de di-uretano. Asimismo, se ha determinado que la estabilidad enzimática depende de la composición del LI utilizado, lo que plantea la necesidad de optimizar estos sistemas para maximizar su rendimiento y sostenibilidad. Los hallazgos de este estudio se presentan en el **Capítulo 4** y el **Anexo III**.
4. **Diseño y desarrollo de un proceso eficiente para la despolimerización de PUFWs en LIs**, con el fin de obtener monómeros reutilizables bajo condiciones suaves de reacción. Para abordar este objetivo, se han estudiado y optimizado procesos hidrolíticos y glicolíticos que operan a temperaturas inferiores a 100 °C, minimizando el impacto ambiental y el consumo energético del proceso. Adicionalmente y con el fin de demostrar experimentalmente la viabilidad del método y su aplicabilidad industrial, se han realizado ensayos de despolimerización de PUFs a nivel de kilogramos de residuo por lote. Además, se ha logrado la recuperación y reutilización del medio de reacción durante al menos cinco ciclos consecutivos sin pérdida significativa de eficiencia, lo que representa un avance clave en la sostenibilidad del proceso. Finalmente, se ha desarrollado un protocolo optimizado para la separación y purificación de los polioles reciclados, obteniendo materiales de alta calidad, comparables a los polioles comerciales, lo que abre nuevas oportunidades para su integración en la producción de nuevas PUFs. Estos avances se encuentran detallados en el **Capítulo 5** y los **Anexos IV y V**.

En conjunto, los resultados de esta Tesis Doctoral proponen y desarrollan nuevas de estrategias innovadoras para el reciclado y la gestión sostenible de PUFWs, integrando herramientas de catálisis química y biocatalítica con el uso de LIs como medios de reacción. Los resultados obtenidos no solo demuestran la viabilidad técnica del proceso propuesto, sino que también proporcionan una base sólida para futuras investigaciones en el escalado industrial de estos sistemas.

Capítulo 3:

Solvólisis (bio)catalítica de residuos de tereftalato de polietileno y poliuretano



Los resultados presentados en este capítulo son una adaptación del siguiente artículo publicado en modo "open Access", que también fue portada del número de la revista:

F. G. Cirujano, R. Villa, R. Salas, M. Maireles, N. Martín, B. Altava, P. Lozano and E. García Verdugo, On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes wastes, *RSC Sustain.*, 2024, **2**, 2781–2804. <https://doi.org/10.1039/d4su00233d>.

Cover Page Issue 10. *RSC Sustain.*, 2024, **2**, 2720–2720. <https://doi.org/10.1039/d4su90042a>.

La versión completa de ambas publicaciones se encuentra disponible en el **Anexo II**.

1. Resumen

El desarrollo industrial ha impulsado un consumo intensivo e insostenible de los recursos naturales, generando una crisis ambiental sin precedentes. En particular, la industria de polímeros, vital para la vida moderna, ha inundado el planeta con desechos persistentes, lo que ha generado la contaminación de océanos, la degradación de suelos, así como una grave amenaza para la salud humana. Frente a este desafío, la catálisis ofrece una solución transformadora: convertir los residuos en recursos mediante procesos sostenibles, alineándose con los principios de la química verde, la economía circular y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas.

En este capítulo se presenta una revisión detallada del uso de las diversas herramientas catalíticas para la degradación de residuos poliméricos, en particular, tereftalato de polietileno y poliuretano (PET y PU, respectivamente). Para ello, se abordan estrategias sostenibles basadas en los catalizadores metálicos, incluyendo iones y óxidos metálicos. Además, se analizan enfoques biocatalíticos, evaluando el potencial de las enzimas y los microorganismos en la degradación de estos polímeros.

Para proporcionar una evaluación comparativa integral, se incluye un análisis FODA (**F**ortalezas, **O**portunidades, **D**ebilidades y **A**menazas) de los enfoques quimio- y biocatalíticos. Este análisis permite identificar ventajas clave, como la robustez y eficiencia de los métodos quimio-catalíticos, frente a la mayor sostenibilidad y especificidad de los procesos biocatalíticos. Asimismo, se destacan desafíos críticos, como la necesidad de optimizar la recuperación de catalizadores en sistemas químicos y la escalabilidad de las estrategias biotecnológicas.

En conjunto, este análisis ofrece una visión global de los avances recientes en el reciclaje de polímeros, destacando la importancia de la innovación en catálisis para lograr una gestión más eficiente y sostenible de los residuos plásticos.

2. Introducción

Desde su irrupción en la década de 1950, la industria de polímeros ha experimentado un crecimiento sin precedentes, incrementado la producción anual de plásticos de 15 Mt a 390,7 Mt en 2021.¹ Este incremento exponencial responde a la demanda de materiales con propiedades excepcionales, como versatilidad, resistencia y bajo costo, que han permitido su integración en prácticamente todos los sectores industriales.^{2,3} Su uso ha sido clave en la modernización de la manufactura, la optimización de procesos productivos y el crecimiento económico mundial, consolidando a los polímeros como materiales esenciales en la sociedad contemporánea.⁴

Si bien los polímeros han impulsado significativamente el desarrollo tecnológico, su impacto en la sostenibilidad representa una paradoja. Por un lado, su utilización en materiales ligeros ha reducido el consumo energético en sectores como movilidad, embalaje y construcción. Además, su integración en tecnologías renovables, como las turbinas eólicas, evidencia su potencial para facilitar la transición hacia un futuro más sostenible.^{5,6} No obstante, este progreso conlleva importantes serios problemas ambientales, especialmente relacionados con la acumulación de residuos plásticos y sus efectos adversos en los ecosistemas y la salud humana.⁷ Solo en Europa, la producción de plásticos alcanzó los 57,2 Mt en 2021, generando 29,5 Mt de residuos plásticos un año antes, de los cuales solo el 35% fue reciclado.

El resto terminó en vertederos o se incineró, aumentando la contaminación por microplásticos y nanoplásticos, así como las emisiones de CO₂.^{1,8-10} A escala global, las proyecciones son alarmantes: entre 2016 y 2030, se espera que los residuos plásticos asciendan de 260 a 460 Mt,¹¹ y que para 2050 el 20% del petróleo consumido en el mundo se dedique a la fabricación de plásticos.^{12,13}

La persistencia de los polímeros en el ambiente agrava la contaminación terrestre y marina, especialmente en regiones con infraestructuras inadecuadas para la gestión de residuos. Actualmente, más del 98% de los polímeros se producen a partir de fuentes fósiles, lo que subraya la necesidad de adoptar estrategias sostenibles que favorezcan su recuperación, reciclaje y reutilización.

Como se discutió en el Capítulo 1, la química desempeña un papel crucial en la transición desde un modelo económico lineal, basado en el esquema "tomar-fabricar-usar-desechar", hacia un modelo circular (ver Figura 3. 1). Este enfoque redefine los residuos plásticos como materias primas valiosas, permitiendo una recirculación completa de moléculas y materiales.^{14,15}

En este contexto, iniciativas como el Plan de Acción para la Economía Circular¹⁶ de 2015 tienen como objetivo mejorar la circularidad en Europa, abordando la degradación ambiental y los problemas de salud derivados del uso ineficiente de

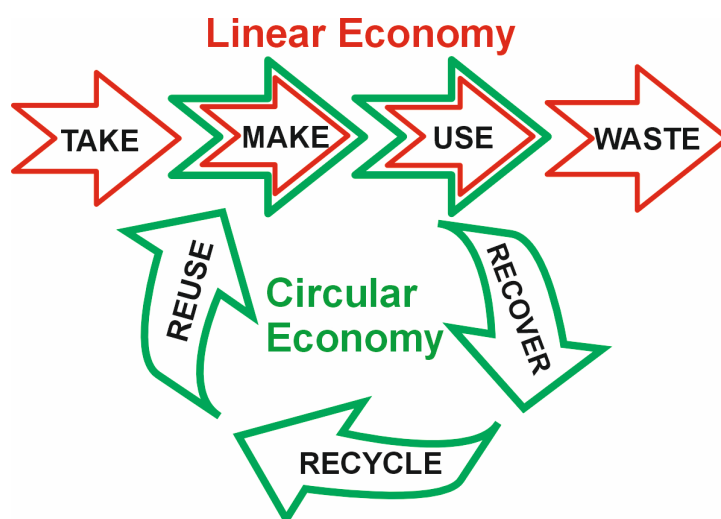


Figura 3. 1 Representación del concepto de economía circular aplicado al reciclaje de plásticos. Reproducido de la ref. 14 (Copyright 2023 Royal Society of Chemistry).

recursos y emisiones.¹⁷ Dicha mejora implica redefinir el ciclo de vida de los plásticos, reemplazando el paradigma "desechar" por "reutilizar y reciclar", con el fin de reducir la dependencia de las materias primas fósiles y alcanzar emisiones netas de CO₂ cercanas a cero mediante el uso de materiales reciclados y/o de base biológica.^{18–20}

Este enfoque se alinea directamente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, particularmente con el ODS 3 (*Salud y Bienestar*), al reducir la exposición a contaminantes plásticos; ODS 6 (*Agua Limpia y Saneamiento*), minimizando la presencia de microplásticos en las masas de agua; ODS 9 (*Industria, Innovación e Infraestructura*), al fomentar el desarrollo de tecnologías sostenibles; ODS 12 (*Producción y Consumo Responsables*), mediante estrategias de reciclaje innovadoras; ODS 13 (*Acción por el Clima*), al disminuir la huella de carbono de los procesos industriales; ODS 14 (*Vida Submarina*), reduciendo la contaminación en océanos; y ODS 15 (*Vida en Ecosistemas Terrestres*), evitando la acumulación de residuos plásticos en suelos y hábitats naturales.^{21,22}

En este contexto, la investigación y el desarrollo de transformaciones químicas y bioquímicas innovadoras son fundamentales para llevar a cabo la recuperación y reciclaje eficiente de materiales poliméricos, mitigando su impacto ambiental.^{23–38} Entre las estrategias emergentes, los polímeros de base biológica han cobrado relevancia debido a su potencial para degradarse mediante el empleo de disolventes verdes, procesos supercríticos y catalizadores. Sin embargo, su degradación microbiana produce emisiones de CO₂, lo que evidencia la necesidad de estrategias más integrales y sostenibles.^{39–42} Otra alternativa prometedora es la aplicación de técnicas catalíticas de reciclaje químico que, aunque menos extendidas, se perfilan como pilares en la gestión futura de residuos.

Entre los polímeros más relevantes destacan el PET y el PU (Figura 3. 2, parte superior), debido a sus altos volúmenes de producción y amplias aplicaciones

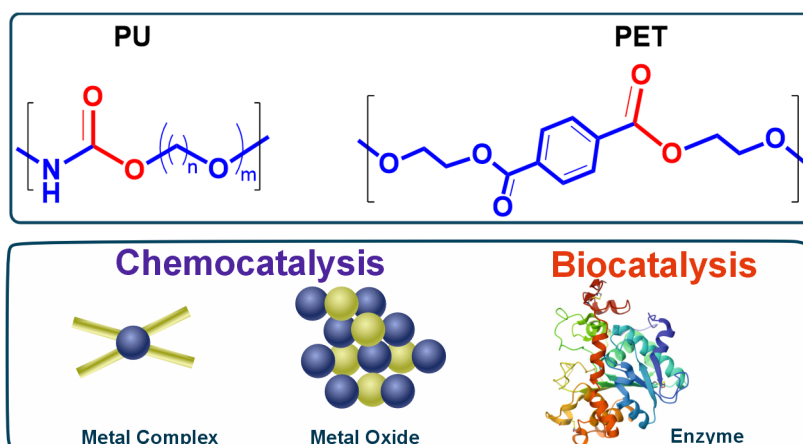


Figura 3. 2 Comparación entre los polímeros de condensación PU y PET (parte superior). Comparación entre iones y óxidos metálicos utilizados como quimio-catalizadores, frente a biocatalizadores enzimáticos (parte inferior). Adaptado de la ref. 49 (Copyright 2024 Royal Society of Chemistry).

industriales, por lo que representan un reto muy complejo en términos de gestión de residuos.^{43–46}

El PET es un termoplástico ampliamente utilizado en envases y fibras textiles debido a su resistencia mecánica, estabilidad química y excelente procesabilidad. Se obtiene mediante la policondensación de ácido tereftálico (TPA, del inglés *Terephthalic Acid*) o Dimetiltereftalato (DMT, del inglés *Dimethyl Terephthalate*) con etilenglicol (EG), dando lugar a la formación de enlaces éster que pueden ser susceptibles a hidrólisis mediante el empleo de catalizadores químicos y naturales.⁴⁷ Por su parte, el PU es un polímero versátil presente en materiales como espumas flexibles y rígidas, adhesivos, elastómeros y recubrimientos. Su síntesis se basa en una reacción entre polioles y diisocianatos (p. ej., diisocianato de tolueno [TDI]), que da lugar a la formación de enlaces uretano altamente estables y resistentes a la degradación.⁴⁸

En este capítulo se presenta una revisión crítica de diferentes herramientas catalíticas desde una perspectiva de sostenibilidad, incluyendo la quimio-catálisis y la biocatálisis aplicadas a la solvólisis de estos polímeros (Figura 3. 2, parte inferior).⁴⁹

3. Degradación quimio-catalítica de polímeros

Desde la perspectiva de la quimio-catálisis, los metales de transición, especialmente aquellos no tóxicos y abundantes (p. ej., zinc [Zn], hierro [Fe], cobalto [Co], titanio [Ti], etc.), representan una solución prometedora como catalizadores. En esta sección se lleva a cabo un análisis exhaustivo de la quimio-catálisis aplicada a la catálisis metálica, explorando tanto iones como óxidos metálicos como catalizadores.^{50–53}

3.1. Catalizadores basados en iones metálicos

Los catalizadores basados en iones metálicos han demostrado una alta eficacia en la despolimerización de PU y PET. En este contexto, Esquer y García⁵⁴ demostraron la recuperación de polioles a partir de la despolimerización de espumas de poliuretano (PUFs, de sus siglas en inglés *Polyurethane Foams*) y la obtención de bis(2-hidroxietil) tereftalamida (BHET) a partir de PET.

En su estudio, se evaluó la eficiencia de diferentes metales de transición, como zinc, cobalto, y hierro, en forma de sales de cloruros metálicos. Entre ellos, el cloruro férrico (FeCl_3 , 1% en peso) destacó como el catalizador más activo para llevar a cabo la glicólisis de PUFs, tanto rígidas como flexibles. Las condiciones de reacción, como temperatura, tiempo y tipo de diol empleado, mostraron una influencia significativa en la solubilidad de las sales metálicas y, por ende, en el rendimiento de polioles obtenidos.

Así, se observó que el EG era más efectivo que el 1,4-butanodiol como nucleófilo. Las reacciones óptimas se lograron en un rango de temperatura

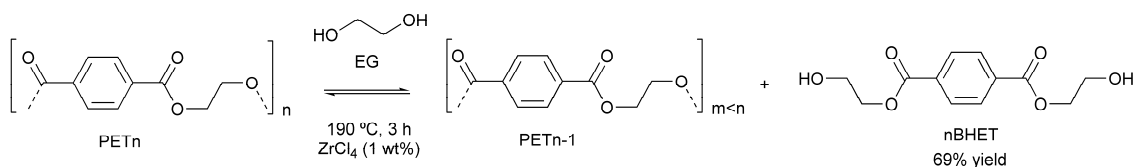


Figura 3. 3 Esquema del proceso de glicólisis de PET hasta BHET utilizando cloruro de zirconio (ZrCl_4 , 1% en peso) a 190 °C durante 3 horas. Adaptado de la ref. 54 (Copyright 2019 Elsevier).

comprendido entre 160 y 200 °C. A temperaturas inferiores a 160 °C, el rendimiento disminuyó considerablemente, mientras que temperaturas superiores a 200 °C o tiempos de reacción prolongados provocaron la descomposición térmica de los productos, reduciendo el rendimiento.

La eficacia de los cloruros metálicos en la degradación de PUF rígida se relacionó con la densidad de carga y la dureza de los cationes, siguiendo el orden: Fe^{3+} (rendimiento de 44% de poliol) > Zn^{2+} (23%) > Co^{2+} (18%). Para el cloruro de hierro, el rendimiento de polioles aumentó con la temperatura, alcanzando un máximo a 200 °C (Tabla 3. 1, entradas 1–3). Sin embargo, tiempos de reacción superiores a 5 horas ocasionaron un aumento en el peso molecular de los polioles debido a procesos de polimerización.

De forma similar, los catalizadores metálicos demostraron eficacia en la degradación de PET hasta BHET. Los mayores valores de rendimientos se obtuvieron al emplear ZrCl_4 (69%) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65%) a 190 °C (Figura 3. 3 y Tabla 3. 1, entradas 4–5, respectivamente). La ausencia de rendimiento en las reacciones en blanco mostró la importancia del catalizador en este proceso.

Aunque no se logró identificar una correlación clara entre el catión y el anión de las sales metálicas, el mecanismo de estas reacciones se atribuía a la interacción del catión metálico con los grupos carbonilo del poliéster. Esta interacción inicial depende de una combinación de la dureza del catión, su densidad de carga y la suavidad del anión, que controlan la coordinación metal-carbonilo. Posteriormente, el EG ataca los grupos éster activados por el ácido de Lewis, resultando en la solubilización y degradación del PET.

Alternativamente, Wang *et al.*⁵⁵ propusieron un método para la degradación de PU mediante la ruptura selectiva de enlaces C–O/N. Para ello, se utilizaron especies coordinativamente insaturadas de Zn^{2+} en disoluciones acuosas concentradas al 70% de ZnCl_2 (ver Figura 3. 4). Cuando se empleó una proporción

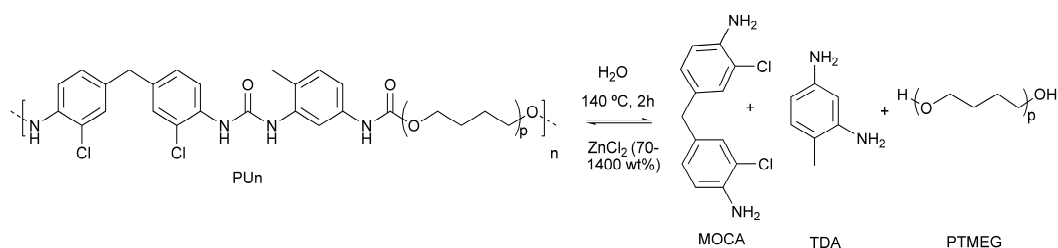


Figura 3. 4 Esquema de un proceso de degradación controlada de PU mediante cloruro de zinc (ZnCl_2 , 70–1400% en peso) a 140 °C durante 2 horas. Adaptado de la ref. 55 (Copyright 2018 Elsevier).

en masa 14:1 de ZnCl_2 respecto a PU, y tras 2 horas de reacción a 140 °C, se detectaron productos de degradación como 2,4-toluenodiamina (TDA), politetrametileno éter glicol (PTMEG) y 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA) (Tabla 3. 1, entrada 6).

En esta estrategia catalítica, los cationes Zn^{2+} actuaron como ácidos de Lewis, activando (vía coordinación) de manera selectiva los átomos de oxígeno y nitrógeno presentes en los grupos funcionales del PU. Este mecanismo resultó en la ruptura de enlaces C–O y C–N en los grupos uretano, produciendo ácido carbámico (que se descompone a CO_2 y la amina correspondiente) y alcohol (PTMEG). Es importante destacar que los enlaces C–C y C–O–C no se vieron alterados, preservándose la estructura base del PU.

En otro enfoque, se utilizó acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 1 mol% respecto al PET) en la glicólisis de gránulos de PET con una relación molar EG:PET de 3,8:1.⁵⁶ A 196 °C y tras 1 hora de reacción, se obtuvo un rendimiento del 70% de BHET (Tabla 3. 1, entrada 7). En comparación, en las reacciones control sin catalizador solo se alcanzaron rendimientos apreciables tras 6 horas y con una relación molar EG:PET duplicada, destacando la efectividad de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ como catalizador.

Por otra parte, Molero *et al.*⁵⁷ evaluaron el potencial de diferentes sales de octoato de metales (p. ej., Li^+ , Na^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , etc.), como catalizadores para llevar a cabo glicólisis de PU (ver Figura 3. 5). El sustrato consistió en residuos de PUFs de 5–25 mm de tamaño, compuestos por poliéter poliol y poli(óxido de propileno-bloque-óxido de etileno) y TDI. Las condiciones de reacción incluyeron una proporción másica de 15:1 de EG respecto al PUF y una concentración de 60 mM del catalizador metálico. Todos los catalizadores permitieron una degradación completa de las cadenas de PU cuando el proceso se llevó a cabo a 190 °C (Tabla 3. 1, entrada 8).

Sin embargo, los rendimientos obtenidos mediante vía glicolítica variaron según el metal utilizado. Entre los catalizadores evaluados, las sales de octoato Sn^{4+} ($\text{Sn}(\text{Oct})_4$) mostraron una mayor actividad que fue atribuida a la fuerte naturaleza de ácido de Lewis del catión metálico. Además, no se requiere la separación del $\text{Sn}(\text{Oct})_4$ de la fase de poliol obtenida, ya que este puede emplearse como catalizador en la formación de nuevas PUF a partir de los polioles recuperados. Esto facilita el proceso y elimina la necesidad de pasos adicionales de purificación, mejorando la eficiencia del proceso.⁵⁸

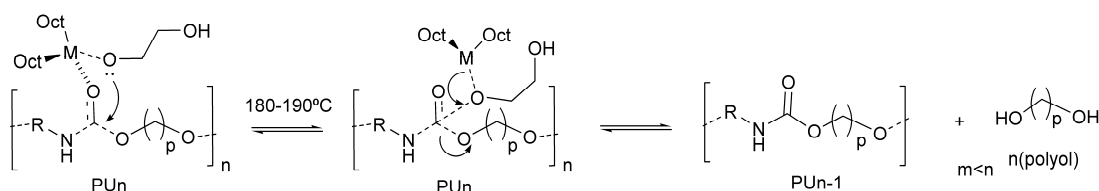


Figura 3. 5 Mecanismos propuestos para la degradación de PU a 180–190 °C utilizando sales de octoato de metales ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , etc.) como catalizador. Adaptado de la ref. 58 (Copyright 2009 Elsevier).

En resumen, los catalizadores basados en iones metálicos, como Zn^{2+} y Sn^{4+} , destacan por su versatilidad y eficiencia en la despolimerización de polímeros como PET y PU, dando lugar a altos rendimientos de monómeros clave. Sin embargo, la necesidad de optimizar las condiciones de reacción y evaluar la estabilidad de los catalizadores sigue siendo un desafío relevante para su implementación a gran escala.

3.2. Catalizadores basados en óxidos metálicos

En esta sección se analiza el empleo de óxidos metálicos en la despolimerización de PU y PET. Entre los estudios sobre óxidos metálicos, destaca una investigación en la que se utilizaron nanopartículas de ZnO (~ 4 nm) como catalizadores para la alcoholólisis del PET (ver Figura 3. 6). Las nanopartículas de ZnO se dispersaron coloidalmente para su uso como catalizadores en metanol (metanólisis) y etilenglicol (glicólisis), generando DMT y BHET, respectivamente.⁵⁹

En la metanólisis, la dispersión homogénea de las nanopartículas en metanol evitó su agregación (3,5% en peso, <20 nm), mejorando la accesibilidad y difusión del sustrato. Tras 15 minutos a 170°C , se alcanzó un 97 % de conversión de PET y un 95 % de rendimiento de DMT (Tabla 3. 1, entrada 9). En comparación, la glicólisis mostró un tiempo de reacción cuatro veces mayor y una actividad 4,7 veces menor que la metanólisis del PET.

La reacción progresó desde la superficie hacia el interior del PET, reduciendo el tamaño de las partículas del polímero e incrementando su porosidad. El mecanismo catalítico involucró la activación del enlace carbonilo por los átomos de Zn en las nanopartículas, que actuaron como ácidos de Lewis. Simultáneamente, los átomos de oxígeno adyacentes facilitaron la desprotonación del disolvente alcohólico, promoviendo la ruptura de enlaces éster y la formación de oligómeros de ésteres metílicos. (ver Figura 3. 6a).

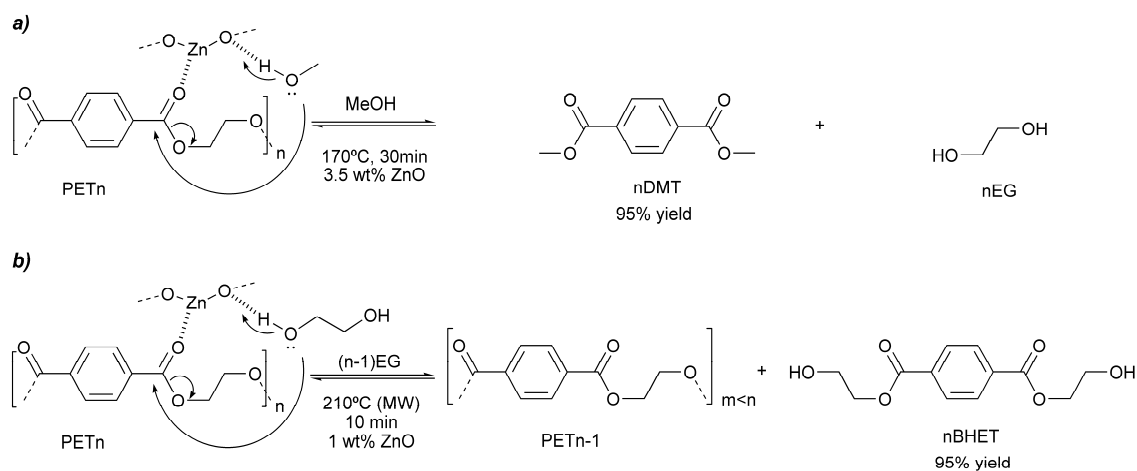


Figura 3. 6 (a) Metanólisis de PET para obtener DMT catalizado por ZnO (3,5% en peso) a 170°C durante 30 minutos. Adaptado de la ref. 59 (Copyright 2020 Elsevier). (b) Glicólisis de PET para obtener BHET catalizado por ZnO (1% en peso) a 210°C durante 10 minutos. Adaptado de la ref. 60 (Copyright 2023 Elsevier).

En un estudio alternativo, Selvam *et al.*⁶⁰ sintetizaron nanovarillas y nanoláminas de ZnO a partir de una disolución de polivinilpirrolidona (PVP), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ y NaOH en etanol o en una mezcla de pentanol/etanol, respectivamente. Estas estructuras de ZnO (1% en peso) se utilizaron como catalizadores para la glicólisis de PET (EG:PET, 10:1, mol/mol), logrando una conversión del 100% en tan solo 10 minutos a 210 °C asistida por microondas (Tabla 3. 1, entrada 10).

Un aspecto clave identificado por los autores fue el papel de los átomos de oxígeno adyacentes a los sitios de Zn, que contribuyen en la reducción de la densidad electrónica de los sitios ácidos de Lewis del Zn, mejorando su actividad catalítica. Adicionalmente, estos átomos promueven la formación de enlaces de hidrógeno con el EG, actuando como sitios básicos de Lewis mediante la interacción con el grupo hidroxilo del EG (ver Figura 3. 6b).

El ZnO fue recuperado mediante filtración y reutilizado en dos ciclos adicionales, manteniendo un rendimiento similar al del material recién sintetizado. Cabe mencionar que la actividad catalítica del ZnO en la glicólisis del PET depende significativamente de su morfología. Por un lado, la disminución del tamaño de partícula, manteniendo una misma forma cristalina, incrementa el área superficial disponible, lo que favorece la interacción con el polímero y mejora la actividad catalítica en más del 20% (ver Figura 3. 7, parte izquierda).

Además, algunas morfologías hexagonales exponen preferentemente las caras del ZnO que son más polares debido a la distribución desigual de cargas en su estructura cristalina. Esta polaridad favorece la interacción con los grupos

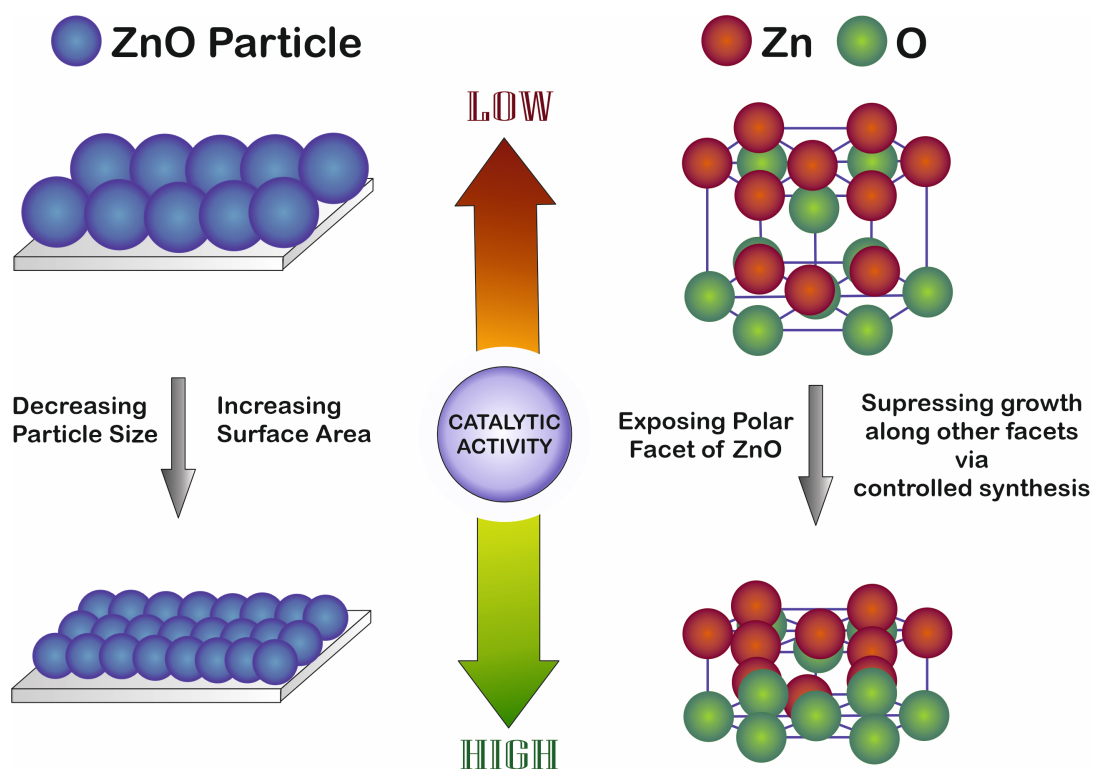


Figura 3. 7 Efectos geométricos sobre la actividad de nanopartículas de ZnO aplicadas en la glicólisis de PET. Adaptada de la ref. 60. (Copyright 2023 Elsevier).

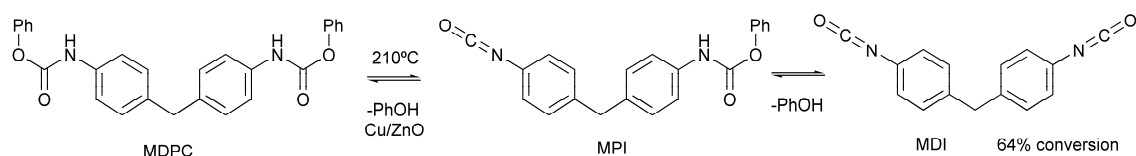


Figura 3. 8 Degradación de MDPC y MPI en MDI y fenol a 210 °C sin disolvente. Adaptado de la ref. 61 (Copyright 2013 Elsevier).

carbonilo del PET, facilitando la ruptura de los enlaces éster y acelerando la reacción (ver Figura 3. 7, parte derecha). Por tanto, tanto el tamaño como la orientación de los cristales son claves para optimizar el rendimiento catalítico del ZnO.⁶⁰

Por otro lado, se sintetizó Cu₂O a escala nanométrica mediante hidrólisis y calcinación en atmósfera inerte. Este material fue empleado como catalizador en la degradación del dicarbamato de difenilmetano (MDPC) para producir diisocianato de difenilmetano (MDI). En ausencia total de disolvente y a 210 °C, se obtuvo una conversión del 64% del sustrato MDPC, con una selectividad del 48% hacia MDI. En comparación, cuando se utilizó el ZnO como catalizador se alcanzó una conversión del 50% y una selectividad del 40% hacia MDI, destacando la mayor eficiencia catalítica del Cu₂O (ver Figura 3. 8).⁶¹

Adicionalmente, se evaluó la eficiencia catalítica del óxido de antimonio (Sb₂O₃) en la glicólisis de PET utilizando EG como agente nucleófilo.⁶² Así, mediante el empleo de 0,5% en peso de catalizador y una relación de peso EG:PET de 5:1, 200 °C y 2 bar, se obtuvo un rendimiento del 98% de BHET en solo 1 hora (ver Figura 3. 9). Una ventaja observada utilizando el Sb₂O₃ como catalizador fue que los monómeros obtenidos se pueden reutilizar directamente en la polimerización de PET, sirviéndose de este catalizador para la reacción, siempre que se elimine el exceso de EG mediante evaporación a presión reducida.

Otras investigaciones han explorado la preparación de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₃O₄, <10 nm) mediante la precipitación de cloruro de hierro (FeCl₂ y FeCl₃, en una proporción molar 1:2) en un medio de citrato de sodio/amoniaco.⁶³ Este procedimiento resultó en una nanodispersión de Fe₃O₄ en EG con un contenido sólido del 5%. La adsorción de citrato en la superficie de las nanopartículas evitó tanto su agregación como su oxidación, preservando su estabilidad coloidal. Estas nanopartículas exhibieron sitios ácidos de Brønsted y Lewis, junto con una alta área superficial.

De este modo, un medio de reacción con una relación en masa Fe₃O₄/PET de 2:100 y EG/PET de 13:100, proporcionó un rendimiento de BHET superior al 90%

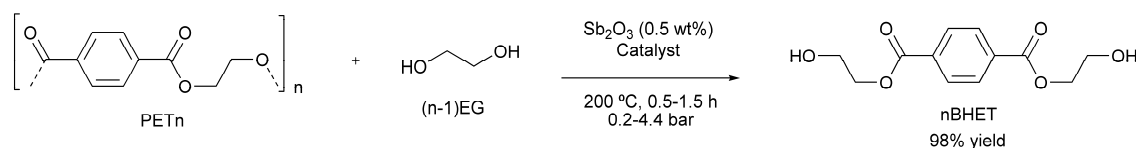


Figura 3. 9 Glicólisis de PET con EG en presencia de Sb₂O₃ como catalizador. Adaptado con permiso de la ref. 62 (Copyright 2022 Elsevier).

tras 30 minutos de reacción a 210 °C (Tabla 3. 1, entrada 11). Un aspecto destacado de este sistema fue la sencillez del protocolo de recuperación de las nanopartículas de Fe_3O_4 , que pudieron separarse magnéticamente de la mezcla de reacción, lavarse con etanol y agua, y volver a disolverse en EG. Además, estas nanopartículas demostraron estabilidad tras tres ciclos consecutivos de reacción, manteniendo un rendimiento catalítico constante.

Alternativamente, Yun *et al.*⁶⁴ sintetizaron nanopartículas de dióxido de cerio (CeO_2 , ~3 nm) para la despolimerización del PET. Estas nanopartículas se caracterizaron por poseer elevadas áreas superficiales, capacidad de dispersión en el medio de reacción y densidad de defectos de oxígeno en su estructura. Estos defectos se originan en parte por la presencia de iones Ce^{3+} y la deformación de la red cristalina y actúan como sitios activos clave en la ruptura de los enlaces éster del PET.

Gracias a estas propiedades, estas nanopartículas lograron una conversión del 99% del PET y un rendimiento del 90% en monómeros (principalmente BHET y MHET), tras solo 15 minutos de reacción a 196 °C, utilizando una relación en peso EG:PET de 7:1. Cabe destacar que el proceso sigue un equilibrio dinámico en el que el PET se rompe gradualmente en oligómeros y monómeros, facilitado por los defectos superficiales que hacen más efectiva la ruptura de enlaces en condiciones relativamente suaves (Tabla 3. 1, entrada 12).

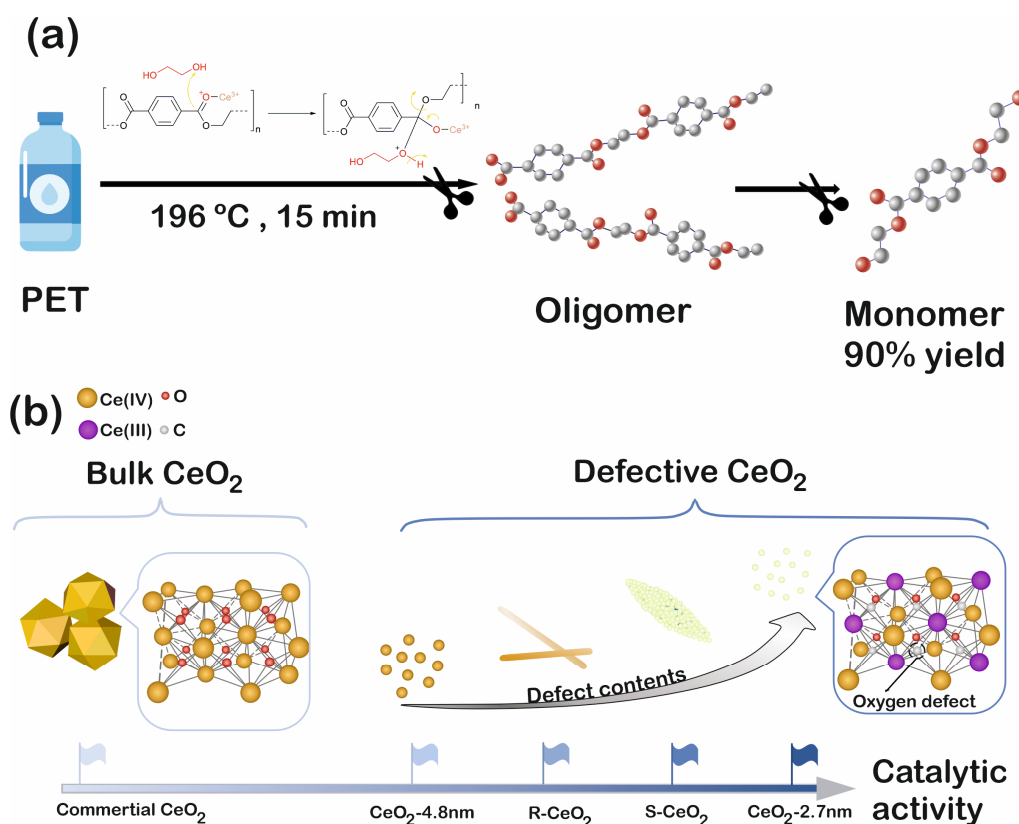


Figura 3. 10 (a) Procedimiento de glicólisis de PET (196 °C, 15 min) utilizando nanopartículas defectuosas de CeO_2 . (b) Estructuras y actividades catalíticas de nanopartículas de CeO_2 con diferentes morfologías. Adaptado de la ref. 64 (Copyright 2022 American Chemical Society).

La alta eficiencia de este sistema se atribuyó a los iones Ce^{3+} , que promovieron deformaciones en la red cristalina y generaron defectos de oxígeno. A su vez, estos defectos actuaron como sitios activos clave para romper los enlaces éster del PET, lo que condujo a la formación de oligómeros, MHET y BHET, a través de un equilibrio dinámico (ver Figura 3. 10).

En resumen, los catalizadores basados en óxidos metálicos han demostrado una notable eficiencia en procesos de despolimerización, logrando elevados rendimientos en condiciones controladas. Sin embargo, factores como el tamaño de las nanopartículas, el dopaje con metales específicos y las técnicas de regeneración catalítica son determinantes para optimizar su desempeño y garantizar su estabilidad en aplicaciones industriales.

4. Degradación biocatalítica de polímeros

El uso de herramientas biológicas, como microorganismos y enzimas, para la degradación de residuos plásticos ofrece una alternativa sostenible a los procesos químicos convencionales, permitiendo su despolimerización en condiciones de reacción suaves. Este enfoque es clave para el desarrollo de estrategias innovadoras de reciclaje y para la valorización de plásticos, ya que facilita la despolimerización de materiales recalcitrantes en sus unidades monoméricas, superando así limitaciones cinéticas y termodinámicas.^{20,39–41}

Estudios recientes han puesto de manifiesto la eficiencia de diferentes enzimas en la degradación de plásticos como poliésteres y polietileno, empleando tanto células completas (p. ej., bacterias y hongos) como enzimas específicas (p. ej., lacasas y peroxidases).⁶⁵ En este sentido, cabe mencionar que los avances biotecnológicos están sentando las bases para una nueva generación de procesos de reciclaje más sostenibles, alineados con los principios de la química verde y la economía circular.

Sin embargo, su implementación enfrenta retos significativos, como su limitada actividad sobre sustratos artificiales insolubles en los medios heterogéneos de reacción, así como sus altos costes de desarrollo y producción.⁶⁶

4.1. Tereftalato de polietileno

En este contexto, se ha demostrado la eficiencia de diferentes hidrolasas para catalizar la ruptura de los enlaces químicos del PET, generando productos como TPA, BHET, MHET y EG (ver Figura 3. 11).⁶⁷

Como ejemplo representativo, Tournier *et al.*⁶⁸ desarrollaron un proceso de despolimerización enzimática sostenible del PET utilizando una cutinasa modificada mediante ingeniería de proteínas, alcanzando una degradación superior al 90% de residuos de PET posconsumo en solo 10 horas a 72 °C (Tabla 3. 1, entrada 13). Además, este estudio demostró la reutilización de los

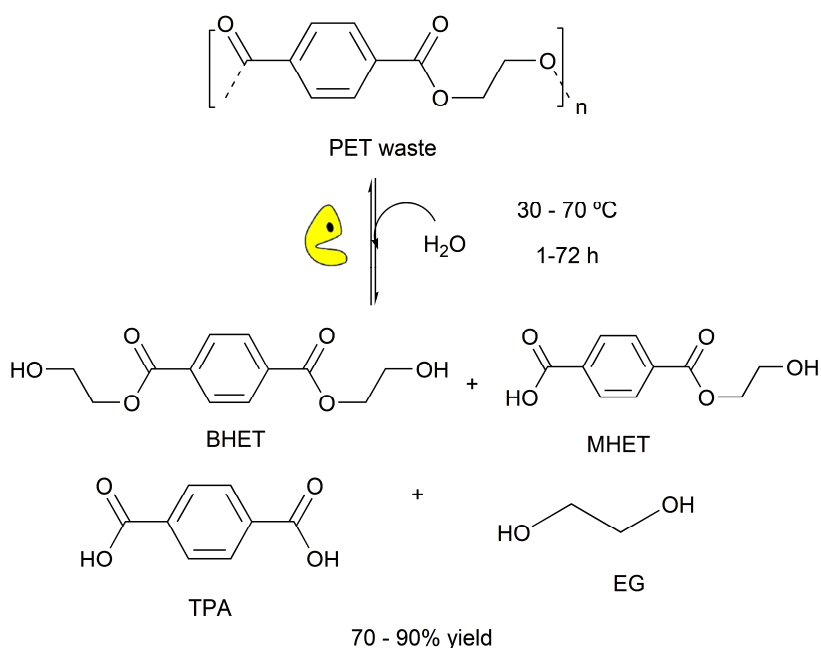


Figura 3. 11 Esquema de la hidrólisis enzimática de PET catalizada por biocatalizadores diseñados bajo condiciones suaves (agua, temperatura ambiente–70 °C, 1–72 h). Reproducido de la ref. 49 (Copyright 2024 Royal Society of Chemistry).

monómeros obtenidos, como el TPA, para la resíntesis de PET bajo condiciones de reacción moderadas.

La empresa francesa CARBIOS⁶⁹ ha desarrollado una variante altamente eficiente de despolimerasa de PET (PETasa) mediante tecnologías de ingeniería de proteínas. Esta enzima ha demostrado una productividad de $15,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de tereftalato, lo que equivale a la degradación de 200 g de PET por kilogramo de sustrato, empleando solo 2 mg de enzima por gramo de PET. En 2022, CARBIOS logró escalar el proceso a nivel industrial (1000 L), alcanzando una tasa de despolimerización del 97% tras 16 horas de reacción, evitando la generación de más de 1,8 Mt de residuos plásticos y reduciendo las emisiones de CO_2 .⁷⁰

Un enfoque complementario para mejorar la eficiencia de la degradación enzimática del PET es el desarrollo de pretratamientos que conviertan el material en una forma más accesible a las enzimas. Por ejemplo, la irradiación por microondas ha permitido obtener polvos de PET con mayor superficie específica, facilitando la acción de PETasas modificadas, alcanzando rendimientos del 78% tras 2 horas de irradiación y 1 hora de reacción enzimática a 30 °C (Tabla 3. 1, entrada 14).⁷¹ Además, se han desarrollado tratamientos físicos basados en amorfización y micronización del PET, generando formas biodegradables más adecuadas para su degradación mediante el empleo de enzimas hidrolasas.⁷²

En el campo de la optimización enzimática, se ha estudiado la expresión y funcionalidad de *IsPETase*^{Mut}, una variante de la enzima salvaje de *Ideonella sakaiensis* activa para la degradación eficiente de PET.⁷³ Para mejorar su producción en *E. coli*, se implementaron dos estrategias, a saber: la co-expresión con chaperonas GroEL/ES y la fusión con NusA (Tabla 3. 1, entrada 15). Ambas

estrategias aumentaron considerablemente la producción soluble de *IsPETase*^{Mut}, siendo la fusión con NusA la más efectiva, con una producción de 80 mg·L⁻¹ en comparación con los 75 mg L⁻¹ obtenidos mediante la co-expresión con GroEL/ES.

A pesar de que la velocidad inicial de hidrólisis fue menor al emplear NusA-*IsPETase*^{Mut}, esta variante demostró una mayor eficacia a largo plazo. Estos resultados se atribuyeron a la capacidad de adsorción mejorada sobre la superficie del PET (constante de adsorción 1,4 veces mayor), así como a una menor inhibición por TPA de esta enzima. Como resultado, se logró una reducción del 19,6% en la masa de PET, específicamente de la sección del cuello de las botellas.

En términos comparativos, NusA-*IsPETase*^{Mut} superó la eficiencia catalítica de *IsPETase*^{Mut} y *IsPETase*^{Mut} (GroEL/ES), destacando el impacto y potencial que ofrece el diseño racional de sistemas de expresión y proteínas de fusión en la mejora del rendimiento enzimático. Estos hallazgos abren nuevas perspectivas para el reciclaje enzimático de PET y otros polímeros sintéticos.

Otro estudio demostró que la variante S238Y-*IsPETase*^{Mut}, con una mutación localizada cerca del centro activo de la enzima, triplicó (3,3 veces) la actividad de biodegradación del PET en comparación con la enzima natural. Para evaluar su eficacia, se prepararon películas circulares de PET, las cuales fueron lavadas con agua desionizada estéril y secadas a temperatura ambiente durante 48 horas. Posteriormente, se realizaron las reacciones enzimáticas en un tampón de glicina-hidróxido de sodio (50 mM, pH 9,4) a 30 °C durante 72 horas.

Los resultados mostraron que la modificación estructural introducida en la enzima permitió la degradación de PET con alta cristalinidad (~31%), bajo condiciones de reacción moderadas (Tabla 3. 1, entrada 16). Además, el análisis microscópico reveló que el estrés mecánico inducido en la superficie del PET favoreció la actividad enzimática, lo que se atribuyó a una reducción del 3% en la cristalinidad del material, facilitando así su posterior despolimerización.⁷⁴

Otra estrategia prometedora para la despolimerización enzimática del PET implica el uso de altas concentraciones de iones de calcio (hasta 1 M). Este enfoque facilita la hidrólisis catalizada por cutinasas modificadas, como LCCICCG, que presentan una mayor estabilidad térmica y actividad en presencia de cationes de calcio. Así, se logró una conversión del 84% del PET en tereftalato de calcio (CaTP·3H₂O) tras 12 horas a 80 °C (Tabla 3. 1, entrada 17). Los monómeros obtenidos pueden ser reutilizados como materia prima en la síntesis de productos de alto valor añadido, como electrodos para baterías.⁷²

Alternativamente, se han obtenido resultados prometedores para la despolimerización biocatalítica del PET mediante la combinación de diseño racional y mutagénesis. Utilizando estas herramientas, se desarrolló un mutante de cutinasa ICCG RITK (D53R/R143I/D193T/E208K) con actividad catalítica mejorada en células completas, lo que permitió la despolimerización en un 90% del PET, con una productividad de 16,7 g·L⁻¹·h⁻¹ de tereftalato, empleando 3 mg de enzima por gramo de PET (Tabla 3. 1, entrada 18).⁷⁵

Finalmente, un enfoque sinérgico de hidrólisis quimio-enzimática ha demostrado ser altamente efectivo para la degradación de PET proveniente de residuos textiles. En una primera etapa, la hidrólisis química a 250 °C y 40 bar permitió una conversión del 85% en TPA y pequeños oligómeros (Tabla 3. 1, entrada 19). Posteriormente, la hidrólisis enzimática catalizada por la cutinasa de *Humicola insolens* logró la conversión completa del TPA, alcanzando un 100% de eficiencia (Tabla 3. 1, entrada 20).⁷⁶

A pesar de estos avances, uno de los principales desafíos de los enfoques biocatalíticos es garantizar la estabilidad operacional de los biocatalizadores a altas temperaturas y a escala industrial. En este sentido, el desarrollo de microorganismos termófilos con capacidad de operar en entornos extremos representa una estrategia clave, aunque las herramientas de ingeniería genética necesarias para su implementación a gran escala aún se encuentran en las fases iniciales de desarrollo.

4.2. Poliuretano

El potencial de la biocatálisis en la degradación de otros polímeros, como el PET,⁶⁸ ha impulsado la búsqueda de hidrolasas capaces de romper los enlaces uretano. Sin embargo, hasta la fecha, pocos estudios han demostrado su eficacia a escala industrial,^{15,66} lo que resalta la necesidad de optimizar los sistemas enzimáticos y los medios de reacción utilizados.

De hecho, solo unas pocas enzimas han demostrado capacidad para degradar los enlaces presentes en estos polímeros,⁷⁷ como se recoge en la base de datos de enzimas degradadoras de plásticos confirmadas, *Plastic-Active Enzymes Database* (PAZy).^{78,79} La biodegradabilidad del PU depende de su estructura. En general, los segmentos blandos son más accesibles para el ataque enzimático, los enlaces éster tienen una mayor biodegradabilidad que los enlaces uretano, y los PUs basados en isocianatos aromáticos se consideran más difíciles de biodegradar que los alifáticos.^{66,80–82}

Dentro de las clases de enzimas, las hidrolasas son los catalizadores que han mostrado actividad en la degradación biocatalítica de los PUs. Estas enzimas son

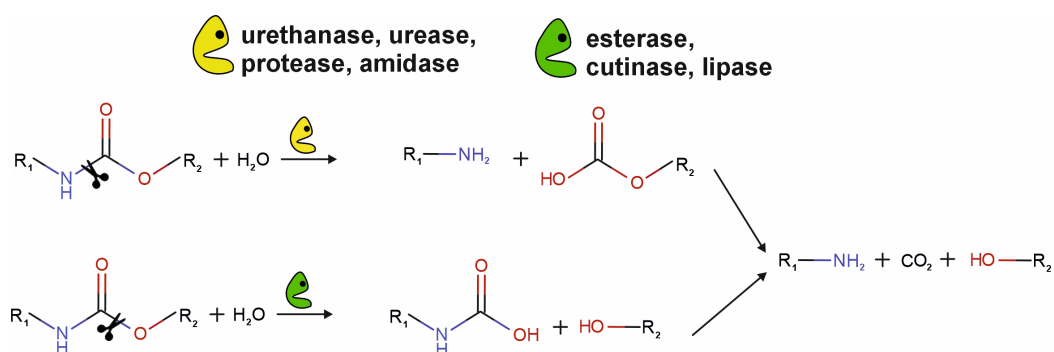


Figura 3. 12 Esquema de la hidrólisis enzimática de PU catalizada por enzimas (amidasas, proteasas o esterases) bajo condiciones suaves (agua, temperatura ambiente–70 °C, 48–200 h). Adaptado de la ref. 83 (Copyright 2024 Elsevier).

capaces de romper los enlaces C–N o C–O adyacentes al carbono carbonílico del enlace uretano. Por un lado, el enlace C–N puede ser hidrolizado por ureasas, amidasas, proteasas y uretanasas, que pertenecen a la clasificación EC 3.5.1 ((3) Hidrolasas, (5) Actuando sobre enlaces carbono-nitrógeno distintos de los enlaces peptídicos, (1) En amidas lineales).

Por otro lado, los enlaces C–O pueden ser hidrolizados por esterasas, cutinasas y lipasas, que se clasifican bajo EC 3.1.1 ((3) Hidrolasas, (1) Actuando sobre enlaces éster, (1) Hidrólisis de ésteres carboxílicos).^{83–85} Como productos de esta reacción, se generan alcoholes, aminas y CO₂ (ver Figura 3. 12).^{80,86,87}

Por ejemplo, el tratamiento de PU ultrafino con las enzimas ureasa y papaína, aplicado durante periodos prolongados (1–6 meses), solo logró cambios superficiales leves en el material.⁸⁸ Esta baja eficiencia se debe a la estabilidad inherente del PU como al fuerte efecto inhibitor que ejercen los compuestos carbamato y tiocarbamato sobre las proteasas y las hidrolasas de serina.

A pesar de este efecto inhibitor, diversas clases de enzimas han demostrado potencial para la degradación de PU, como esterasas, proteasas y lipasas.⁸⁹ Por ejemplo, una lacasa de *Trametes versicolor* fue evaluada como biocatalizador en cuatro tipos representativos de residuos de PU a base de poliéster y poliéter, logrando una notable reducción de las masas molares tras 18 días de incubación a 37 °C (Tabla 3. 1, entrada 21).⁹⁰ Por otro lado, la cutinasa de *Humicola insolens* consiguió hidrolizar películas de PU-poliéster tras 168 horas a 50 °C, aunque con un rendimiento limitado del 42% (Tabla 3. 1, entrada 22).⁹¹

Schmidt *et al.*⁹² investigaron la degradación del poliéster PU *Impranil DLN* utilizando hidrolasas de poliéster, como LC cutinasa (LCC), TfCut2, Tcur1278 y Tcur0390. Los resultados mostraron una pérdida de peso de hasta un 4,9% en el PU poliéster, medida mediante ensayos turbidimétricos, después de 200 horas de reacción a 70 °C (Tabla 3. 1, entradas 23 y 24).

Por otra parte, las hidrolasas de poliéster termostables han demostrado ser biocatalizadores efectivos para la hidrólisis de poliéster-PU. Por ejemplo, las lipasas han sido empleadas como herramientas prometedoras en la hidrólisis de PU sólidos a base de poliéster de origen comercial. En un estudio, la lipasa de *Candida rugosa* se utilizó para hidrolizar partículas de poliéster-PU en un medio acuoso, generando EG como subproducto valioso, con una tasa de generación de 0,12 mg·L⁻¹·min⁻¹ (Tabla 3. 1, entrada 25).⁹³

En el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral se presenta un caso práctico de hidrólisis de compuestos modelo uretano basados en tolueno mediante diferentes enzimas, como lipasas, ureasas y proteasas.

Alternativamente, se han propuesto enfoques quimio-enzimáticos en dos etapas consecutivas para la degradación biocatalítica del PU. Un ejemplo representativo es el descrito por Branson *et al.*⁹⁴ para llevar a cabo la despolimerización del poliéter-PU mediante glicólisis con DEG catalizada por estaño(II)-2-etilhexanoato, a temperaturas superiores a 200 °C (Tabla 3. 1, entrada 26). Este procedimiento generó principalmente dicarbamatos de bajo

peso molecular, CO₂ y TDA. En el segundo paso, se empleó una uretanasas modificada para completar la hidrólisis biocatalítica, logrando una conversión del 100% de los dicarbamatos obtenidos tras 48 horas a 70 °C (Tabla 3. 1, entrada 27).

Otro enfoque para la degradación biocatalítica del PU se basa en el uso de microorganismos, como los hongos y las bacterias, capaces de metabolizar plásticos sintéticos.^{95–97} Por ejemplo, Su *et al.*⁹⁸ demostraron la eficacia de consorcios microbianos en la biodegradación de residuos de PU, utilizando este polímero como única fuente de carbono y acumulando una alta cantidad de biomasa tras una semana.

Además, se aislaron levaduras capaces de degradar poliéster-poliéter uretano, *Exophilia sp.* NS-7 y *Rhodotorula sp.* NS-12, demostrando que *Exophilia sp.* NS-7 expresaba esterasas, proteasas y ureasa, mientras que *Rhodotorula sp.* NS-12 producía esterasas y ureasa. Ambas cepas fueron capaces de degradar Impranil®, un PU dispersable en agua, como fuente de carbono, con una tasa de crecimiento de 4–6 días y 8–12 días, respectivamente.⁹⁹

Sin embargo, el concepto de recuperación, reciclaje y reutilización (3R) no se aplica completamente en estos casos, ya que los microorganismos utilizan los residuos de PU como nutrientes, lo que contradice los principios de una economía circular.¹⁰⁰ Esto se debe a que la estructura del PU no se descompone en bloques químicos útiles o en componentes reutilizables que permitan regenerar el polímero original. De hecho, la eliminación microbiológica de residuos plásticos sólidos mediante rutas metabólicas oxidativas conduce, en última instancia, a su degradación total a moléculas de desecho, como CO₂. En este sentido, la descomposición (bio)catalítica de residuos plásticos en bloques de construcción reutilizables representa una solución más sostenible y alineada con los principios de la economía circular, en comparación con la digestión biológica.

Dada la diversidad de estrategias quimio- y biocatalíticas exploradas en la degradación de PET y PU, resulta fundamental comparar sus condiciones de reacción, eficiencia y limitaciones. En la Tabla 3. 1 se resumen las principales metodologías descritas, destacando los distintos catalizadores empleados, sus parámetros operativos y los rendimientos obtenidos en cada proceso.

Tabla 3. 1 Comparación entre los diferentes (bio)catalizadores, condiciones y rendimiento para la degradación de PET y PU.

	Catalizador	Sustrato	Disolvente	T (°C)	Tiempo	Rendimiento ^a	Ref.
1	FeCl ₃ (1% en peso)	PU	EG	200	5 h	44%	[54]
2	ZnCl ₂ (1% en peso)	PU	EG	200	5 h	23%	[54]
3	CoCl ₂ (1% en peso)	PU	EG	200	5 h	44%	[54]
4	CoCl ₂ (1% en peso)	PET	EG	190	3 h	67%	[54]
5	ZrCl ₄ (1% en peso)	PET	EG	190	3 h	69%	[54]
6	ZnCl ₂ (70% en peso)	PU	H ₂ O (14:1)	140	2 h	100%	[55]
7	Zn(OAc) ₂ (1% mol)	PET	EG (7.6:1)	196	1 h	70%	[56]
8	Sn(Oct) ₄	PU	EG (15:1)	190	4 h	80%	[57]
9	ZnO (3,5% en peso)	PET	MeOH	170	5 h	95%	[59]
10 ^b	ZnO (1% en peso)	PET	EG (10:1)	210	0,5 h	100%	[60]
11	Fe ₂ O ₃ (2% en peso)	PET	EG (13:1)	220	0,5 h	90%	[63]
12	CeO ₂	PET	EG (7:1)	196	0,25 h	90%	[64]
13	Cutinasa de compost de hojas y ramas (LCC)	PET	tampón fosfato de potasio (0,1 M, pH 8)	72	10 h	90%	[70]
14	PETasa	PET	50 mM tampón fosfato de potasio, pH 7,2	30	1 h	78%	[73]
15	NusA- <i>Is</i> PETasa ^{Mut}	PET	50 mM tampón Gly-NaOH, pH 9	30	14 días	19,6% (pérdida peso)	[75]
16	S238Y- <i>Is</i> PETasa ^{Mut}	PET	50 mM tampón Gly-NaOH, pH 9,4	30	72 h	~3% (pérdida cristalinidad)	[76]
17	Ca ²⁺ (1 M)/LCCICCG	PET	50 mM tampón Tris-HCl, pH 8	80	12 h	84%	[74]
18	RITK- <i>cutinasa</i> ^{Mut}	PET	100 mM tampón fosfato de potasio, pH 8	72	24 h	90%	[77]

Tabla 3. 1 Continuación.

	Catalizador	Sustrato	Disolvente	T (°C)	Tiempo	Rendimiento ^a	Ref.
19 ^c	H ₂ O	PET	H ₂ O	250	1,5 h	85%	[78]
20	<i>Humicola insolens</i> cutinasa	PET	0,1 M tampón Tris-HCl, pH 7	50	24 h	>99%	[78]
21	<i>Trametes versicolor</i> lacasa	PU	0,1 M tampón acetato de sodio, pH 4,5	37	18 días	17,2% (pérdida peso)	[92]
22	<i>Humicola insolens</i> cutinasa	PU	0,1 M tampón fosfato de potasio, pH 8	50	168 h	42% (pérdida peso)	[93]
23	Tfcut2 (cutinasa)	PU dispersad o	0,3 M tampón fosfato de potasio, pH 8	70	200 h	0,026 s ⁻¹	[94]
24	LCC (cutinasa)	Solid PU solid	0,1 M tampón fosfato de potasio, pH 8	70	200 h	5%	[94]
25	<i>Candida rugosa</i> lipasa B	PU	0,1 M tampón fosfato de potasio, pH 7	35	1 h	0,12 mg product/L·min	[95]
26	Tin(II)-2- ethylhexanoate	PU	DEG	200	2 h	99%	[96]
27	UMG-SP-2 (uretanasa modificada)	PU	0,1 M tampón fosfato de potasio, pH 7,5	30	48 h	>99%	[96]

Rendimiento de monómeros, a; calentamiento por microondas, b; 40 bar, c.

5. Análisis FODA de los procesos químico- y biocatalíticos para el reciclaje de residuos poliméricos

Tras un análisis exhaustivo y preciso de los ejemplos clave y las herramientas disponibles en el campo del reciclaje catalítico de residuos de PET y PU, resumidos en la Tabla 3. 1, el análisis FODA (**F**ortalezas, **O**portunidades, **D**ebilidades y **A**menazas) proporciona una evaluación integral de los enfoques químico- y biocatalíticos descritos anteriormente (Figura 3. 13).

Este análisis FODA permite evaluar tanto los aspectos positivos como las limitaciones de cada enfoque, facilitando una comprensión crítica. Además, identifica oportunidades y amenazas futuras, contribuyendo a guiar la planificación estratégica e incentivar la innovación.

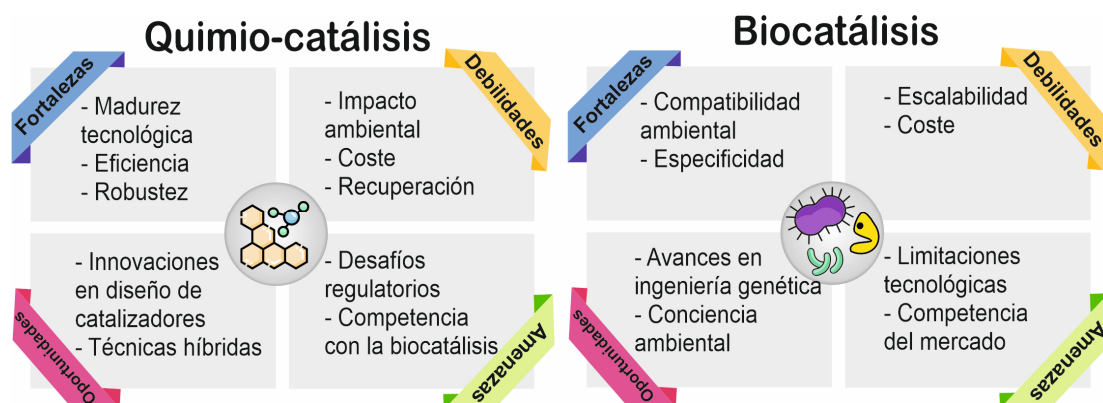


Figura 3. 13 Análisis FODA de los enfoques quimio- frente a biocatalíticos para la degradación de residuos plásticos. Adaptado de la ref. 49 (Copyright 2024 *Royal Society of Chemistry*).

Este análisis es una herramienta fundamental para orientar investigaciones futuras y para optimizar las tecnologías utilizadas en el reciclaje de polímeros, asegurando procesos más eficientes, sostenibles y adaptables a distintos tipos de residuos.

5.1. Sistemas quimio-catalíticos

Fortalezas

Madurez tecnológica. Los procesos quimio-catalíticos tienen una larga trayectoria y han demostrado su aplicabilidad y escalabilidad industrial. Su integración en sistemas industriales existentes es sencilla, gracias al conocimiento acumulado en la producción de productos químicos a gran escala. Este respaldo técnico facilita su adaptación para el reciclaje de polímeros, garantizando una implementación eficiente y consistente.

Eficiencia. Los procesos quimio-catalíticos destacan por su alta eficiencia y selectividad, caracterizada por tiempos de reacción más cortos y rendimientos superiores bajo condiciones optimizadas. Estas ventajas son cruciales para aplicaciones a gran escala, ya que incrementan la productividad y mejoran la viabilidad económica de los procesos de reciclaje.

Robustez. Los catalizadores químicos presentan una notable robustez, siendo capaces de operar bajo condiciones severas y procesar una amplia variedad de sustratos. Esta característica resulta particularmente valiosa para el reciclaje de polímeros como PET y PU, ya que garantiza resultados consistentes y minimiza la necesidad de pretratamientos, mejorando la eficiencia general del proceso.

Oportunidades

Innovaciones en diseño de catalizadores. El desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos tiene el potencial de mejorar significativamente los rendimientos, al tiempo que reduce la formación de subproductos no deseados.

Técnicas híbridas. La integración de la quimio-catálisis con otros métodos de reciclaje, como la mecano-catálisis, las reacciones asistidas por microondas o el uso de LIs como disolventes, representa una oportunidad para desarrollar

enfoques híbridos. Estas integraciones pueden mejorar la eficiencia y sostenibilidad del reciclaje de polímeros, ampliando su aplicabilidad a materiales más complejos.

Debilidades

Impacto ambiental. El uso de altas temperaturas y compuestos químicos potencialmente peligrosos en los procesos quimio-catalíticos plantea preocupaciones ambientales importantes. El desarrollo de catalizadores más sostenibles, elaborados con materiales menos tóxicos y ampliamente disponibles, que además puedan operar a temperaturas más bajas, es esencial para reducir el consumo energético y alinearse con los principios de la química verde.

Coste de los catalizadores. Los catalizadores utilizados en quimio-catálisis suelen ser costosos y están sujetos a fluctuaciones de mercado. Estas limitaciones económicas afectan la viabilidad de los procesos a gran escala, subrayando la necesidad de soluciones más económicas y accesibles.

Recuperación de catalizadores. La recuperación eficiente de los catalizadores es otro desafío significativo. Las tasas limitadas de reciclaje de catalizadores incrementan los costes operativos y generan cargas ambientales adicionales. Optimizar la eficiencia y reciclabilidad de los catalizadores puede reducir el uso total de materiales y extender su vida útil, mejorando tanto la sostenibilidad como la economía del proceso.

Amenazas

Desafíos regulatorios. Las regulaciones ambientales más estrictas podrían restringir el uso de ciertos catalizadores y disolventes empleados en procesos quimio-catalíticos. Esta tendencia subraya la necesidad de desarrollar alternativas más seguras y sostenibles, capaces de cumplir con los requisitos normativos sin comprometer la eficiencia del proceso.

Competencia con la biocatálisis. Los avances en biocatálisis pueden desplazar la preferencia de la industria hacia métodos de despolimerización basados en biocatalizadores, debido a su menor impacto ambiental y potencial rentabilidad económica. Este desplazamiento podría limitar la adopción de tecnologías quimio-catalíticas en favor de otras alternativas sostenibles.

5.2. Sistemas biocatalíticos

Fortalezas

Compatibilidad ambiental. Los sistemas biocatalíticos destacan por su operación en condiciones más suaves, lo que reduce drásticamente el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta característica los convierte en una alternativa más sostenible frente a los métodos convencionales.

Especificidad. Las enzimas utilizadas en biocatálisis son altamente específicas, catalizando únicamente las reacciones deseadas. Esto minimiza la formación de productos secundarios no deseados, simplificando los procesos de purificación y mejorando la eficiencia general de los procesos de reciclaje.

Oportunidades

Avances en ingeniería genética. El desarrollo de enzimas más estables y eficientes puede ampliar la aplicación de la biocatálisis. Estas mejoras permiten optimizar los procesos, haciéndolos más competitivos frente a los métodos tradicionales y facilitando su adopción en industrial a mayor escala.

Mayor conciencia ambiental. La demanda creciente de procesos sostenibles, impulsado por la preocupación global por el cambio climático y la contaminación, está favoreciendo la adopción de tecnologías biocatalíticas. Este cambio en la demanda representa una oportunidad significativa para posicionar la biocatálisis como una alternativa clave en el reciclaje de polímeros.

Debilidades

Escalabilidad. La producción de enzimas en cantidades suficientes para satisfacer las necesidades industriales enfrenta múltiples desafíos, como la estabilidad limitada de las enzimas y los altos costes asociados a su producción. Estas limitaciones dificultan la implementación de los procesos biocatalíticos a gran escala.

Coste. La obtención de enzimas puras sigue siendo un factor económico limitante. Los altos costes de producción, purificación y almacenamiento de las enzimas reducen su competitividad frente a otras tecnologías, especialmente en sectores industriales sensibles a los costes.

Amenazas

Limitaciones tecnológicas. Las enzimas enfrentan desafíos significativos en entornos industriales, como su rendimiento reducido y corta vida útil bajo condiciones extremas. Estas limitaciones tecnológicas representan barreras importantes para la adopción de procesos biocatalíticos en aplicaciones más exigentes.

Competencia del mercado. Los procesos quimio-catalíticos, con una infraestructura establecida y una probada eficiencia, representan una competencia formidable para la biocatálisis. Su adopción generalizada en la industria, combinada con su rentabilidad, puede limitar el crecimiento de los métodos biocatalíticos.

6. Desarrollo e implementación industrial de los enfoques quimio- y biocatalíticos para el reciclaje de PET y PU

Los métodos de reciclaje quimio- y biocatalíticos para residuos de PET y PU presentan variaciones considerables en sus niveles de preparación tecnológica (TRL, por sus siglas en inglés *Technology Readiness Levels*). Estas tecnologías generalmente abarcan niveles TRL que van desde 3 hasta 8, dependiendo del tipo de polímero y catalizador empleado. En su mayoría, los métodos catalíticos para el reciclaje de PET y PU se encuentran en entornos académicos con niveles TRL bajos (hasta TRL 3), centrados en la investigación y el desarrollo inicial de catalizadores.

Sin embargo, algunos ejemplos han progresado hasta escalas piloto e incluso aplicaciones comerciales, alcanzando niveles TRL de 8 a 9. Para lograr la transición desde los niveles iniciales hasta aplicaciones industriales a gran escala, es fundamental superar desafíos clave relacionados con la eficiencia, el coste, la escalabilidad, el cumplimiento normativo y la garantía de calidad del producto final.

En este contexto, la glicólisis y la hidrólisis de PU han avanzado desde la investigación en laboratorio hasta aplicaciones a escala piloto e industrial, mostrando un potencial prometedor para la recuperación química de polioles a partir de residuos de PU.^{101,102} Empresas como Repsol¹⁰³ y DOW Chemicals¹⁰⁴ operan plantas a gran escala dedicadas al reciclaje de PU, confirmando la viabilidad comercial de estas tecnologías. No obstante, los métodos biocatalíticos para el reciclaje de PU permanecen en niveles TRL más bajos (<4), restringidos principalmente a experimentos en laboratorio y etapas iniciales de desarrollo.

Por otro lado, los procesos catalíticos y biocatalíticos para la hidrólisis de PET han alcanzado niveles TRL más altos, cerrando la brecha entre la investigación académica y las aplicaciones industriales a gran escala. Métodos de hidrólisis catalítica que emplean Zn u otros catalizadores metálicos han sido implementados comercialmente por empresas como *Ioniqa Technologies*,¹⁰⁵ *Loop Industries*¹⁰⁶ e *Indorama Ventures*.¹⁰⁷ Estos procesos permiten la despolimerización eficiente del PET en monómeros reutilizables, facilitando su reintegración en nuevos ciclos de producción.

Los métodos biocatalíticos, especialmente aquellos basados en enzimas como la PETasa, han demostrado un gran potencial, alcanzando escalas piloto e industriales. *Carbios*,¹⁰⁸ líder en este campo, ha desarrollado técnicas avanzadas de reciclaje enzimático que ya se aplican a nivel industrial, estableciendo un precedente para procesos de reciclaje de PET más sostenibles. La empresa utiliza enzimas diseñadas específicamente para descomponer PET, evidenciando la eficiencia y escalabilidad de los métodos biocatalíticos.

Este enfoque dual de reciclaje químico- y biocatalítico está estableciendo nuevos estándares para las economías circulares en el reciclaje de polímeros, resaltando su potencial para una implementación industrial más amplia.

7. Conclusiones y perspectivas futuras

Los residuos plásticos representan un desafío ambiental y social crítico, lo que hace imprescindible la implementación de estrategias de reciclaje basadas en los principios de la química circular. Las industrias PET y PU deben implementar procesos innovadores que permitan la reintegración eficiente de los residuos de estos materiales en sus cadenas de producción, contribuyendo a la reducción de la contaminación y al cumplimiento de los ODS de las Naciones Unidas. Sin embargo, la transición hacia materiales más sostenibles, como los plásticos biodegradables, también implica desafíos económicos y ambientales, como la

pérdida de valor del material y el aumento de emisiones de CO₂ debido a su descomposición.

Este capítulo ha proporcionado un análisis exhaustivo sobre los métodos de reciclaje catalítico, con un enfoque particular en los procesos quimio- y biocatalíticos para la degradación de residuos de PET y PU. Asimismo, se ha identificado un equilibrio entre ventajas y limitaciones en cada enfoque. Mientras que la quimio-catálisis destaca por su robustez y eficiencia, enfrenta retos importantes en términos de impacto ambiental y costes operativos. Por otro lado, la biocatálisis se perfila como una alternativa más ecológica, con alta especificidad y menores requerimientos energéticos, pero su escalabilidad y viabilidad económica siguen siendo desafíos clave.

Los avances recientes en el desarrollo de catalizadores más selectivos y eficientes han abierto nuevas oportunidades para optimizar los procesos de reciclaje, prometiendo reducir la dependencia de condiciones extremas de temperatura y presión, minimizando el consumo energético y la generación de subproductos no deseados. En el ámbito de la biocatálisis, la ingeniería de enzimas ha permitido diseñar biocatalizadores más estables y eficientes, capaces de operar en condiciones industriales. No obstante, la reducción de costes sigue siendo un factor determinante para su adopción a gran escala.

El desarrollo de estrategias híbridas que combinen biocatalizadores con catalizadores químicos podría acelerar la transición hacia procesos de reciclaje más sostenibles y económicamente viables. Además, la optimización del uso de disolventes ecológicos, como el agua, para procesos de hidrólisis, representa un paso clave para hacer estos métodos más compatibles con la industria.

En conclusión, el futuro del reciclaje de polímeros dependerá de la capacidad de la comunidad científica e industrial para diseñar procesos catalíticos más eficientes, sostenibles y económicamente competitivos. La integración de nuevas tecnologías, junto con inversiones estratégicas en investigación y desarrollo, será esencial para consolidar una economía circular en la producción y gestión de residuos plásticos. Los hallazgos presentados en este capítulo servirán como base para futuras investigaciones, impulsando el perfeccionamiento de tecnologías que permitan reducir el impacto ambiental del uso de plásticos y optimizar su reutilización en diversas aplicaciones industriales.

8. Bibliografía

- 1 Plastics - the Facts 2022, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, (accessed 20 January 2025).
- 2 X. Z. Yuan, X. N. Wang, B. Sarkar and Y. S. Ok, The COVID-19 pandemic necessitates a shift to a plastic circular economy, *Nat. Rev. Earth Environ.*, 2021, **2**, 659–660.
- 3 A. L. Andrady and M. A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Philos. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.*, 2009, **364**, 1977–1984.
- 4 W. T. Hsu, T. Domenech and W. McDowall, How circular are plastics in the EU?: MFA of plastics in the EU and pathways to circularity, *Clean. Environ. Syst.*, 2021, **2**, 100004.

- 5 Flexible Film and Bag Division, <https://www.plasticsindustry.org/who-we-serve/processors/flexible-film-and-bag-division/>, (accessed 20 January 2025).
- 6 L. Mishnaevsky, K. Branner, H. N. Petersen, J. Beauson, M. McGugan and B. F. Sorensen, Materials for Wind Turbine Blades: An Overview, *Materials*, 2017, **10**, 1285.
- 7 J. Boucher, G. Billard, E. Simeone and J. Sousa, *The marine plastic footprint: Towards a science-based metric for measuring marine plastic leakage and increasing the materiality and circularity of plastic*, IUCN Publication, Gland, 2020.
- 8 OECD, *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing, Paris, 2022.
- 9 E. Butler, G. Devlin and K. McDonnell, Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research, *Waste Biomass Valori.*, 2011, **2**, 227–255.
- 10 R. Penalver, M. D. Perez-Alvarez, N. Arroyo-Manzanares, N. Campillo and P. Vinas, Determination of extractable pollutants from microplastics to vegetables: Accumulation and incorporation into the food chain, *Chemosphere*, 2023, **341**, 140141.
- 11 K. Zheng, Y. Wu, Z. X. Hu, S. M. Wang, X. C. Jiao, J. C. Zhu, Y. F. Sun and Y. Xie, Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, 2023, **52**, 8–29.
- 12 H. Sardon and A. P. Dove, Plastics recycling with a difference, *Science*, 2018, **360**, 380–381.
- 13 R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1700782.
- 14 R. A. Sheldon and D. Brady, Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future, *ChemSusChem*, 2022, **15**, e202102628.
- 15 P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, From green to circular chemistry paved by biocatalysis, *Green Chem.*, 2023, **25**, 7041–7057.
- 16 European Commission, *Implementation of the Circular Economy Action Plan*, COM, Brussels, 2019.
- 17 Plastics - the Facts 2020: An analysis of European plastics production, demand and waste data, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>, (accessed 20 January 2025).
- 18 J. Garcia-Martinez, Chemistry 2030: A Roadmap for a New Decade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 4956–4960.
- 19 Chemistry can help make plastics sustainable — but it isn't the whole solution, *Nature*, 2021, **590**, 363–364.
- 20 H. J. Thamhain, Houston, TX. Newtown Square, PA: Project Management Institute., 2000.
- 21 T. E. T. Dantas, E. D. de-Souza, I. R. Destro, G. Hammes, C. M. T. Rodriguez and S. R. Soares, How the combination of Circular Economy and Industry 4.0 can contribute towards achieving the Sustainable Development Goals, *Sustain. Prod. Consump.*, 2021, **26**, 213–227.
- 22 ODS Objetivos de Desarrollo Sostenible Pacto Mundial ONU, <https://www.pactomundial.org/que-puedes-hacer-tu/ods/>, (accessed 22 January 2025).
- 23 C. Hussong, J. Langanke and W. Leitner, A green route to polyurethanes: oxidative carbonylation of industrially relevant aromatic diamines by CO₂-based methyl formate, *Green Chem.*, 2020, **22**, 8260–8270.
- 24 F. R. Wurm, S. Spierling, H. J. Endres and L. Barner, Plastics and the Environment—Current Status and Challenges in Germany and Australia, *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, **41**, 2000351.
- 25 T. Keijer, V. Bakker and J. C. Slootweg, Circular chemistry to enable a circular economy, *Nature Chem.*, 2019, **11**, 190–195.
- 26 H. Mutlu and L. Barner, Getting the Terms Right: Green, Sustainable, or Circular Chemistry?, *Macromol. Chem. Phys.*, 2022, **223**, 2200111.
- 27 Center for Sustainable Polymers, <https://csp.umn.edu/>, (accessed 21 January 2025).

- 28 Circular economy introduction, <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>, (accessed 21 January 2025).
- 29 M. Solis and S. Silveira, Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment, *Waste Manag.*, 2020, **105**, 128–138.
- 30 S. M. Al-Salem, P. Lettieri and J. Baeyens, The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2010, **36**, 103–129.
- 31 C. Baillie, D. Matovic, T. Thamae and S. Vaja, Waste-based composites—Poverty reducing solutions to environmental problems, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2011, **55**, 973–978.
- 32 D. S. Achilias, A. Giannoulis and G. Z. Papageorgiou, Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique, *Polym. Bull.*, 2009, **63**, 449–465.
- 33 A. J. Hadi, G. F. Najmuldeen and K. Bin Yusoh, Dissolution/reprecipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents, *J. Polym. Eng.*, 2013, **33**, 471–481.
- 34 E. J. Cho, S. Lee, S. J. Oh, M. Han, Y. S. Lee and C. N. Whang, Unoccupied states and charge transfer in Cu-Pd alloys studied by bremsstrahlung isochromat spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and L(III) absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 16443–16450.
- 35 A. L. Andrady, *Plastics and the Environment*, John Wiley & Sons, New York, 2003.
- 36 Z. X. Jia, L. Gao, L. J. Qin and J. Z. Yin, Chemical recycling of PET to value-added products, *RSC Sustain.*, 2023, **1**, 2135–2147.
- 37 K. Ghosal and C. Nayak, Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions – hope vs. hype, *Mater. Adv.*, 2022, **3**, 1974–1992.
- 38 A. Bohre, P. R. Jadhao, K. Tripathi, K. K. Pant, B. Likozar and B. Saha, Chemical Recycling Processes of Waste Polyethylene Terephthalate Using Solid Catalysts, *ChemSusChem*, 2023, **16**, e202300142.
- 39 B. Agostinho, A. J. D. Silvestre and A. F. Sousa, From PEF to rPEF: disclosing the potential of deep eutectic solvents in continuous de-/re-polymerization recycling of biobased polyesters, *Green Chem.*, 2022, **24**, 3115–3119.
- 40 M. Imran, B. K. Kim, M. Han, B. G. Cho and D. H. Kim, Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1686–1693.
- 41 Z. Q. Shen, Z. X. Jia, K. P. Yu, J. Xie, L. J. Qin, L. Gao, B. Z. Li, X. H. Wang and J. Z. Yin, CO₂-enhanced PET depolymerization by catalyst free methanolysis, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, **188**, 230–238.
- 42 R. Penalver, A. Martín de la Fuente, N. Arroyo-Manzanares, N. Campillo, P. Viñas, M. Ros and J. A. Pascual, Analytical strategy to assess the microbial degradation of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) films, *Chemosphere*, 2024, **359**, 142311.
- 43 L. D. Ellis, N. A. Rorrer, K. P. Sullivan, M. Otto, J. E. McGeehan, Y. Roman-Leshkov, N. Wierckx and G. T. Beckham, Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling, *Nat. Catal.*, 2021, **4**, 539–556.
- 44 M. Y. Chu, Y. Liu, X. X. Lou, Q. Zhang and J. X. Chen, Rational Design of Chemical Catalysis for Plastic Recycling, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 4659–4679.
- 45 B. Agostinho, A. J. D. Silvestre, J. A. P. Coutinho and A. F. Sousa, Synthetic (bio)degradable polymers – when does recycling fail?, *Green Chem.*, 2023, **25**, 13–31.
- 46 S. C. Kosloski-Oh, Z. A. Wood, Y. Manjarrez, J. P. de los Rios and M. E. Fieser, Catalytic methods for chemical recycling or upcycling of commercial polymers, *Mater. Horiz.*, 2021, **8**, 1084–1129.

- 47 N. George and T. Kurian, Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 14185–14198.
- 48 A. Loredó-Trevino, G. Gutierrez-Sanchez, R. Rodriguez-Herrera and C. N. Aguilar, Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review, *J. Polym. Environ.*, 2012, **20**, 258–265.
- 49 F. G. Cirujano, R. Villa, R. Salas, M. Maireles, N. Martin, B. Altava, P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes wastes, *RSC Sustain.*, 2024, **2**, 2781–2804.
- 50 I. Olazabal, E. J. L. Barrios, S. De Meester, C. Jehanno and H. Sardon, Overcoming the Limitations of Organocatalyzed Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) to Facilitate the Recycling of Complex Waste Under Mild Conditions, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, **6**, 4226–4232.
- 51 E. Luna, I. Olazabal, M. Roosen, A. Muller, C. Jehanno, M. Ximenis, S. de Meester and H. Sardon, Towards a better understanding of the cosolvent effect on the low-temperature glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET), *Chem. Eng. J.*, 2024, **482**, 148861.
- 52 I. Olazabal, E. Luna, S. D. Meester, C. Jehanno and H. Sardon, Upcycling of BPA-PC into trimethylene carbonate by solvent assisted organocatalysed depolymerisation, *Polym. Chem.*, 2023, **14**, 2299–2307.
- 53 I. Olazabal, A. Gonzalez, S. Vallejos, I. Rivilla, C. Jehanno and H. Sardon, Upgrading Polyurethanes into Functional Ureas through the Asymmetric Chemical Deconstruction of Carbamates, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**, 332–342.
- 54 R. Esquer and J. J. Garcia, Metal-catalysed Poly(Ethylene) terephthalate and polyurethane degradations by glycolysis, *J. Organomet. Chem.*, 2019, **902**, 120972.
- 55 Y. Q. Wang, H. Y. Song, H. Ge, J. W. Wang, Y. X. Wang, S. Y. Jia, T. S. Deng and X. L. Hou, Controllable degradation of polyurethane elastomer via selective cleavage of CO and CN bonds, *J. Cleaner Prod.*, 2018, **176**, 873–879.
- 56 R. Lopez-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz and J. I. Gutierrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1022–1028.
- 57 C. Molero, A. de Lucas and J. F. Rodriguez, Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 533–539.
- 58 C. Molero, A. de Lucas, F. Romero and J. F. Rodriguez, Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous octoate as the catalyst, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2009, **11**, 130–132.
- 59 J. T. Du, Q. Sun, X. F. Zeng, D. Wang, J. X. Wang and J. F. Chen, ZnO nanodispersion as pseudohomogeneous catalyst for alcoholysis of polyethylene terephthalate, *Chem. Eng. Sci.*, 2020, **220**, 115642.
- 60 E. Selvam, Y. Q. Luo, M. Ierapetritou, R. F. Lobo and D. G. Vlachos, Microwave-assisted depolymerization of PET over heterogeneous catalysts, *Catal. Today*, 2023, **418**, 114124.
- 61 Q. Y. Wang, W. K. Kang, Y. Zhang, X. G. Yang, J. Yao, T. Chen and G. Y. Wang, Solvent-free thermal decomposition of methylenediphenyl di(phenylcarbamate) catalyzed by nano-Cu₂O, *Chin. J. Catal.*, 2013, **34**, 548–558.
- 62 S. Mohammadi and M. Enayati, Dual catalytic activity of antimony (III) oxide: The polymerization catalyst for synthesis of polyethylene terephthalate also catalyze depolymerization, *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, **206**, 110180.
- 63 Q. Sun, Y. Y. Zheng, L. X. Yun, H. Wu, R. K. Liu, J. T. Du, Y. H. Gu, Z. G. Shen and J. X. Wang, Fe₃O₄ Nanodispersions as Efficient and Recoverable Magnetic Nanocatalysts for Sustainable PET Glycolysis, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**, 7586–7595.

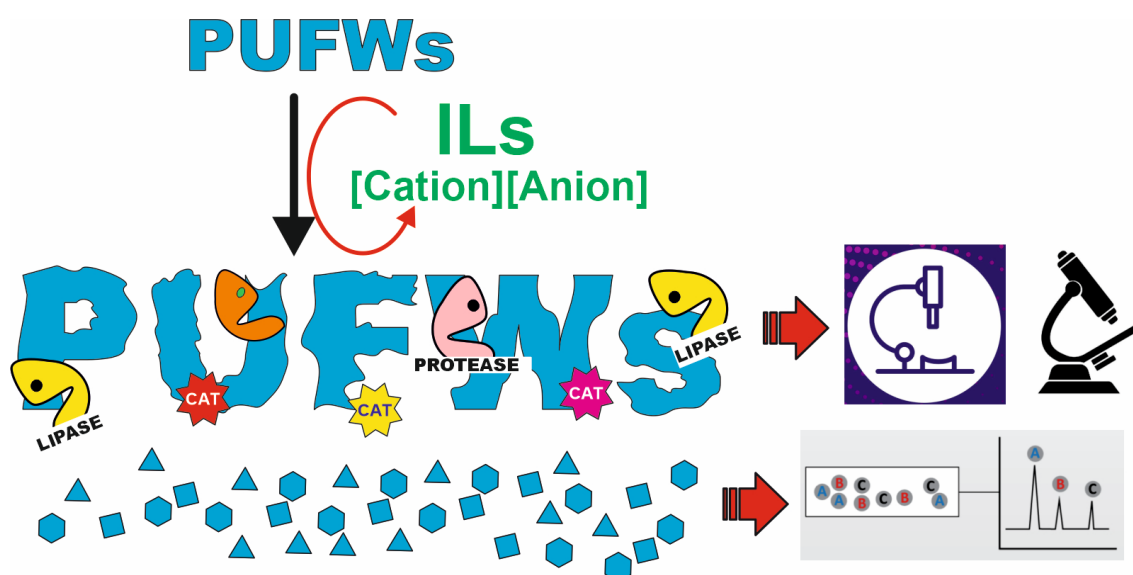
- 64 L. X. Yun, H. Wu, Z. G. Shen, J. W. Fu and J. X. Wang, Ultrasmall CeO₂ Nanoparticles with Rich Oxygen Defects as Novel Catalysts for Efficient Glycolysis of Polyethylene Terephthalate, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, **10**, 5278–5287.
- 65 M. E. E. Temporiti, L. Nicola, E. Nielsen and S. Tosi, Fungal Enzymes Involved in Plastics Biodegradation, *Microorganisms*, 2022, **10**, 1180.
- 66 K. Sklenickova, S. Abbrent, M. Halecky, V. Kocí and H. Benes, Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2022, **52**, 157–202.
- 67 R. P. Magalhaes, J. M. Cunha and S. F. Sousa, Perspectives on the Role of Enzymatic Biocatalysis for the Degradation of Plastic PET, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 11257.
- 68 V. Tournier, C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.-L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guemard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. Andre, S. Duquesne and A. Marty, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, 2020, **580**, 216–219.
- 69 CARBIOS - Biotechnology powering plastic and textile circularity, <https://www.carbios.com/fr/>, (accessed 21 January 2025).
- 70 S. Thiyagarajan, E. Maaskant-Reilink, T. A. Ewing, M. K. Julsing and J. van Haveren, Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: opportunities for chemicals and enzymes, *RSC Adv.*, 2021, **12**, 947–970.
- 71 B. Y. Guo, X. Lopez-Lorenzo, Y. Fang, E. Backstrom, A. J. Capezza, S. R. Vanga, I. Furo, M. Hakkarainen and P. O. Syren, Fast Depolymerization of PET Bottle Mediated by Microwave Pre-Treatment and An Engineered PETase, *ChemSusChem*, 2023, **16**, e202300742.
- 72 R. Xue, C. H. Qiu, X. L. Zhou, Y. Cheng, Z. Zhang, Y. Zhang, U. Schroder, U. T. Bornscheuer, W. L. Dong, R. Wei and M. Jiang, Enzymatic Upcycling of PET Waste to Calcium Terephthalate for Battery Anodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202313633.
- 73 L. Aer, Q. F. Jiang, I. Gul, Z. X. Qi, J. Feng and L. Tang, Overexpression and kinetic analysis of Ideonella sakaiensis PETase for polyethylene terephthalate (PET) degradation, *Environ. Res.*, 2022, **212**, 113472.
- 74 M. E. Sevilla, M. D. Garcia, Y. Perez-Castillo, V. Armijos-Jaramillo, S. Casado, K. Vizuite, A. Debut and L. Cerda-Mejía, Degradation of PET Bottles by an Engineered Ideonella sakaiensis PETase, *Polymers*, 2023, **15**, 1779.
- 75 Y. X. Fang, K. X. Chao, J. He, Z. G. Wang and Z. M. Chen, High-efficiency depolymerization/degradation of polyethylene terephthalate plastic by a whole-cell biocatalyst, *3 Biotech*, 2023, **13**, 138.
- 76 F. Quartinello, S. Vajnhandl, J. V. Valh, T. J. Farmer, B. Voncina, A. Lobnik, E. H. Acero, A. Pellis and G. M. Guebitz, Synergistic chemo-enzymatic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) from textile waste, *Microb. Biotechnol.*, 2017, **10**, 1376–1383.
- 77 J. Chow, P. Perez-Garcia, R. Dierkes and W. R. Streit, Microbial enzymes will offer limited solutions to the global plastic pollution crisis, *Microb. Biotechnol.*, 2023, **16**, 195–217.
- 78 PAZy - The Plastics-Active Enzymes Database, <https://pazy.eu/doku.php?id=start>.
- 79 P. C. F. Buchholz, G. Feuerriegel, H. L. Zhang, P. Perez-Garcia, L. L. Nover, J. Chow, W. R. Streit and J. Pleiss, Plastics degradation by hydrolytic enzymes: The plastics-active enzymes database—PAZy, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.*, 2022, **90**, 1443–1456.
- 80 N. Mahajan and P. Gupta, New insights into the microbial degradation of polyurethanes, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 41839–41854.
- 81 A. Kemoni and M. Piotrowska, Microorganisms potentially useful in the management of polyurethane foam waste, *Infrastruct. Ecol. Rural Areas*, 2016, **2**, 1297–1308.
- 82 T. Nakajima-Kambe, Y. Shigeno-Akutsu, N. Nomura, F. Onuma and T. Nakahara, Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **51**, 134–140.

- 83 A. Raczynska, A. Gora and I. Andre, An overview on polyurethane-degrading enzymes, *Biotechnol. Adv.*, 2024, **77**, 108439.
- 84 A. Magnin, E. Pollet, R. Perrin, C. Ullmann, C. Persillon, V. Phalip and L. Averous, Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: Synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of building blocks, *Waste Manag.*, 2019, **85**, 141–150.
- 85 Expasy - ENZYME, <https://enzyme.expasy.org/index.html>, (accessed 9 February 2025).
- 86 V. P. do Canto, C. E. Thompson and P. A. Netz, Polyurethanases: Three-dimensional structures and molecular dynamics simulations of enzymes that degrade polyurethane, *J. Mol. Graphics Modell.*, 2019, **89**, 82–95.
- 87 M. Cregut, M. Bedas, M.-J. Durand and G. Thouand, New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process, *Biotechnol. Adv.*, 2013, **31**, 1634–1647.
- 88 S. K. Phua, E. Castillo, J. M. Anderson and A. Hiltner, Biodegradation of a polyurethane in vitro, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1987, **21**, 231–246.
- 89 G. Lin, S. Y. Chiou, B. C. Hwu and C. W. Hsieh, Probing Structure–Function Relationships of Serine Hydrolases and Proteases with Carbamate and Thiocarbamate Inhibitors, *Protein J.*, 2006, **25**, 33–43.
- 90 A. Magnin, L. Entzmann, E. Pollet and L. Avérous, Breakthrough in polyurethane bio-recycling: An efficient laccase-mediated system for the degradation of different types of polyurethanes, *Waste Manag.*, 2021, **132**, 23–30.
- 91 F. Di Bisceglie, F. Quartinello, R. Vielnascher, G. M. Guebitz and A. Pellis, Cutinase-Catalyzed Polyester-Polyurethane Degradation: Elucidation of the Hydrolysis Mechanism, *Polymers*, 2022, **14**, 411.
- 92 J. Schmidt, R. Wei, T. Oeser, L. A. D. e Silva, D. Breite, A. Schulze and W. Zimmermann, Degradation of Polyester Polyurethane by Bacterial Polyester Hydrolases, *Polymers*, 2017, **9**, 65.
- 93 R. Gautam, A. S. Bassi and E. K. Yanful, Candida rugosa lipase-catalyzed polyurethane degradation in aqueous medium, *Biotechnol. Lett.*, 2007, **29**, 1081–1086.
- 94 Y. Branson, S. Soltl, C. Buchmann, R. Wei, L. Schaffert, C. P. S. Badenhorst, L. Reisky, G. Jager and U. T. Bornscheuer, Urethanases for the Enzymatic Hydrolysis of Low Molecular Weight Carbamates and the Recycling of Polyurethanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202216220.
- 95 R. Wei and W. Zimmermann, Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we?, *Microb. Biotechnol.*, 2017, **10**, 1308–1322.
- 96 J. K. Ru, Y. X. Huo and Y. Yang, Microbial Degradation and Valorization of Plastic Wastes, *Front. Microbiol.*, 2020, **11**, 442.
- 97 N. Mohanan, Z. Montazer, P. K. Sharma and D. B. Levin, Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics, *Front. Microbiol.*, 2020, **11**, 580709.
- 98 T. Y. Su, T. Zhang, P. Liu, J. L. Bian, Y. Zheng, Y. B. Yuan, Q. B. Li, Q. F. Liang and Q. S. Qi, Biodegradation of polyurethane by the microbial consortia enriched from landfill, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2023, **107**, 1983–1995.
- 99 M. Giyahchi and H. Moghimi, Aerobic biodegradation of untreated polyester–polyether urethanes by newly isolated yeast strains *Exophilia* sp. NS-7 and *Rhodotorula* sp. NS-12, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 5016.
- 100 A. Magnin, E. Pollet, V. Phalip and L. Averous, Evaluation of biological degradation of polyurethanes, *Biotechnol. Adv.*, 2020, **39**, 107457.
- 101 V. Ya. Suprun, V. I. Marukha and V. P. Sylovaniuk, Recycling Technologies for Polyurethane Wastes (A Survey), *Mater. Sci.*, 2022, **57**, 755–764.
- 102 G. Rossignolo, G. Malucelli and A. Lorenzetti, Recycling of polyurethanes: where we are and where we are going, *Green Chem.*, 2024, **26**, 1132–1152.

- 103 Chemical recycling of polyurethane foam, <https://www.repsol.com/en/sustainability/sustainability-pillars/environment/circular-economy/our-projects/chemical-recycling-of-polyurethane-foam/index.cshtml>, (accessed 21 January 2025).
- 104 The RENUVA™ Program, <https://corporate.dow.com/en-us/purpose-in-action/circular-economy/renuva-program.html>, (accessed 21 January 2025).
- 105 ioniq, <https://ioniq.com/>, (accessed 21 January 2025).
- 106 Loop Industries, <https://www.loopindustries.com/en>, (accessed 21 January 2025).
- 107 Indorama Ventures, <http://beta.indoramaventures.com>, (accessed 21 January 2025).
- 108 Enzymatic recycling, <https://www.carbios.com/en/enzymatic-recycling/>, (accessed 21 January 2025).

Capítulo 4:

Hidrólisis biocatalítica de modelos de di-uretano en líquidos iónicos



Los resultados presentados en este capítulo son una adaptación del siguiente artículo publicado en modo "open Access":

R. Salas, R. Villa, S. Cano, S. Nieto, E. Garcia-Verdugo and P. Lozano, Biocatalytic hydrolysis of di-urethane model compounds in ionic liquid reaction media, *Catal. Today*, 2024, **430**, 114516. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114516>.

La versión completa de esta publicación se encuentra disponible en el **Anexo III**.

1. Resumen

El reciclaje de PUs representa un desafío ambiental de gran relevancia, debido a la alta estabilidad química de los enlaces uretano en su estructura, lo que limita la degradación de estos compuestos mediante métodos convencionales. En este contexto, la hidrólisis enzimática ha surgido como una alternativa prometedora. Sin embargo, su eficiencia en este sector está restringida por la baja solubilidad de los sustratos en agua y la desactivación de las enzimas en medios acuosos o disolventes orgánicos.

En este capítulo se presenta un estudio que demuestra, por primera vez, la idoneidad de diversas enzimas comerciales para catalizar la hidrólisis de dos modelos de di-uretano basados en tolueno: bis(2-metoxietil) (4-metil-1,3-fenilen) dicarbamato (2,4-TDC) y bis(2-metoxietil) (2-metil-1,3-fenilen) dicarbamato (2,6-TDC). Estos compuestos, derivados de sustratos comúnmente utilizados en la industria de los PUs, fueron sintetizados y sometidos a una hidrólisis biocatalítica empleando diferentes hidrolasas comerciales (proteasas, lipasa y ureasa). Para ello, se evaluaron distintos medios de reacción, incluyendo agua, disolventes orgánicos hidrofílicos como EG y solketal y LIs hidrofóbicos como [Bmim][NTf₂].

Los resultados obtenidos mostraron que, mientras que en medio acuoso no se detectó actividad enzimática significativa, el uso de LIs hidrofóbicos permitió un aumento de la actividad enzimática hasta un 74,1 mU/mg, para el caso de la ureasa. Esta mejora se atribuyó a la capacidad de los LIs para solubilizar los compuestos modelo, sin comprometer la estabilidad enzimática. Además, se demostró que la combinación de ureasa y lipasa proporcionó la mayor eficiencia en medios con bajo contenido de agua, mientras que la adición de proteasas no mejoró la hidrólisis.

Estos hallazgos sugieren que los LIs pueden ser una alternativa viable a los disolventes convencionales en la degradación enzimática de PUs. En comparación con los métodos químicos tradicionales, que requieren temperaturas elevadas y generan subproductos no deseados, la combinación de la biocatálisis y el empleo de LIs permite el diseño de reacciones en condiciones más suaves, reduciendo el impacto ambiental del proceso.

Sin embargo, la implementación de este enfoque a escala industrial se encuentra en proceso de desarrollo, ya que requiere su optimización en términos de la estabilidad enzimática, la recuperación de los LIs y los productos de degradación, así como la viabilidad económica.

2. Introducción

El impacto ambiental de los polímeros sintéticos ha alcanzado niveles críticos en las últimas décadas, con millones de toneladas de residuos acumulándose en ecosistemas terrestres y marinos cada año.^{1,2} Para abordar esta problemática, el

desarrollo de estrategias catalíticas eficientes resulta esencial.³ Como se menciona en el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral, los enfoques basados en técnicas biotecnológicas han emergido como una alternativa sostenible para la reducción de desechos plásticos.⁴⁻⁷

Alternativamente, la biocatálisis ofrece una opción más sostenible, ya que permite la degradación selectiva de polímeros en condiciones más suaves. Esto favorece la recuperación de monómeros reutilizables, sin necesidad de su asimilación y mineralización completa por parte de los microorganismos.⁸⁻¹⁰ De hecho, este enfoque ha sido eficaz en la degradación enzimática de algunos polímeros, como el PET.¹¹

No obstante, la degradación de PUs plantea un reto mayor debido a su diversidad estructural, lo que dificulta la identificación y el diseño de enzimas específicas para su degradación.¹² Como ya se describió en detalle en el Capítulo 1 (sección 6. 8.), la síntesis de PU se lleva a cabo entre un diisocianato con un poliol, lo que permite ajustar sus propiedades químicas y mecánicas según la aplicación deseada.^{13,14} Sin embargo, esta versatilidad estructural y estabilidad química, que hacen del PU un material tan ampliamente utilizado, también dificultan el tratamiento de sus desechos. Actualmente, el 45% de los residuos de PU termina en vertederos y el 33% se incinera, mientras que solo un 5% se recicla.¹⁵

Entre las posibles estrategias disponibles para el reciclaje de PUs, la biocatálisis ha surgido como una alternativa prometedora.^{15,16} Como resultado de la hidrólisis enzimática de los enlaces de uretano, se generan aminas, polioles y dióxido de carbono (ver Figura 4. 1).¹⁷ La clase principal de enzimas involucradas en este proceso son las hidrolasas, como lipasas, ureasas o proteasas.¹⁷⁻¹⁹

Sin embargo, este enfoque enfrenta limitaciones importantes, como la alta estabilidad de los PUs debida a sus enlaces químicos. En particular, los grupos uretano ($-\text{NH}-\text{COO}-$) son altamente estables y resistentes a la hidrólisis y a la acción de la mayoría de los disolventes. Debido a esta resistencia intrínseca, se les denomina como enlaces recalcitrantes, ya que dificultan la despolimerización del material mediante procesos químicos convencionales.²⁰

Hasta ahora, la mayor parte de la investigación se ha centrado en la degradación de PUs de tipo poliéster, que contienen enlaces más susceptibles a

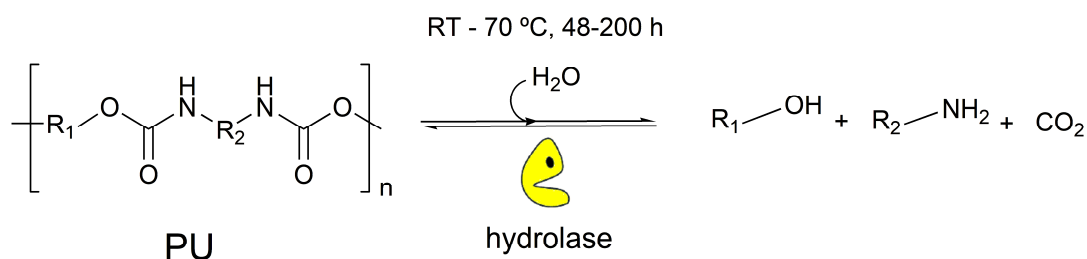


Figura 4. 1 Esquema de la hidrólisis enzimática de PU catalizado por enzimas hidrolíticas, bajo condiciones suaves (H_2O , RT–70 °C, 48–200 h). Adaptado de la ref. 7 (copyright 2024 *Royal Society of Chemistry*).

la hidrólisis enzimática. Sin embargo, los PUs termoestables presentan estructuras reticuladas con enlaces entrecruzados, lo que aumenta significativamente su resistencia a la degradación. Estas redes tridimensionales limitan el acceso de los enlaces uretanos al centro activo de las enzimas, lo que representa un desafío crítico para su despolimerización. Además, no se han identificado enzimas completamente activas capaces de hidrolizar estos enlaces de manera eficiente.²¹ Para consultar ejemplos representativos de esta estrategia, véase Capítulo 3 (sección 6. 2).

Además, los compuestos carbamato y tiocarbamato son inhibidores potentes de hidrolasas de serina y proteasas, lo que representa un desafío adicional para el desarrollo de procesos enzimáticos eficientes.²²

Por otro lado, las estrategias biocatalíticas requieren de un entorno acuoso para que las enzimas mantengan su estructura nativa y funcionalidad catalítica. Sin embargo, en medios acuosos, los PUs y sus derivados presentan una solubilidad extremadamente baja. En este contexto, los LIs se presentan como alternativas sostenibles, ya que pueden proporcionar un entorno óptimo tanto para la solubilización de los sustratos como para la estabilidad de las enzimas a nivel molecular.²³

Como se explicó en el Capítulo 1, los LIs son compuestos formados completamente por iones y que permanecen en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C, con propiedades físico-químicas de gran interés para las reacciones químicas (p. ej., baja/nula presión de vapor, naturaleza no inflamable, alta conductividad iónica, excelente poder disolvente para numerosos sustratos, etc.).^{24–26}

Asimismo, estudios previos han demostrado que los LIs hidrofóbicos forman una red iónica que estabiliza la capa de hidratación alrededor de la enzima, evitando su desnaturalización y preservando su conformación tridimensional.^{27,28} Además, los LIs pueden influir en la estabilidad de los enlaces de hidrógeno y las interacciones iónicas dentro de las proteínas, contribuyendo a su funcionalidad catalítica.^{29,30}

En particular, los LIs basados en cationes imidazolio generan una nanoestructura ordenada con dominios polares y apolares, lo que permite la inmovilización selectiva de enzimas y facilita la retención de su estado activo. Esta organización restringe la movilidad molecular, reduciendo la entropía del sistema y estabilizando las regiones catalíticas de la enzima.^{25,31–33} Estos efectos han sido demostrados en enzimas como la lipasa B de *Candida antarctica* (CALB) y la quimotripsina en medios con baja concentración de agua.^{34–36}

Adicionalmente, los LIs destacan por su alta capacidad disolvente, lo que les permite procesar compuestos poliméricos recalcitrantes.^{37,38} Por tanto, la combinación de las propiedades únicas de los LIs con la especificidad de las transformaciones biocatalíticas genera sinergias excepcionales, impulsando el desarrollo de procesos químicos más sostenibles y eficientes.^{34,39,40}

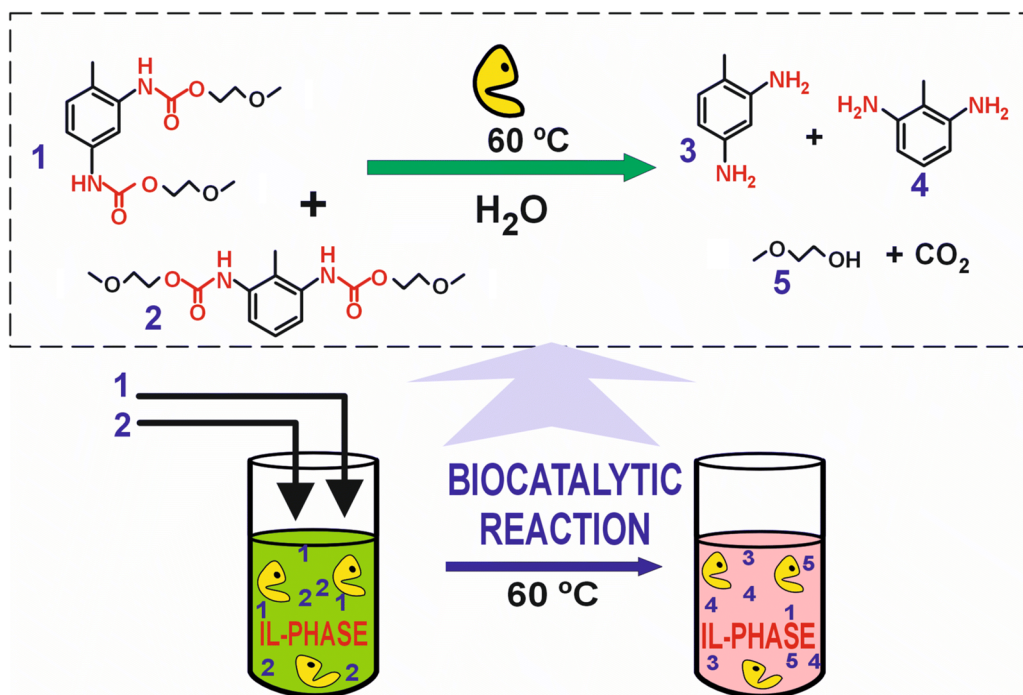


Figura 4. 2 Esquema de la hidrólisis enzimática de los sustratos modelo 2,4-TDC (1) y 2,6-TDC (2) en distintos medios de reacción, obteniendo como productos correspondientes 2,4-tolueno diamina (2,4-TDA, 3), 2,6-tolueno diamina (2,6-TDA, 4) y etilenglicol monometil éter (EGME, 5) y CO_2 . Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

Para profundizar en los mecanismos enzimáticos implicados en la degradación del PU, el uso de moléculas pequeñas que contienen enlaces uretano representa una estrategia prometedora.^{41–43} En este capítulo se lleva a cabo un análisis exhaustivo de la viabilidad del uso de LIs como medio de reacción para la hidrólisis enzimática de compuestos modelo de PU. Así, se demuestra la idoneidad de diferentes LIs hidrofóbicos capaces de mejorar la actividad y estabilidad enzimática en comparación con los medios convencionales.

Para ello, se sintetizaron dos sustratos modelo de di-uretano basados en tolueno: bis(2-metoxietil) (4-metil-1,3-fenilen)dicarbamato (2,4-TDC) y bis(2-metoxietil) (2-metil-1,3-fenilen)dicarbamato (2,6-TDC) (Figura 4. 2). Estos compuestos fueron diseñados para representar las unidades carbamato presentes en el PU, permitiendo la evaluación sistemática de diferentes biocatalizadores comerciales, como lipasas, proteasas y ureasas, en la hidrólisis de estos compuestos.

Se evaluaron distintos medios de reacción basados en agua, solketal:agua o EG:agua (90:10, v/v), así como un sistema basado en LI:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) para la hidrólisis enzimática. Finalmente, se comparó la eficiencia de diferentes hidrolasas en presencia de LIs, evaluando su impacto en la solubilización del sustrato y la estabilidad enzimática. Los resultados obtenidos permitieron establecer estrategias para mejorar la biodegradabilidad de los PUs y avanzar hacia el desarrollo de procesos más sostenibles de reciclaje de PUs.⁴⁴

3. Materiales y métodos

En esta sección se indican tanto los productos químicos como los equipos de análisis empleados para el correcto desarrollo de la estrategia de hidrólisis de compuestos modelo de di-uretano. Además, se detallan los protocolos seguidos durante la experimentación.

3.1. Materiales

Para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se emplearon reactivos de alta pureza en todos los procedimientos experimentales. El diisocianato de tolueno (TDI 80/20), una mezcla de isómeros de 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno de uso industrial, se adquirió de *Thermo Scientific* (EE. UU.). El 1,2-isopropylidene-*rac*-glycerol (solketal, pureza 97 %, Número de CAS: 100-79-8), el éter monometílico del etilenglicol (EGME, pureza $\geq 99,5$ %, Número de CAS: 110-80-5), la 2,6-diaminotolueno (2,6-TDA, pureza 97 %, Número de CAS: 823-40-5) y la 2,4-diaminotolueno (2,4-TDA, pureza 98 %, Número de CAS: 95-80-7) se obtuvieron de *Sigma-Aldrich* (España), mientras que el etilenglicol (EG) fue suministrado por *Merck* (Alemania).

Los líquidos iónicos empleados en este estudio fueron el bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim][NTf₂], pureza 98 %, Número de CAS: 174899-82-2), el bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][NTf₂], pureza 98 %, Número de CAS: 174899-83-3), el bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazolio ([Omim][NTf₂], pureza 98 %, Número de CAS: 178631-04-4) y el 1-dodecil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Ddmim][NTf₂], pureza 98 %, Número de CAS: 404001-48-5). Todos ellos fueron suministrados por *Ionic Liquids Technologies* (Alemania).

Todos los demás productos químicos fueron adquiridos a *Sigma-Aldrich*, seleccionándose siempre en su grado de pureza más elevado disponible.

Las preparaciones enzimáticas *Acrylaway*® L (EC 3.5.1.1), *Alcalase*® Pure 4.0 L (EC 3.4.21.62), *Flavourzyme*® (EC 3.4.11.1) y lipasa B de *Candida antarctica* (CALB, EC 3.1.1.3) utilizadas en los ensayos de hidrólisis enzimática fueron cortesía de *Novozymes S.A.* (España). La ureasa (EC 3.5.1.5) se adquirió a través de *Sigma-Aldrich* (España).

3.2. Purificación enzimática

Antes de su uso experimental, todas las preparaciones enzimáticas fueron sometidas a un proceso de ultrafiltración para eliminar aditivos de bajo peso molecular con el objetivo de eliminar interferencias en los ensayos enzimáticos. Para ello, se diluyeron 25 mL de cada preparación enzimática en 225 mL de agua ultrapura, y las disoluciones resultantes se concentraron por un factor de 10 mediante ultrafiltración a 8 °C, utilizando un sistema *Vivaflow 50* (Sartorius®) equipado con membranas de polisulfona con un tamaño de poro de 10 kDa.

Este procedimiento se repitió tres veces para cada enzima, lo que permitió obtener disoluciones con las siguientes concentraciones de proteína: *Acrylaway* (13,9 mg/mL), *Alcalase* (76,1 mg/mL), *Flavourzyme* (48,7 mg/mL), *CALB* (11,0 mg/mL) y *ureasa* (5,0 mg/mL). Además, se preparó una disolución madre de *ureasa* con la misma concentración (5,0 mg/mL). La concentración de enzima se determinó mediante el método de Bradford.⁶²

3.3. Síntesis de los compuestos modelo de di-uretano

La síntesis de los compuestos modelo de di-uretano se llevó a cabo en un matraz de 250 mL de capacidad total, en el cual se introdujeron 62,5 mL de tetrahidrofurano (THF) como disolvente, 12,5 g de TDI 80/20 (equivalentes a 71,8 mmol) y 22,6 mL de EGME (286,6 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 12 horas a una temperatura de 60 °C (véase Figura 4.3 para el esquema de reacción).

Una vez finalizado el tiempo de reacción, la mezcla se concentró por evaporación del disolvente (THF) y del exceso de EGME no reaccionado, bajo presión reducida (100 mbar) y a una temperatura de 45 °C durante 1 hora. Este procedimiento condujo a la precipitación de la mezcla de compuestos deseados: los modelos bis(2-metoxietil) (4-metil-1,3-fenilén)dicarbamato (2,4-TDC) y bis(2-metoxietil) (2-metil-1,3-fenilén)dicarbamato (2,6-TDC).

3.4. Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano

Los estudios de hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano 2,4-TDC y 2,6-TDC tanto en medios orgánicos como en líquidos iónicos se realizaron en un incubador (incubador orbital con agitación, *Labnet International*).

Los ensayos de hidrólisis enzimática en medio acuoso y/o medio orgánico se realizaron en viales de vidrio de 4 mL de capacidad, cada uno con 50 mg (0,2 mmol) de una mezcla de los compuestos modelo 2,4-TDC y 2,6-TDC en proporción molar 80:20. Como medio de reacción se emplearon, según el caso, 1 mL de agua, una disolución de solketal:agua (90:10, v/v) o una disolución de EG:agua (90:10, v/v). A continuación, se añadieron 25 µL de la correspondiente disolución enzimática: *Flavourzyme* (1,22 mg), *Alcalasa* (1,90 mg), *CALB* (0,27 mg), *Acrylaway* (0,35 mg) o *ureasa* (0,13 mg). Las mezclas se incubaron durante 48 horas a 60 °C con agitación a 200 rpm.

De forma alternativa, la misma cantidad de mezcla de sustratos de di-uretano (50 mg, 0,2 mmol) se disolvió previamente en 525 µL de un líquido iónico hidrofóbico (p. ej., *Emim*][NTf₂], *[Bmim]*][NTf₂], *[Omim]*][NTf₂], *[Ddmim]*][NTf₂]) y esta disolución se mezcló con 225 µL de una disolución de solketal:agua (90:10, v/v). La reacción se inició con la adición de una o varias disoluciones enzimáticas (25 µL cada una), incubándose posteriormente durante 48 horas a 60 °C con agitación a 200 rpm.

En distintos intervalos de tiempo, se tomaron alícuotas de 0,1 mL de la mezcla de reacción, que se diluyeron en 0,5 mL de una disolución metanol:agua (90:10, v/v), agitando enérgicamente y centrifugando a 15.000 rpm durante 5 min a temperatura ambiente. Finalmente, se tomaron 300 μ L de la fase superior obtenida y se diluyeron con 200 μ L adicionales de metanol:agua (90:10, v/v) para su análisis mediante HPLC.

Una unidad de actividad hidrolítica se definió como la cantidad de enzima capaz de liberar 1 μ mol de 2,4-TDA o 2,6-TDA por minuto a 60 °C.

3.5. Técnicas de análisis

Para la caracterización y cuantificación tanto de los sustratos modelo de di-uretano como de los monómeros resultantes de la despolimerización (p. ej., TDA), se emplearon las siguientes técnicas de análisis:

3.5.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registraron utilizando un espectrofotómetro FTIR-4700 Jasco (Madrid, España), operando en modo de reflectancia total atenuada (ATR), dentro del rango espectral comprendido entre 400 y 3500 cm^{-1} y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Antes del análisis de cada muestra, se registró un espectro de fondo atmosférico (32 barridos, resolución 4 cm^{-1}).

El análisis se realizó añadiendo las muestras (sólidas o líquidas) directamente en el equipo.

3.5.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La separación e identificación de los sustratos carbamato y de los productos de diaminas se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando un sistema Shimadzu LC-20 equipado con un detector de matriz de fotodiodos (SPD-M20A, Shimadzu) y una columna de fase reversa C18 (RP-18 LiChroCART-LiChrospher, 250 mm $\times$ 0,25 mm, 5 μ m; Merck, EE. UU.).

El análisis cromatográfico se realizó con una temperatura de columna de 50 °C y un caudal de 1 mL/min. La fase móvil consistió en una mezcla de disolventes: A, agua; B, metanol. Se aplicó el siguiente gradiente de elución: De 70:30 a 10:90 (v/v) en 20 min, 10:90 (v/v) durante 5 min y De 10:90 a 70:30 (v/v) en 9 min. El tiempo total del método son 35 min. La detección se efectuó por absorbancia UV a una longitud de onda de 280 nm. Los tiempos de retención observados fueron: 2,4-TDA y 2,6-TDA (4,3 min) y 2,4-TDC y 2,6-TDC (11,8 min).

4. Síntesis y caracterización de los modelos de di-uretano

Como se ha discutido previamente, el PU presenta una gran versatilidad estructural, debida a la diversidad de combinaciones posibles entre sus monómeros de síntesis: diisocianatos y polioles.^{45,46} Para evaluar la hidrólisis enzimática de PUs en condiciones controladas, en este estudio se sintetizaron

compuestos de di-uretano modelo, cuyas estructuras replican los enlaces carbamato presentes en los PUs industriales. La elección de estos compuestos se basó en su similitud estructural con los segmentos repetitivos de los polímeros.

Los enlaces uretano en moléculas pequeñas son más susceptibles a la biodegradación que en los polímeros complejos.⁴⁷ De hecho, la simplicidad estructural de los sustratos modelo de PU facilita el estudio de los mecanismos enzimáticos sin las complicaciones inherentes a los polímeros de mayor tamaño. Su utilidad ha sido demostrada en estudios de cribado y caracterización de nuevas PETasas,⁴⁸ así como en la identificación de bacterias capaces de degradar policarbonato de bisfenol-A.⁴⁹

Los sustratos modelo TDC (2,4-TDC y 2,6-TDC, Figura 4. 3a) fueron sintetizados mediante una reacción de condensación entre el grupo isocianato del TDI 80/20 (mezcla comercial de isómeros 2,4-TDI y 2,6-TDI) y el grupo hidroxilo del etilenglicol monometil éter (EGME). La reacción se llevó a cabo en tetrahidrofurano (THF) a 60 °C, utilizando una proporción molar de 1:4 (TDI:EGME).⁵⁰ Para más detalles experimentales, consúltase sección 3. 3.

Dado que la síntesis utiliza dos isómeros de isocianato, era previsible que ambos compuestos estuvieran presentes en la mezcla final. Así, estos sustratos fueron seleccionados debido a que su degradación puede ser monitorizada de

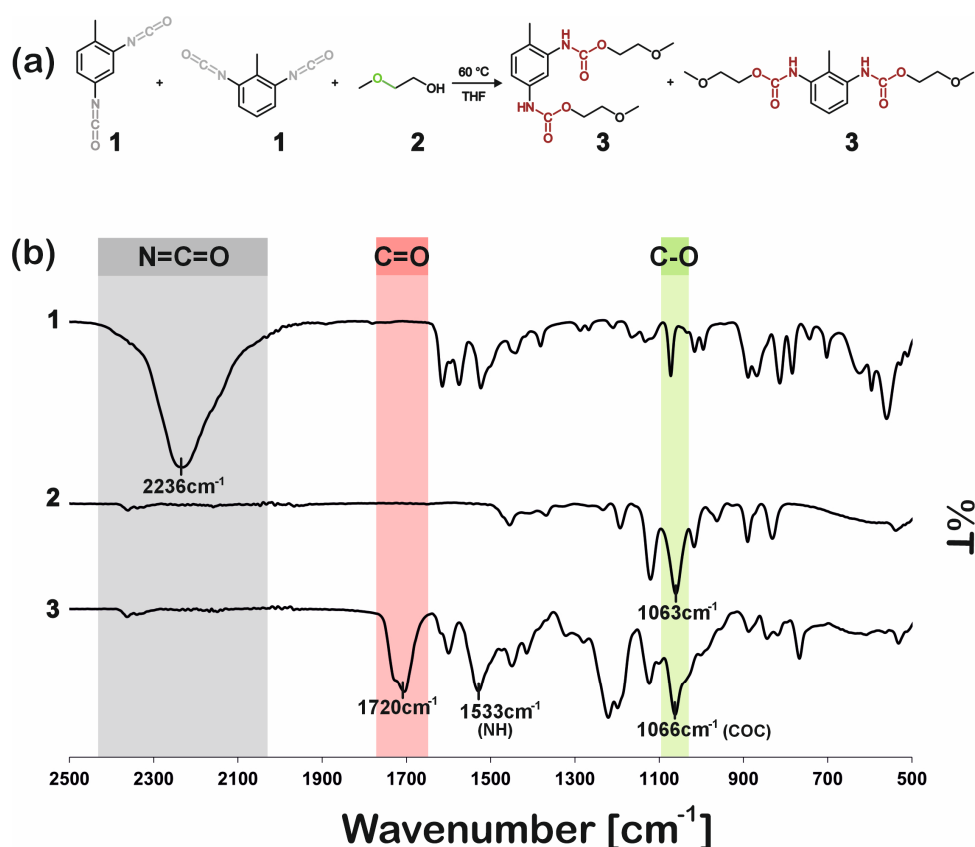


Figura 4. 3 (a) Esquema de síntesis de los compuestos modelo de di-uretano 2,4-TDC y 2,6-TDC (3) a partir de TDI (2,4-TDI y 2,6-TDI, 1) y EGME (2). (b) Comparativa de espectros FTIR con la asignación principal de bandas, siguiendo las mismas referencias. Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

manera eficiente mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, del inglés *High Performance Liquid Chromatography*) con detección UV, lo que permite evaluar el proceso con alta sensibilidad y reproducibilidad.

La caracterización de los compuestos modelo se realizó mediante espectroscopía FTIR. Como se observa en la Figura 4. 3b (espectro 3), la desaparición de la banda en $\sim 2235\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración del grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), indica que la reacción con el alcohol ha sido completa. La formación del enlace uretano se confirma por la aparición de una banda intensa en $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, característica del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbamato. Adicionalmente, la banda en $1533,2\text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento $\text{N}-\text{H}$, y la banda en $1066,4\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los estiramientos del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, refuerzan esta asignación. Estos resultados son consistentes con estudios previos sobre la síntesis de carbamatos, validando la correcta obtención de los compuestos modelo.

Por otra parte, en el espectro de TDI (espectro 1) se observa la presencia de la banda en $2236,1\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración del grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), que tras la formación del modelo desaparece. En el espectro del EGME (espectro 2), aparece una banda a $1063,6\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento del enlace éter ($\text{C}-\text{O}$).^{18,51-53}

5. Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano en medios hidrofílicos

Los modelos de di-uretano TDC obtenidos se utilizaron como herramientas específicas en la identificación de enzimas hidrolíticas. El principal producto de la hidrólisis de los sustratos en presencia de estas enzimas fue el tolueno diamina (TDA; 2,4-TDA y 2,6-TDA), junto con el alcohol empleado en la síntesis (EGME) y CO_2 (Figura 4. 2). La aparición de TDA indica la ruptura del enlace uretano, por lo que la actividad hidrolítica se definió en función de la cantidad de enzima necesaria para producir $1\text{ }\mu\text{mol}$ de TDA por minuto a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se menciona anteriormente, se emplearon hidrolasas comerciales pertenecientes a diferentes familias enzimáticas, incluyendo proteasas, lipasas y ureasas. En este sentido, se evaluó la actividad hidrolítica de cinco enzimas (*Flavourzyme*, Alcalasa, CALB, *Acrylaway* y Ureasa) en la degradación de la mezcla de sustratos di-uretano. Los resultados mostraron que en medios acuosos puros no se detectó actividad enzimática significativa (Tabla 4. 1, entradas 1–5). Este resultado puede atribuirse a la baja solubilidad de los modelos de di-uretano en agua, lo que impide su acceso al centro activo de las enzimas y, en consecuencia, limita la hidrólisis de dichos enlaces.

Con el fin de mejorar la eficiencia catalítica, se diseñaron diferentes medios de reacción basados en disolventes orgánicos hidrofílicos: solketal y EG, ambos combinados con agua como cosolvente en una proporción en volumen de 90:10 (disolvente orgánico:agua) (véase la sección 3. 4).

Por un lado, la mezcla EG:agua generó un sistema bifásico y heterogéneo, en el cual no se detectó actividad hidrolítica (Tabla 4. 1, entradas 6–10). En contraste, la mezcla solketal:agua permitió la solubilización completa de los sustratos di-uretano, lo que favoreció la actividad enzimática de todos los biocatalizadores evaluados (Tabla 4. 1, entradas 11–15). Estos resultados confirman la importancia del medio de reacción en la hidrólisis de enlaces uretano, sugiriendo que el empleo de disolventes orgánicos con características específicas puede ser una alternativa viable para mejorar la eficiencia enzimática.

Tabla 4. 1 Actividades específicas para las enzimas evaluadas en la hidrólisis de la mezcla de modelos (2,4-TDC y 2,6-TDC, 0,2 mmol) en diferentes medios de reacción hidrofílicos durante 48 horas a 60 °C.

Entrada	Enzima	Nombre comercial (mg de proteína total analizada)	Medio de reacción (v/v)	Actividad Específica (mU/mg)
1	Proteasa	<i>Flavourzyme</i> (1,22)	Agua	n.d.
2	Proteasa	Alcalasa (1,90)	Agua	n.d.
3	Lipasa	CALB (0,27)	Agua	n.d.
4	Proteasa	<i>Acrylaway</i> (0,35)	Agua	n.d.
5	Ureasa	Ureasa (0,13)	Agua	n.d.
6	Proteasa	<i>Flavourzyme</i> (1,22)	EG:agua (90:10)	n.d.
7	Proteasa	Alcalasa (1,90)	EG:agua (90:10)	n.d.
8	Lipasa	CALB (0,27)	EG:agua (90:10)	n.d.
9	Proteasa	<i>Acrylaway</i> (0,35)	EG:agua (90:10)	n.d.
10	Ureasa	Ureasa (0,13)	EG:agua (90:10)	n.d.
11	Proteasa	<i>Flavourzyme</i> (1,22)	Solketal:agua (90:10)	5,4
12	Proteasa	Alcalasa (1,90)	Solketal:agua (90:10)	1,5
13	Lipasa	CALB (0,27)	Solketal:agua (90:10)	12,3
14	Proteasa	<i>Acrylaway</i> (0,35)	Solketal:agua (90:10)	3,8
15	Ureasa	Ureasa (0,13)	Solketal:agua (90:10)	31,6

Abreviaturas: no detectado, n.d.

Además, se observaron diferencias significativas en la eficiencia catalítica entre las enzimas evaluadas. La ureasa mostró la mayor actividad (31,6 mU/mg), seguida de la lipasa CALB (12,3 mU/mg) y proteasa *Flavourzyme* (5,4 mU/mg), mientras que las enzimas proteolíticas *Acrylaway* y Alcalasa presentaron actividades considerablemente menores, lo que podría estar relacionado con un proceso de inhibición causado por los compuestos carbamato y tiocarbamato.²²

Las diferencias en la eficiencia enzimática podrían atribuirse a la variabilidad en la conformación del centro activo de cada enzima y a sus mecanismos catalíticos específicos. Aunque los grupos carbamato presentan cierta similitud estructural con los grupos amida, éster y urea (sustratos naturales de proteasas, lipasas y ureasas, respectivamente), estos resultados sugieren que la ureasa presenta mayor afinidad por los compuestos modelo TDC, facilitando su hidrólisis de manera más eficiente.

6. Hidrólisis enzimática de los compuestos modelo de di-uretano en líquidos iónicos hidrofóbicos

Los estudios anteriores ponen de manifiesto la importancia de la solubilización de los sustratos como una etapa clave para la hidrólisis enzimática. Además, la baja eficiencia de las enzimas en los anteriores sistemas puede atribuirse a los efectos adversos de los disolventes orgánicos hidrofílicos sobre su actividad catalítica, lo que sugiere que dichos medios no son óptimos para la biocatálisis.

Alternativamente, los LIs hidrofóbicos han demostrado ser medios de reacción altamente eficaces en numerosos procesos biocatalíticos, ya que facilitan la solubilización de sustratos hidrofóbicos sin comprometer la estabilidad enzimática.²⁸ De hecho, numerosos estudios han comprobado que estos disolventes neotéricos pueden mejorar significativamente la actividad, selectividad y estabilidad de las enzimas, incluso en condiciones extremas de reacción, como 150 °C y 120 bar.^{15,25}

Para evaluar su impacto en la hidrólisis enzimática de los compuestos TDC, se seleccionaron diferentes LIs basados en el catión imidazolio. Se analizó su efecto en la solubilización del sustrato, la estabilidad enzimática y la eficiencia catalítica en comparación con los medios de reacción previamente estudiados (véase la sección 3.4).

En primer lugar, se evaluó el LI hidrofóbico [Bmim][NTf₂] como medio de reacción para la hidrólisis de los sustratos modelo. Para ello, se estudió la actividad hidrolítica de diferentes enzimas comerciales (*Flavourzyme*, Alcalasa, CALB, *Acrylaway* y ureasa) en un sistema de reacción basado en [Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v).

Este medio de reacción formó una mezcla monofásica, logrando la completa solubilización de los sustratos. En contraste, los medios compuestos únicamente por mezclas de LI y agua formaron sistemas bifásicos, en los que no se detectó actividad hidrolítica.

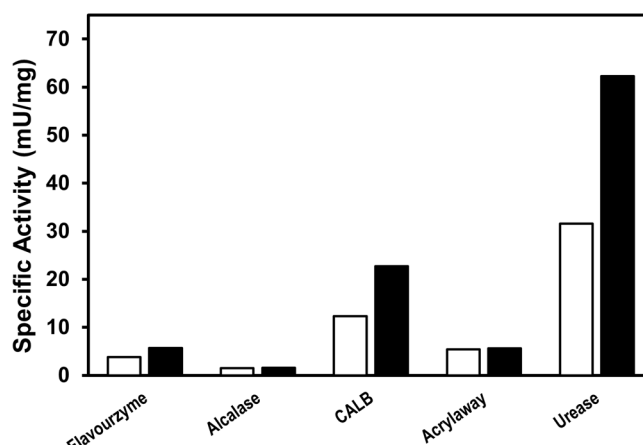


Figura 4. 4 Hidrólisis enzimática catalizada por enzimas de los sustratos di-uretano (2,4–TDC y 2,6–TDC) en el IL [Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) (barras negras) o en solketal:agua (90:10, v/v) (barras blancas) durante 48 h a 60 °C. Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

En todos los ensayos enzimáticos realizados se incrementó la actividad específica de cada enzima en la degradación de uretanos cuando el medio de reacción contenía el LI, en comparación con los sistemas en ausencia de este (Figura 4. 4). Como se menciona anteriormente, esta mejora se atribuye a la sinergia establecida entre las enzimas y los LIs.⁵⁴ Asimismo, cualquier posible efecto desactivador del solketal, debido a su naturaleza como disolvente orgánico hidrofílico, se vio atenuado en presencia del LI. Estos resultados son coherentes con estudios previos sobre biocatálisis en medios no acuosos, en los que se ha demostrado que los LIs hidrofóbicos estabilizan mejor la estructura proteica y optimizan la reactividad catalítica.

En particular, la actividad específica de las enzimas ureasa y CALB aumentaron considerablemente cuando se utilizó el sistema [Bmim][NTf₂]:solketal:agua, alcanzando valores de 74,1 y 22,7 mU/mg, respectivamente. Dichos valores representan un incremento superior al doble respecto a los valores obtenidos para el medio solketal:agua (90:10, v/v), que fueron de 31,6 y 12,3 mU/mg, respectivamente.

Por el contrario, las proteasas *Flavourzyme*, *Acrylaway* y *Alcalasa* mostraron una actividad menor, lo que sugiere un posible aumento de los fenómenos de autólisis enzimática. Este fenómeno suele potenciarse en medios hidrofóbicos con bajo contenido de agua, afectando negativamente la estabilidad y eficiencia catalítica de dichas enzimas.⁵⁵

Sin embargo, el excelente rendimiento observado para las enzimas ureasa y CALB resalta su potencial para la despolimerización de residuos de PUFs.⁵⁶ La Figura 4. 5 muestra los perfiles cinéticos de la hidrólisis del enlace carbamato en los sustratos modelo TDC, catalizada por las enzimas más prometedoras, ureasa y CALB (perfiles (a) y (b), respectivamente).

Además, se compararon medios de reacción monofásicos hidrofóbicos ([Bmim][NTf₂]/solketal/agua) con medios hidrofílicos (solketal/agua). Como se

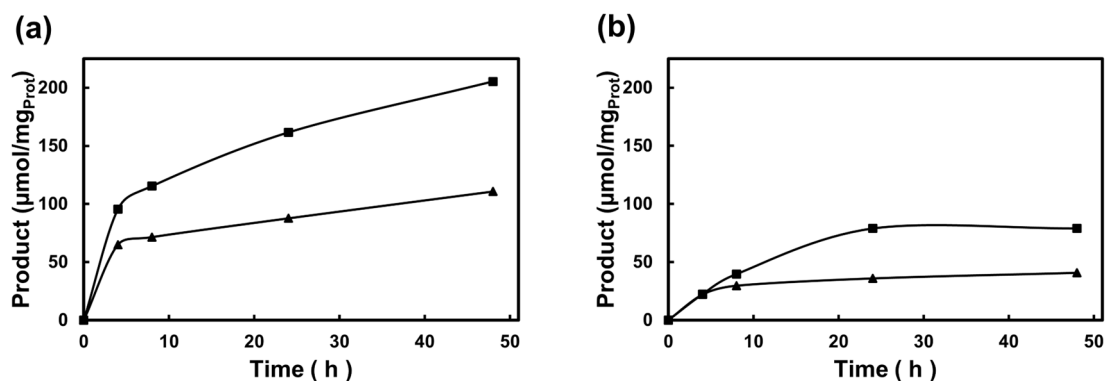


Figura 4. 5 Perfiles cinéticos de hidrólisis del enlace carbamato del sustrato modelo TDC (2,4–TDC y 2,6–TDC, 0.2 mmol) catalizada por ureasa (a) o CALB (b) en [Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) (■) o en solketal:agua (90:10, v/v) (▲) durante 48 h a 60 °C. Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

observa en los resultados, ambas enzimas presentaron una mayor eficiencia en el medio que contenía LI, destacando la ureasa como el catalizador más adecuado para la hidrólisis de los modelos de di-uretano.

En particular, el mecanismo de ruptura del enlace uretano catalizado por ureasas ha sido previamente descrito en la literatura. Distintos estudios han propuesto que este proceso ocurre en múltiples etapas: inicialmente, la enzima rompe los enlaces uretano, generando oligómeros de menor peso molecular, los cuales son posteriormente sometidos a ataques enzimáticos sucesivos hasta su completa degradación.^{12,57} Además, es importante destacar que las ureasas contienen la secuencia consenso GXSG, la cual se mantiene en las hidrolasas de serina. Esta secuencia se ha relacionado estrechamente con la actividad catalítica de estas enzimas para polímeros de distinta naturaleza (p. ej., PET y PU).^{11,16,58,59}

Por otra parte, estudios previos han indicado que en LIs con la fórmula general del catión [C_nmim]⁺, la hidrofobicidad del medio aumenta con la longitud de la cadena alquilo (n). En otras palabras, a medida que el carácter alifático del catión se incrementa, su afinidad por el agua disminuye, favoreciendo la inmiscibilidad del LI con medios acuosos.⁶⁰

En consecuencia, se investigó cómo la hidrofobicidad del medio basado en LIs influye en la hidrólisis de los enlaces carbamato. Para ello, se emplearon los LIs 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Emim][NTf₂]), [Bmim][NTf₂], 1-metil-3-octilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Omim][NTf₂]) y 1-dodecil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Ddmim][NTf₂]), cuyas cadenas alquilo corresponden a etilo (C₂), butilo (C₄), octilo (C₈) y dodecilo (C₁₂), respectivamente (ver Figura 4. 6, parte superior).

Se estudiaron medios de reacción basados en la mezcla LI:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) para la degradación de los modelos TDC, empleando ureasa como catalizador. En todos los casos, se obtuvieron sistemas monofásicos debido a la

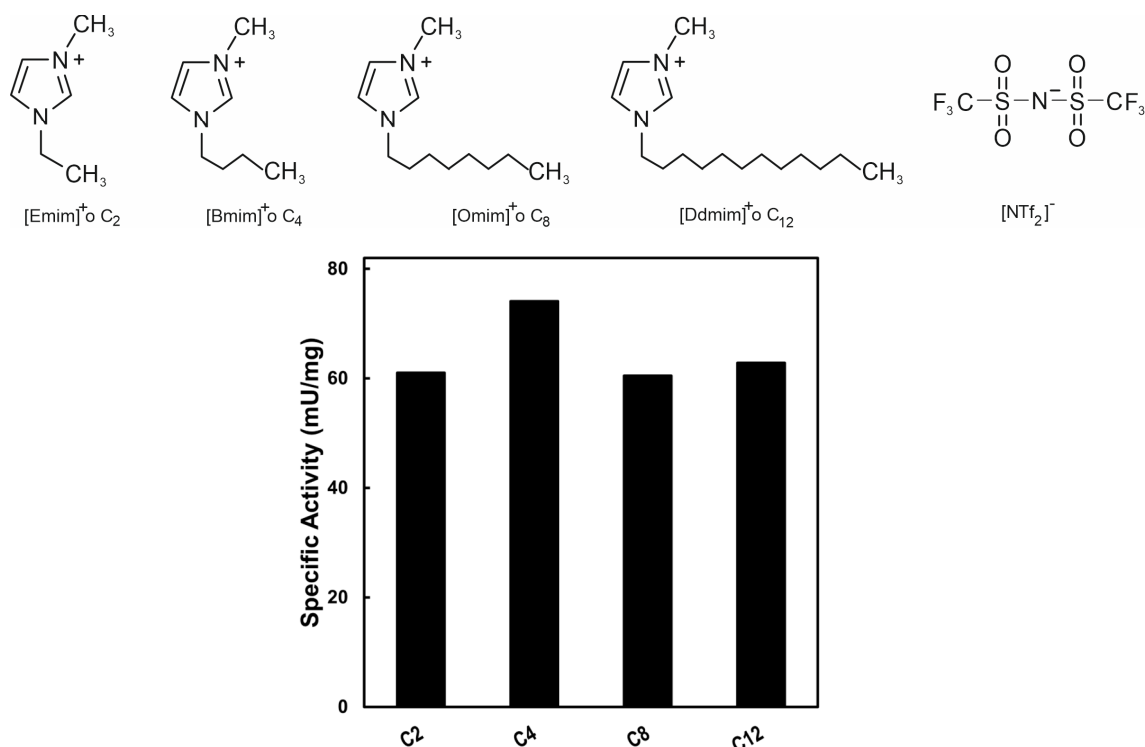


Figura 4. 6 Influencia de la cadena lateral alquilo de los LIs en la actividad específica de la ureasa para la hidrólisis del modelo de di-uretano 2,4-TDC y 2,6-TDC (0,2 mmol) en IL- [C_nmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) durante 48 h a 60 °C. Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

alta miscibilidad del solketal y los sustratos modelo en estos medios hidrofóbicos, los cuales son inmiscibles en agua.

De este modo, la ureasa fue capaz de hidrolizar el modelo de di-uretano en todas las condiciones evaluadas. Se observó que el aumento de la hidrofobicidad del LI mejoró la actividad enzimática, registrándose un aumento de 1,25 veces al cambiar de [Emim][NTf₂] a [Bmim][NTf₂], con un rendimiento óptimo de 74,1 mU/mg. Sin embargo, una mayor extensión de la cadena alquilo del catión imidazolio ([Omim][NTf₂] y [Ddmim][NTf₂]) no resultó en mejoras adicionales en la actividad enzimática, alcanzando valores de 60,5 y 62,8 mU/mg, respectivamente, similares a los obtenidos con [Emim][NTf₂] (Figura 4. 6).

Esta mejora en la hidrólisis enzimática como consecuencia de la hidrofobicidad del LI se debe a dos factores principales: (i) la mayor solubilización del sustrato en el medio de reacción, lo que facilita el acceso de la enzima a los enlaces uretano, y (ii) la estabilización de la conformación enzimática, reduciendo la desnaturalización que ocurre en disolventes orgánicos moleculares. Sin embargo, un aumento excesivo en la longitud de la cadena alquilo incrementa la viscosidad del medio, lo que puede afectar la transferencia de masa y, en consecuencia, reducir la eficiencia biocatalítica.

De acuerdo con estos resultados, todos los sistemas basados en LIs mostraron una mayor eficiencia catalítica en comparación con los obtenidos utilizando

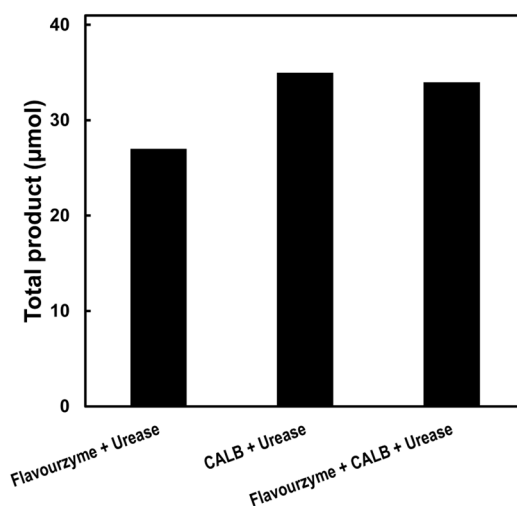


Figura 4. 7 Cantidad de producto total (2,4–TDA y 2,6–TDA, μmol) resultante de la hidrólisis enzimática de los sustratos modelo (2,4–TDC y 2,6–TDC) en el medio de reacción [Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v) tras 48 h de reacción a 60 °C. Adaptado de la ref. 44 (Copyright 2024 Elsevier).

disolventes hidrofílicos, como el solketal, lo que confirma una vez más la idoneidad de los LIs como medios de reacción en la biocatálisis.

Debido a la complejidad estructural del PU y la variedad de enlaces químicos que presenta, la investigación sobre su degradación ha evolucionado del estudio de enzimas individuales al análisis de sistemas enzimáticos múltiples. Por ejemplo, un estudio reciente evaluó la combinación de una amidasa y una esterasa para degradar simultáneamente los enlaces uretano y éster en cuatro tipos distintos de PUs termoplásticos, demostrando que la acción conjunta de estas enzimas favorece la hidrólisis del enlace uretano.¹⁹

Con el objetivo de optimizar la hidrólisis biocatalítica de los compuestos modelo de di-uretano, se evaluaron diferentes combinaciones enzimáticas o "cócteles enzimáticos" (ver Figura 4. 7). Para estos estudios, se seleccionó el medio de reacción basado en [Bmim][NTf₂]:solketal:agua (70:25:5, v/v/v), ya que su empleo había demostrado ser más compatible con la catálisis enzimática.

Tras 48 horas de reacción a 60 °C, la combinación de ureasa y CALB resultó en los valores más altos de hidrólisis del producto (TDA), superando ligeramente los obtenidos cuando ambas enzimas fueron ensayadas por separado. Por otro lado, en las combinaciones que incluían la proteasa *Flavourzyme* (*Flavourzyme*/Ureasa y *Flavourzyme*/CALB/Ureasa) no se observaron mejoras en la eficiencia hidrolítica. Este resultado podría atribuirse a un efecto proteolítico secundario de *Flavourzyme* sobre las proteínas Ureasa y/o CALB, lo que habría provocado una disminución de la actividad enzimática.

Estos hallazgos podrían abrir una nueva vía experimental para la degradación biocatalítica de residuos de PUFs mediante la combinación de lipasas y ureasas de distintas fuentes, basada en el diseño adecuado del medio de reacción utilizando LIs con un reconocido efecto estabilizador sobre las enzimas.^{24,54}

A pesar de los beneficios observados en términos de actividad enzimática y solubilización del sustrato, el uso de LIs en procesos industriales presenta ciertos desafíos. Uno de los principales factores a considerar es la viabilidad económica del sistema, ya que algunos LIs pueden ser costosos de sintetizar y requieren estrategias eficientes para su recuperación y reutilización.⁶¹

7. Conclusiones y perspectivas futuras

Actualmente, la degradación enzimática del PU se encuentra en sus primeros estadios, enfocada en identificar enzimas activas y sus mecanismos de reacción, con estudios centrados en sustratos modelo. En este trabajo, se ha demostrado la idoneidad de varias enzimas hidrolíticas comerciales (lipasas, proteasas, etc.) para la hidrólisis de una mezcla de dos compuestos modelo de di-uretano basados en tolueno: (bis(2-metoxietil) (4-metil-1,3-fenilen)dicarbamato (2,4-TDC) y bis(2-metoxietil) (2-metil-1,3-fenilen)dicarbamato (2,6-TDC).

El uso de LIs como medio de reacción mejoró la solubilización de los sustratos y favoreció la hidrólisis enzimática de los enlaces uretano. Además, la combinación de ureasa y lipasa mostró una eficiencia superior en condiciones con bajo contenido de agua (hasta un 5% v/v). No obstante, la adición de proteasas no mejoró la actividad hidrolítica, por lo que su función en este enfoque debe reconsiderarse.

Las herramientas analíticas descritas en este capítulo pueden aplicarse a una amplia gama de materiales de PU. En comparación con los métodos convencionales de reciclaje químico, que requieren temperaturas elevadas y generan subproductos no deseados, la hidrólisis enzimática en presencia de LIs permite operar en condiciones más suaves y con un menor impacto ambiental.

Además, la posibilidad de modular la composición de los LIs para optimizar la estabilidad y actividad enzimática abre nuevas oportunidades para mejorar la eficiencia de estos sistemas en aplicaciones industriales. Sin embargo, la implementación de este enfoque experimental a gran escala requiere optimización en términos de estabilidad enzimática, reciclabilidad de los LIs y viabilidad económica.

Para avanzar en la aplicación de este enfoque, será fundamental la identificación de hidrolasas con mayor eficiencia sobre los enlaces uretano, especialmente aquellas con tolerancia mejorada a LIs. Un aspecto clave será evaluar la viabilidad de estos procesos a escala piloto, considerando factores como la recuperación de productos de degradación y la reutilización de los LIs. Además, estudios futuros deberán centrarse en la optimización de la composición de los LIs para maximizar la actividad enzimática sin comprometer su reciclabilidad y costo de producción.

Finalmente, se plantea la posibilidad de combinar la biocatálisis con estrategias químicas controladas para mejorar la conversión de PUs en productos de valor agregado, lo que podría aumentar la viabilidad económica del proceso.

8. Bibliografía

- 1 M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman and A. Jahnke, The global threat from plastic pollution, *Science*, 2021, **373**, 61–65.
- 2 S. Dworakowska, D. Bogdał, F. Zaccheria and N. Ravasio, The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials, *Catal. Today*, 2014, **223**, 148–156.
- 3 X. L. Luo and Y. B. Li, Synthesis and Characterization of Polyols and Polyurethane Foams from PET Waste and Crude Glycerol, *J. Polym. Environ.*, 2014, **22**, 318–328.
- 4 L. D. Ellis, N. A. Rorrer, K. P. Sullivan, M. Otto, J. E. McGeehan, Y. Roman-Leshkov, N. Wierckx and G. T. Beckham, Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling, *Nat. Catal.*, 2021, **4**, 539–556.
- 5 C. J. Clarke, W. C. Tu, O. Levers, A. Brohl and J. P. Hallett, Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 747–800.
- 6 V. Tournier, S. Duquesne, F. Guillaumot, H. Cramail, D. Taton, A. Marty and I. Andre, Enzymes' Power for Plastics Degradation, *Chem. Rev.*, 2023, **123**, 5612–5701.
- 7 F. G. Cirujano, R. Villa, R. Salas, M. Maireles, N. Martin, B. Altava, P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes wastes, *RSC Sustain.*, 2024, **2**, 2781–2804.
- 8 P. Lozano, Ed., *Biocatalysis in Green Solvents*, Academic Press, San Diego, 2022.
- 9 S. K. Wu, R. Snajdrova, J. C. Moore, K. Baldenius and U. T. Bornscheuer, Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 88–119.
- 10 R. A. Sheldon and D. Brady, Broadening the Scope of Biocatalysis in Sustainable Organic Synthesis, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 2859–2881.
- 11 V. Tournier, C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M. L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guemard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. Andre, S. Duquesne and A. Marty, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, 2020, **580**, 216–219.
- 12 T. Nakajima-Kambe, Y. Shigeno-Akutsu, N. Nomura, F. Onuma and T. Nakahara, Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **51**, 134–140.
- 13 A. Loredó-Trevino, G. Gutierrez-Sanchez, R. Rodriguez-Herrera and C. N. Aguilar, Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review, *J. Polym. Environ.*, 2012, **20**, 258–265.
- 14 L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, Pearson, 8th edn., 2012.
- 15 P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, From green to circular chemistry paved by biocatalysis, *Green Chem.*, 2023, **25**, 7041–7057.
- 16 X. R. Jin, J. X. Dong, X. F. Guo, M. Z. Ding, R. Bao and Y. Z. Luo, Current advances in polyurethane biodegradation, *Polym. Int.*, 2022, **71**, 1384–1392.
- 17 A. Raczynska, A. Gora and I. Andre, An overview on polyurethane-degrading enzymes, *Biotechnol. Adv.*, 2024, **77**, 108439.
- 18 A. Magnin, E. Pollet and L. Averous, in *Methods in Enzymology*, eds. G. Weber, U. T. Bornscheuer and R. Wei, Academic Press, 2021, vol. 648, pp. 317–336.
- 19 A. Magnin, E. Pollet, R. Perrin, C. Ullmann, C. Persillon, V. Phalip and L. Averous, Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: Synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of building blocks, *Waste Manag.*, 2019, **85**, 141–150.
- 20 D. Simon, A. M. Borreguero, A. De Lucas, C. Gutierrez and J. F. Rodriguez, in *Environment, Energy and Climate Change I*, eds. E. Jimenez, B. Cabanas and G. Lefebvre, Springer, 2014, vol. 32, pp. 229–260.
- 21 K. Sklenickova, S. Abbrent, M. Halecky, V. Kocí and H. Benes, Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2022, **52**, 157–202.

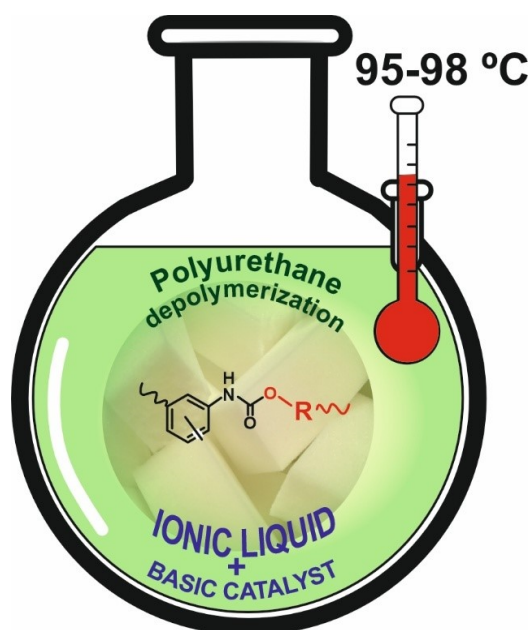
- 22 G. Lin, S. Y. Chiou, B. C. Hwu and C. W. Hsieh, Probing Structure–Function Relationships of Serine Hydrolases and Proteases with Carbamate and Thiocarbamate Inhibitors, *Protein J.*, 2006, **25**, 33–43.
- 23 F. van Rantwijk and R. A. Sheldon, Biocatalysis in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2757–2785.
- 24 R. Villa, E. Alvarez, R. Porcar, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis and P. Lozano, Ionic liquids as an enabling tool to integrate reaction and separation processes, *Green Chem.*, 2019, **21**, 6527–6544.
- 25 J. P. Hallett and T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508–3576.
- 26 M. J. Earle, N. V. Plechkova and K. R. Seddon, Green synthesis of biodiesel using ionic liquids, *Pure and Appl. Chem.*, 2009, **81**, 2045–2057.
- 27 S. Nieto, R. Villa, A. Donaire, J. L. Serrano and P. Lozano, in *Encyclopedia of Ionic Liquids*, ed. S. J. Zhang, Springer, Singapore, 2019, pp. 1–13.
- 28 E. Alvarez, J. Rodriguez, R. Villa, C. Gomez, S. Nieto, A. Donaire and P. Lozano, Clean Enzymatic Production of Flavor Esters in Spongelike Ionic Liquids, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 13307–13314.
- 29 T. De Diego, P. Lozano, S. Gmouh, M. Vaultier and J. L. Iborra, Understanding Structure–Stability Relationships of Candida antarctica Lipase B in Ionic Liquids, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 1457–1464.
- 30 R. M. Lau, M. J. Sorgedrager, G. Carrea, F. van Rantwijk, F. Secundo and R. A. Sheldon, Dissolution of Candida antarctica lipase B in ionic liquids: effects on structure and activity, *Green Chem.*, 2004, **6**, 483–487.
- 31 J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667–3692.
- 32 D. R. MacFarlane, M. Kar and J. M. Pringle, *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2017.
- 33 P. Bharmoria, A. A. Tietze, D. Mondal, T. S. Kang, A. Kumar and M. G. Freire, Do Ionic Liquids Exhibit the Required Characteristics to Dissolve, Extract, Stabilize, and Purify Proteins? Past–Present–Future Assessment, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 3037–3084.
- 34 S. Nieto, E. Alvarez-Gonzalez, J. M. Bernal, A. Donaire and P. Lozano, in *Sustainable Catalysis in Ionic Liquids*, ed. P. Lozano, CRC Press, Boca Ratón, 1st edn., 2018.
- 35 S. N. Baker, T. M. McCleskey, S. Pandey and G. A. Baker, Fluorescence studies of protein thermostability in ionic liquids, *Chem. Commun.*, 2004, 940–941.
- 36 T. De Diego, P. Lozano, S. Gmouh, M. Vaultier and J. L. Iborra, Fluorescence and CD spectroscopic analysis of the α -chymotrypsin stabilization by the ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide, *Biotechnol. Bioeng.*, 2004, **88**, 916–924.
- 37 P. Lozano, B. Bernal, I. Recio and M.-P. Belleville, A cyclic process for full enzymatic saccharification of pretreated cellulose with full recovery and reuse of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2631–2637.
- 38 P. Lozano, J. M. Bernal and A. Navarro, A clean enzymatic process for producing flavour esters by direct esterification in switchable ionic liquid/solid phases, *Green Chem.*, 2012, **14**, 3026–3033.
- 39 P. Xu, S. Liang, M. H. Zong and W. Y. Lou, Ionic liquids for regulating biocatalytic process: Achievements and perspectives, *Biotechnol. Adv.*, 2021, **51**, 107702.
- 40 H. T. Imam, V. Krasnan, M. Rebros and A. C. Marr, Applications of Ionic Liquids in Whole-Cell and Isolated Enzyme Biocatalysis, *Molecules*, 2021, **26**, 4791.
- 41 B. Pantelic, S. S. Bogojevic, D. Milivojevic, T. Ilic-Tomic, B. Loncarevic, V. Beskoski, V. Maslak, M. Guzik, K. Makryniotis, G. Taxeidis, R. Siaperas, E. Topakas and J. Nikodinovic-Runic, Set of

- Small Molecule Polyurethane (PU) Model Substrates: Ecotoxicity Evaluation and Identification of PU Degrading Biocatalysts, *Catalysts*, 2023, **13**, 278.
- 42 O. Puiggene, M. J. C. Espinosa, D. Schlosser, S. Thies, N. Jehmlich, U. Kappelmeyer, S. Schreiber, D. Wibberg, J. Kalinowski, H. Harms, H. J. Heipieper and C. Eberlein, Extracellular degradation of a polyurethane oligomer involving outer membrane vesicles and further insights on the degradation of 2,4-diaminotoluene in *Pseudomonas capeferrum* TDA1, *Sci. Rep.*, 2022, **12**, 2666.
 - 43 Y. Branson, S. Soltl, C. Buchmann, R. Wei, L. Schaffert, C. P. S. Badenhorst, L. Reisky, G. Jager and U. T. Bornscheuer, Urethanases for the Enzymatic Hydrolysis of Low Molecular Weight Carbamates and the Recycling of Polyurethanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202216220.
 - 44 R. Salas, R. Villa, S. Cano, S. Nieto, E. García-Verdugo and P. Lozano, Biocatalytic hydrolysis of di-urethane model compounds in ionic liquid reaction media, *Catal. Today*, 2024, **430**, 114516.
 - 45 J. Alvarez-Barragan, L. Dominguez-Malfavon, M. Vargas-Suarez, R. Gonzalez-Hernandez, G. Aguilar-Osorio and H. Loza-Tavera, Biodegradative Activities of Selected Environmental Fungi on a Polyester Polyurethane Varnish and Polyether Polyurethane Foams, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2016, **82**, 5225–5235.
 - 46 S. N. Singh, *Microbial Degradation of Xenobiotics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1st edn.
 - 47 J. W. Liu, J. He, R. Xue, B. Xu, X. J. Qian, F. X. Xin, L. M. Blank, J. Zhou, R. Wei, W. L. Dong and M. Jiang, Biodegradation and up-cycling of polyurethanes: Progress, challenges, and prospects, *Biotechnol. Adv.*, 2021, **48**, 107730.
 - 48 M. Djapovic, D. Milivojevic, T. Ilic-Tomic, M. Ljesevic, E. Nikolaivits, E. Topakas, V. Maslak and J. Nikodinovic-Runic, Synthesis and characterization of polyethylene terephthalate (PET) precursors and potential degradation products: Toxicity study and application in discovery of novel PETases, *Chemosphere*, 2021, **275**, 130005.
 - 49 W. L. Yue, C. F. Yin, L. M. Sun, J. Zhang, Y. Xu and N. Y. Zhou, Biodegradation of bisphenol-A polycarbonate plastic by *Pseudoxanthomonas* sp. strain NyZ600, *J. Hazard. Mater.*, 2021, **416**, 125775.
 - 50 S. Motokucho, A. Yamaguchi, Y. Nakayama, H. Morikawa and H. Nakatani, Hydrolysis of aromatic polyurethane in water under high pressure of CO₂, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 2004–2010.
 - 51 M. Sultan, K. M. Zia, H. N. Bhatti, T. Jamil, R. Hussain and M. Zuber, Modification of cellulosic fiber with polyurethane acrylate copolymers. Part I: Physicochemical properties, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 397–404.
 - 52 A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh and S. Bonakdar, Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay, *Int. J. Nanomed.*, 2011, **6**, 2375–2384.
 - 53 J. M. Lee, S. H. Kim, H. Y. Jeong, N. R. Ahn, H. G. Roh, J. W. Cho, B. C. Chun, S. T. Oh and J. S. Park, Preparation and characterization of polyurethane foam using a PLA/PEG polyol mixture, *Fibers Polym.*, 2014, **15**, 1349–1356.
 - 54 P. Lozano, J. M. Bernal, S. Nieto, C. Gomez, E. Garcia-Verdugo and S. V. Luis, Active biopolymers in green non-conventional media: a sustainable tool for developing clean chemical processes, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 17361–17374.
 - 55 F. Bordusa, Proteases in Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4817–4868.
 - 56 A. Kemoni and M. Piotrowska, Microorganisms potentially useful in the management of polyurethane foam waste, *Infrastruct. Ecol. Rural Areas*, 2016, **2**, 1297–1308.
 - 57 J. Fuentes-Jaime, M. Vargas-Suarez, M. J. Cruz-Gomez and H. Loza-Tavera, Concerted action of extracellular and cytoplasmic esterase and urethane-cleaving activities during Impranol biodegradation by *Alicyclophilus denitrificans* BQ1, *Biodegradation*, 2022, **33**, 389–406.

- 58 J. Schmidt, R. Wei, T. Oeser, L. A. D. E. Silva, D. Breite, A. Schulze and W. Zimmermann, Degradation of Polyester Polyurethane by Bacterial Polyester Hydrolases, *Polymers*, 2017, **9**, 65.
- 59 C. Ruiz and G. T. Howard, Nucleotide sequencing of a polyurethanase gene (pulA) from *Pseudomonas fluorescens*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 1999, **44**, 127–131.
- 60 A. Marciniak, The Solubility Parameters of Ionic Liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, **11**, 1973–1990.
- 61 A. Ovejero-Perez, P. Y. S. Nakasu, C. Hopson, J. M. Costa and J. P. Hallett, Challenges and opportunities on the utilisation of ionic liquid for biomass pretreatment and valorisation, *npj Mater. Sustain.*, 2024, **2**, 1–6.
- 62 M. M. Bradford, A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, *Anal. Biochem.*, 1976, **72**, 248–254.

Capítulo 5:

Procedimiento sostenible de despolimerización química de residuos de espuma de poliuretano



Los resultados presentados en este capítulo son una adaptación del siguiente artículo publicado en modo "open Access":

R. Villa, R. Salas, M. Macia, F. Velasco, B. Altava, E. Garcia-Verdugo and P. Lozano, How to Easily Depolymerize Polyurethane Foam Wastes by Superbase Catalysts in Ionic Liquids Below 100 °C, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, **64**, e202418034. <https://doi.org/10.1002/anie.202418034>.

P. Lozano, R. Villa, R. Salas, E. Garcia-Verdugo and M. Macia. Procedimiento de despolimerización de poliuretano. Patents PCT/ES2023/070452, WO2024/013423A1, 2024.

La versión completa de ambas publicaciones se encuentra disponible en el **Anexo IV** y **Anexo V**, respectivamente.

1. Resumen

En este capítulo se presenta una tecnología innovadora y sostenible para la despolimerización química de residuos de espuma de poliuretano (PUFWs, del inglés *Polyurethane Foam Wastes*), utilizando LIs miscibles en agua (p. ej., cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][Cl]) y catalizadores superbásicos (p. ej., 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno [DBU]) como medio activo de despolimerización. La tecnología desarrollada permite la completa despolimerización de PUFW mediante hidrólisis y glicólisis, a temperaturas inferiores a 100 °C y presión atmosférica, condiciones más suaves en comparación con los métodos convencionales de reciclaje químico descritos en la bibliografía.

Desde una perspectiva de aplicación industrial, el proceso de despolimerización fue escalado hasta 1 kg de PUFW por lote, demostrando además la reutilización del medio catalítico sin pérdida significativa de eficiencia tras cinco ciclos consecutivos. Asimismo, los polioles reciclados obtenidos fueron fácilmente separados del medio de reacción mediante la adición de agua, obteniendo propiedades similares a los polioles comerciales, lo que permitió su reutilización directa en la síntesis de nuevas PUFs.

En conjunto, los resultados obtenidos evidencian el potencial de esta tecnología como una alternativa eficiente, reproducible y ambientalmente favorable frente a los métodos convencionales de reciclaje químico, contribuyendo así al desarrollo de procesos más sostenibles en el marco de una economía circular en la industria del PU.

2. Introducción

Desde la adopción de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) por parte de la ONU en 2015, la sostenibilidad ha ocupado un papel central en la agenda global.¹ En este contexto, la transición ecológica implica mitigar el cambio climático, proteger los recursos naturales y fomentar modelos de economía circular que no solo minimicen la generación de residuos, sino también optimicen el uso eficiente de los materiales. Para alcanzar estos objetivos, la Química Verde se posiciona como una herramienta clave, impulsando el diseño de productos y procesos químicos con menor impacto ambiental y un uso más responsable de los recursos.²

El PU es uno de los polímeros más utilizados a nivel mundial, cuya estructura y propiedades se abordaron en el Capítulo 1 (sección 6. 8).^{3,4} Actualmente, Europa cuenta con más de 172 plantas industriales dedicadas a la producción de PUF, ocho de ellas ubicadas en España.⁵

Además de su elevada estabilidad química, las PUFs presentan otro desafío relevante: su baja densidad. Esta propiedad implica que pequeñas cantidades de material ocupan grandes volúmenes, dificultando enormemente su

almacenamiento y reciclaje.⁶ La acumulación de estos residuos no es una opción viable a largo plazo, y el endurecimiento de la normativa ambiental está impulsando la búsqueda de alternativas para su reducción o eliminación.^{4,7}

Un ejemplo de estos esfuerzos es la iniciativa desarrollada por Repsol, que ha construido una planta en Puertollano (España) basada en tecnología licenciada por la empresa alemana RAMPF. Este proyecto tiene como objetivo el desarrollo de métodos innovadores para minimizar o eliminar los residuos de PU.⁸⁻¹⁰

Ante la creciente necesidad de impulsar una industria química circular, el reciclaje del PU se ha convertido en un factor clave para reducir su impacto ambiental.¹¹ Entre las estrategias exploradas para su degradación, la degradación enzimática ha despertado un interés creciente. No obstante, los procesos biocatalíticos aún se encuentran en fases tempranas de desarrollo,^{12,13} tal y como se detalla en el Capítulo 4.

Alternativamente, la despolimerización química representa una estrategia viable para la gestión de los PUFWs, ya que permiten recuperar monómeros y oligómeros con propiedades similares a los materiales originales.^{14,15} Estas estrategias se pueden agrupar, principalmente, en dos enfoques: la recuperación de isocianatos y la recuperación de polioles.

En relación con los isocianatos, destaca el trabajo de O'Dea *et al.*¹⁶, quienes emplearon un catalizador organoborano (β -clorocatecolborano) como ácido de Lewis para catalizar la conversión del PU en isocianatos en condiciones suaves de reacción ($T < 100$ °C, presión atmosférica). Los isocianatos recuperados se emplearon en la síntesis de PUs de segunda generación, obteniendo materiales con pesos moleculares y propiedades térmicas similares a los PUs obtenidos a partir de materiales vírgenes.

Alternativamente, la estrategia más extendida en la industria es la recuperación de polioles reciclados, que pueden reutilizarse directamente en la producción de nuevos PUs, especialmente en la síntesis de PUFs. Los polioles recuperados pueden sustituir hasta un 50% de los polioles vírgenes, lo que representa una reducción considerable en el uso de materias primas derivadas del petróleo.¹²

Hasta el momento, los procedimientos convencionales de despolimerización química de PU se basan en la dispersión del polímero empleando un exceso de disolvente molecular prótico (p. ej., agua, glicoles o sus mezclas), el cual actúa como agente nucleófilo. En ciertos casos, se emplean co-disolventes, como tolueno o tetrahidrofurano (THF), y se requiere la presencia de catalizadores químicos, como carbenos, sales de amonio cuaternario o bases inorgánicas fuertes (NaOH o KOH) en concentraciones superiores a 4 N.¹⁷⁻²⁰

La glicólisis, basada principalmente en el uso de etilenglicol (EG), constituye la vía de despolimerización más estudiada. No obstante, este proceso presenta limitaciones importantes, ya que tras la reacción, es necesario eliminar el exceso de EG mediante destilación a presión reducida (100 mbar, 170–180 °C), lo que incrementa tanto los costos como la complejidad operativa del proceso.²¹⁻²⁶ En

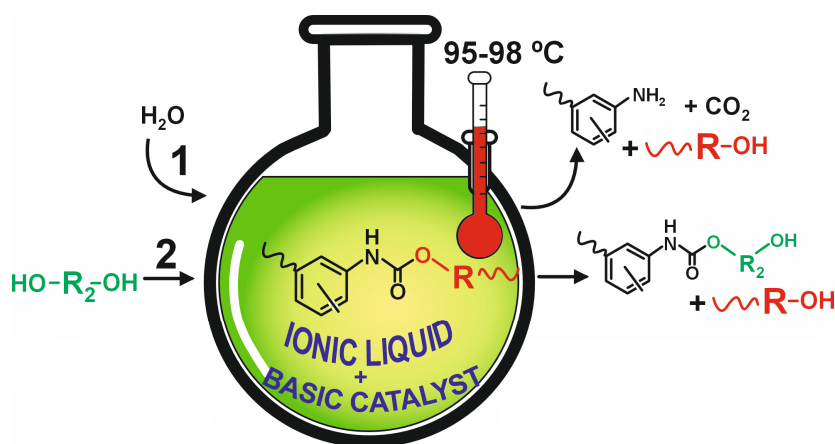


Figura 5. 1 Esquema del proceso de despolimerización de PUFW catalizado por bases, mediante hidrólisis (1) o glicólisis (2), en presencia de LIs. Reproducido de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

un esfuerzo por mejorar la eficiencia, se han explorado estrategias híbridas, como la combinación de glicólisis con hidrólisis.^{27,28}

A pesar de los avances científicos logrados, los procesos tradicionales presentan desventajas significativas, como la necesidad de operar a altas temperaturas (170–245 °C para PUF flexible y 146–280 °C para PUF rígido) y largos tiempos de reacción (8–24 horas). Estas condiciones no solo implican un elevado consumo energético, sino que además favorecen reacciones secundarias no deseadas y difícilmente controlables. Como resultado, los polioles obtenidos suelen presentar una coloración oscura (negra), en marcado contraste con el color blanco o translúcido de los polioles comerciales, lo que disminuye su valor industrial.^{19,20,29–31}

A partir de estos antecedentes, en este capítulo se presenta el desarrollo de una estrategia innovadora de despolimerización química de PUFWs basada en la sinergia entre LIs y catalizadores superbásicos. Esta estrategia se fundamenta en las propiedades únicas de los LIs, que, combinados con ciertos catalizadores, pueden funcionar como medios reactivos versátiles en procesos catalíticos. En este contexto, se ha desarrollado un método eficiente para la despolimerización de PUFWs en condiciones de reacción suaves ($T < 100$ °C, presión atmosférica), que permite la obtención de polioles reciclados (ver Figura 5. 1).

El medio catalítico empleado en este sistema está compuesto por LIs basados en imidazolio (p. ej., [Bmim][Cl]), catalizadores químicos superbásicos (p. ej., DBU) y un agente nucleofílico (p. ej., agua o EG). Este medio de reacción se caracteriza por su estabilidad, capacidad de recuperación y reutilización, lo que lo convierte en una alternativa eficiente y sostenible.³² Dada su aplicabilidad práctica y su potencial industrial, la metodología desarrollada ha sido protegida mediante solicitudes de patente a nivel nacional e internacional.³³

3. Materiales y métodos

En la presente sección se detallan tanto los productos químicos como los equipos de análisis empleados para el desarrollo de la estrategia de despolimerización de PUFWs. Además, se detallan los protocolos seguidos durante la experimentación.

3.1. Materiales

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se emplearon cuatro residuos diferentes de PUF flexible (véase Figura 5. 2) suministradas por la empresa Interplasp S.L., con instalaciones en Yecla (Murcia, España). La síntesis de estas espumas se llevó a cabo mediante una reacción de condensación con diisocianato de tolueno (TDI 80/20, Número de CAS: 584-84-9; 29% p/p) y un componente de polioliol (67% p/p), que pudo ser únicamente Alcupol F-4811 (usado en la formulación de PUFW 1, PUFW 3, y PUFW 4) o una mezcla de polioles formada por Alcupol P-3041 y Alcupol F-4811 en proporción 9:1 (p/p), respectivamente (usada en la formulación de PUFW 2). La síntesis se llevó a cabo bajo condiciones estándar industriales.

Para la síntesis del modelo de di-uretano (oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato)), se utilizaron tetrahidrofurano (THF) anhidro, dietilenglicol (DEG, 99% pureza, Número de CAS 111-46-6) e isocianato de fenilo (pureza 98 %, Número de CAS 103-71-9) suministrados por *Sigma Aldrich* (Alemania).

Los LIs (Tabla 5. 1) empleados fueron el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl], 99% pureza, Número de CAS: 79917-90-1), el bromuro de tetrabutilfosfonio ([TBP][Br], 98% pureza, Número de CAS: 1643-19-2), el cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio ([BmPyr][Cl], 98% pureza, Número de CAS: 112400-85-8), el cloruro de 1-etil-3-metil-imidazolio ([Emim][Cl], 98% pureza, Número de

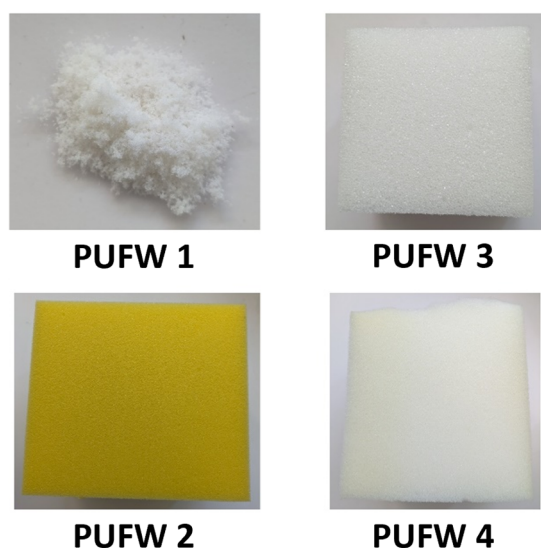
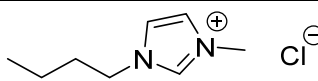
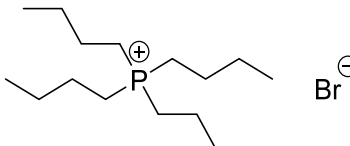
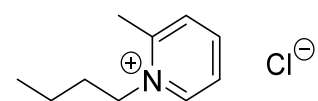
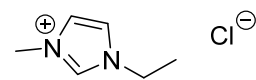
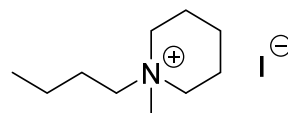
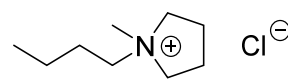


Figura 5. 2 Variedad de PUFWs usados en este estudio.

Tabla 5. 1 LIs utilizados para los ensayos de despolimerización de PU.

LI	Estructura
[Bmim][Cl]	
[TBP][Br]	
[BmPyr][Cl]	
[Emim][Cl]	
[BmPip][I]	
[BmPyr][Cl]	

CAS: 37971-78-1), el yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio ([BmPip][I], 98% pureza, Número de CAS: 65039-09-0), y el cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio ([BmPyr][Cl], 99% pureza, Número de CAS: 479500-35-1). Todos ellos fueron suministrados por la casa comercial *Ionic Liquid Technologies* (Alemania).

En referencia a los catalizadores (Tabla 5. 2), se emplearon la *terc*-butilamina (TBA, 98% pureza, Número de CAS: 75-64-9), trietilamina (TEA, 99% pureza, Número de CAS: 121-44-8), pirrolidina (PYRR, 99% pureza, Número de CAS: 123-75-1) y 1,1,3,3-Tetrametilguanidina (TMG, 99% pureza, Número de CAS: 80-70-6), obtenidos de *Thermo Fisher Scientific* (Alemania); así como el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU, 98% pureza, Número de CAS: 6674-22-2), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN, 98% pureza, Número de CAS: 3001-72-7), y el 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno (TBD, 98% pureza, Número de CAS: 5807-14-7), todos suministrados por *Sigma Aldrich* (Alemania).

Además, otros reactivos utilizados fueron dimetilsulfóxido (DMSO) de *Carlo Erba Reagents S.A.S.* (Barcelona, España), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆), etilenglicol anhidro, anhídrido ftálico e hidróxido de sodio (NaOH) de *Sigma Aldrich* (Alemania) y piridina de *Scharlab S.L.* (España).

Todos los demás productos químicos fueron adquiridos a *Sigma-Aldrich*, seleccionándose siempre en su grado de pureza más elevado disponible.

Tabla 5. 2 Catalizadores básicos utilizados para los ensayos de despolimerización de PU.

Abreviatura	pK _a (en agua)	Estructura
DBU	13,5	
DBN	13,4	
TBD	15,2	
TMG	13,0	
TBA	10,7	
TEA	10,8	
PYRR	11,3	

3.2. Síntesis del modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato)

Se sintetizó un compuesto modelo de di-uretano simple, oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) (véase Figura 5. 7A), siguiendo procedimientos descritos previamente en la literatura científica.³⁴ La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando un matraz de dos bocas en el que se introdujeron 50 mL de THF anhidro, 3,81 mL de DEG (39,74 mmol) y 9,28 mL de isocianato de fenilo (84,53 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante y reflujo durante 24 horas a una temperatura de 80 °C.

Finalizado el tiempo de reacción, el disolvente (THF) se eliminó por evaporación a presión reducida (100 mbar) durante 1 hora a 45 °C. El producto bruto obtenido se purificó por cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y una fase móvil constituida inicialmente por diclorometano al 100 %, seguida de una mezcla de diclorometano/metanol (95:5, v/v). El compuesto purificado se aisló en forma de sólido blanco.

3.3. Prueba de concepto de despolimerización

En primer lugar, se evaluó un medio de reacción de despolimerización compuesto por 2 g de [Bmim][Cl] (11,45 mmol), 0,6 mL de agua (33,3 mmol) y

0,4 mL o 0,4 g de DBU (2,853 mmol). Posteriormente, se añadieron 50 mg de PUFW 1, y la mezcla se incubó bajo agitación constante durante 2 minutos a 95 °C.

Posteriormente, se estudio la capacidad del medio de despolimerización para despolimerizar los distintos PUFWs de los que se disponía. Para ello, en viales de vidrio de 4 mL que contenían 2 g de [Bmim][Cl] (11,45 mmol), 0,6 mL de agua (33,3 mmol) y 0,4 mL de DBU (2,853 mmol). A continuación, se añadió 1 g de PUFW, y las reacciones se incubaron bajo agitación constante durante 4 horas a 95 °C.

3.4. Ensayos de despolimerización utilizando distintos catalizadores básicos

En primer lugar, se evaluó el efecto del uso de diferentes catalizadores básicos empleando el compuesto modelo de di-uretano previamente sintetizado. Para ello, las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio de 50 mL que contenían 1,334 g de [Bmim][Cl] (7,64 mmol), 0,4 mL de agua (22,22 mmol) y la cantidad correspondiente (1,79 mmol) del catalizador básico respectivo, a saber: 0,189 mL de TBA, 0,251 mL de TEA, 0,148 mL de PYRR, 0,267 mL de DBU y 0,249 g de TBD. A continuación, se añadieron 0,05 g del compuesto modelo de di-uretano (0,15 mmol), y las mezclas de reacción se incubaron bajo agitación constante durante 4 horas a 95 °C.

Además, se preparó una reacción control en ausencia de catalizador básico para evaluar su impacto en la despolimerización. Finalizado el tiempo de reacción, se añadieron 10 mL de cloroformo y 10 mL de agua a cada mezcla. Tras la separación de fases, la fase orgánica se lavó con agua destilada (2×10 mL), se secó con MgSO_4 anhidro, y el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida. Los productos obtenidos se analizaron mediante espectroscopía FTIR y HPLC.

Comparativamente, se validó la eficacia del sistema de despolimerización utilizando un residuo real más complejo: PUFW 1, proporcionado por Intersplasp S.L. En este caso, las reacciones se realizaron en viales de vidrio de 4 mL que contenían 2 g de [Bmim][Cl] (11,45 mmol), 0,6 mL de agua (33,3 mmol) y el catalizador correspondiente en las cantidades siguientes: 0,4 mL o 0,4 g, según el caso (3,806 mmol TBA; 2,869 mmol TEA; 4,871 mmol PYRR; 3,188 mmol TMG; 3,221 mmol DBN; 2,853 mmol DBU; 2,873 mmol TBD). Posteriormente, se añadió 1 g de PUFW 1, y las reacciones se incubaron bajo agitación constante durante 4 horas a 95 °C. Para estudiar el efecto de la ausencia del catalizador, se incluyó también una reacción control sin catalizador.

Tras el tiempo de reacción, se llevó a cabo un protocolo de recuperación tanto del polirol reciclado como del medio catalítico. Este protocolo está detallado en la sección 3. 6. Los productos obtenidos se analizaron mediante FTIR, una prueba de solubilidad en DMSO y una determinación del número de hidroxilo.

3.5. Ensayos de despolimerización utilizando diferentes líquidos iónicos

Para evaluar el efecto del LI, como uno de los componentes clave del medio de reacción, se llevaron a cabo ensayos de hidrólisis utilizando el compuesto modelo de di-uretano previamente sintetizado. Las reacciones se realizaron en viales de vidrio de 50 mL que contenían 7,64 mmol de diferentes LI (p. ej., [Bmim][Cl], [TBP][Br] y [Bmpyr][Cl]), junto con 0,4 mL de agua (22,22 mmol) como agente de ruptura, y 0,267 mL de DBU (1,79 mmol) como catalizador básico. A continuación, se añadieron 0,05 g del compuesto modelo (0,15 mmol) a cada vial, y las mezclas se incubaron bajo agitación constante durante 4 horas a 95 °C. Se preparó además una reacción control en ausencia de LI para evaluar su influencia en la eficacia del proceso de despolimerización.

Tras la incubación, se añadieron 10 mL de cloroformo y 10 mL de agua a cada mezcla. Las fases se separaron, y la fase orgánica se lavó dos veces con agua (2 × 10 mL), se secó con MgSO₄ anhidro, y el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida. Los productos obtenidos fueron analizados mediante HPLC.

De forma complementaria, se propusieron condiciones equivalentes para la despolimerización de PUFW 1. Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio de 4 mL que contenían 2 g de LI (p. ej., [Bmim][Cl] (11,45 mmol), [Emim][Cl] (13,64 mmol), [TBP][Br] (5,89 mmol), [Bmpyr][Cl] (10,77 mmol), [BmPip][I] (7,43 mmol) o [BmPyrr][Cl] (11,25 mmol)), 0,6 mL de agua (33,3 mmol), y 0,4 mL de DBU (2,85 mmol). A cada mezcla se añadió 1 g de PUFW 1, y se incubaron bajo agitación constante durante 4 horas a 95 °C. También en este caso se preparó una reacción control sin LI para examinar su papel específico en el sistema de reacción. Finalizado el tiempo de incubación, se siguió un protocolo de separación y concentración descrito en la sección 3. 6. Los productos obtenidos fueron analizados mediante espectroscopía FTIR, ensayo de solubilidad en DMSO, y determinación del número de.

3.6. Protocolo de separación del poliol reciclado y el medio catalítico

Para la recuperación eficiente del producto obtenido (poliol reciclado) y el medio catalítico (LI/catalizador), se optimizó un protocolo de separación. En primer lugar, tras el tiempo de reacción, se añade un volumen de agua equivalente al doble del medio de reacción original, dando lugar a dos fases bien diferenciadas, a saber, una fase precipitada inferior que contiene los polioles resultantes de la reacción de despolimerización y la fase acuosa superior donde se encuentra disuelto el LI y el catalizador químico.

A continuación, las fases se separaron mediante centrifugación a 6000 rpm durante 10 minutos a temperatura ambiente. Para optimizar la separación del producto sólido del medio líquido, el sólido obtenido se sometió a dos ciclos consecutivos de lavado y centrifugación, reservando para cada caso la fracción líquida (medio de reacción acuoso) resultante.

La fase precipitada (poliol reciclado) se secó estufa de vacío a presión reducida (70 mbar) hasta peso constante, quedando listo para su análisis y/o reutilización.

La fase líquida superior (agua/LI/catalizador) se sometió a una filtración en vacío con un Kitasato empleando filtros de membrana de Nylon de 0,45 μm para retirar los posibles restos sólidos suspendidos, y seguidamente el volumen resultante se concentra por evaporación a presión reducida (100 mbar, 45 °C, 4 horas), conectado a un equipo de refrigeración que mantiene la columna de condensación a 5 °C.

3.7. Escalado de la reacción de despolimerización

El ensayo de despolimerización a escala se llevó a cabo en un reactor IKA LR 1000 Basic de 1,25 L de capacidad, donde se mezclaron 500 g de [Bmim][Cl] (2,86 mol), 100 mL de DBU (0,71 mol) y 200 mL de agua (11,1 mol) como medio de despolimerización. A continuación, se añadieron 200 g de PUFW 4, y la mezcla resultante se incubó durante 6 horas a 95 °C con agitación constante a 100 rpm.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, los productos (poliol reciclado) se separaron del medio de reacción mediante el protocolo de lavado y centrifugación (véase sección 3. 6). En particular, la adición de 0,6 L de agua indujo la precipitación del poliol reciclado y la solubilización del medio de reacción. Las fases se separaron posteriormente mediante centrifugación a 6000 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente. Este proceso se repitió en dos ciclos consecutivos con el fin de maximizar la recuperación tanto del poliol como del líquido iónico y el catalizador.

La fase sólida inferior (poliol reciclado) se secó en estufa por evaporación hasta alcanzar peso constante, quedando así lista para su análisis y/o reutilización. La fase líquida superior (agua/LI/catalizador) se concentró por evaporación a presión reducida (100 mbar) a 45 °C, lo que permitió recuperar este medio para un uso y análisis posterior.

3.8. Producción de nuevas espumas de poliuretano utilizando polioles reciclados

En colaboración con la empresa Interplasp S.L. (Murcia, España) se realizaron distintos ensayos de prueba de concepto para la síntesis de PUFs utilizando polioles reciclados como monómeros de partida. Estos experimentos de síntesis se llevaron a cabo bajo condiciones estándar industriales, operando a temperatura ambiente (22,2 °C), presión atmosférica (944 mbar) y una humedad relativa del 20%, con una velocidad de mezclado de 2200 rpm.

Para la síntesis de PUFs se utilizó el diisocianato TDI (TDI 80/20, 29 % p/p) y un poliol (67% p/p) que pudo ser virgen, reciclado o mezcla de ambos, según corresponda. La formulación empleada incluyó los siguientes aditivos comerciales: Tegostab BF2370 (Evonik, Alemania) utilizado como estabilizante de la espuma, Tegoamin B75 (Evonik, Alemania) empleado como catalizador

Tabla 5. 3 Formulación de las PUF sintetizadas.

	E1	E2	E3	E4	E5
Alcupol F-4811 ¹ (% p/p)	67,00	62,00	62,00	46,9	50,92
Repsol Reciclex ² (% p/p)	0,00	5,00	0,00	20,1	0,00
Poliol reciclado ³ (% p/p)	0,00	0,00	5,00	0,00	16,08
TDI-80/20 (% p/p)	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00
Agua (% p/p)	2,33	2,33	2,33	2,33	1,65
Tegostab BF2370 ⁴ (% p/p)	1,40	1,40	1,40	1,40	2,00
Tegoamin B75 ⁵ (% p/p)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05
Kosmos T9 ⁶ (% p/p)	0,165	0,165	0,165	0,165	0,3

¹ Polioli de comercial de referencia; ² Polioli reciclado comercial de referencia; ³ Polioli reciclado obtenido en este estudio; ⁴ Estabilizante de la espuma comercial; ⁵ Catalizador amínico commercial; ⁶ Catalizador metálico (octoato de estaño).

amínico, y Kosmos T9 (Evonik, Alemania), que actuó como catalizador metálico (octoato de estaño); además, se utilizó agua como agente espumante. En conjunto, estos aditivos representaron aproximadamente un 4% en peso de la mezcla global de reacción, contribuyendo a la formación y estabilización de las espumas de poliuretano.

En primer lugar, se realizaron tres ensayos comparativos de síntesis, manteniendo constantes las condiciones estándar del proceso, y variando únicamente el tipo de polioli empleado (véase Tabla 5. 3).

- Experimento 1 (E1): 100% p/p de Alcupol F-4811.
- Experimento 2 (E2): 5% p/p de polioli reciclado Reciclex suministrado comercialmente por Repsol, y 95% de Alcupol F-4811.
- Experimento 3 (E3): 10% p/p de una mezcla de polioles reciclados obtenidos mediante la tecnología desarrollada en este estudio (relación polioli reciclado:polioli virgen de 60:40, p/p), y 90% de Alcupol F-4811.

De forma complementaria, se llevaron a cabo dos ensayos adicionales en los que se incrementó la proporción de polioli reciclado en la formulación (véase Tabla 5. 3):

- Experimento 4 (E4): 30% p/p de polioli reciclado Reciclex suministrado comercialmente por Repsol, y 70% p/p de Alcupol F-4811.
- Experimento 5 (E5): 39,9% p/p de una mezcla de polioles reciclados obtenidos mediante la tecnología desarrollada en este estudio (relación polioli reciclado:polioli virgen de 60:40, p/p), y 60,1% de Alcupol F-4811.

3.9. Ensayos de reutilización del medio de despolimerización en ciclos consecutivos

La despolimerización de PUFW 4 se llevó a cabo mediante un proceso de glicólisis en presencia de TBD y [Bmim][Cl]. La reacción se realizó empleando 0,5 g de PUFW 4, 600 μ L de EG, 2 g de [Bmim][Cl] y 0,4 g de TBD, durante 4 horas a 95 °C.

Finalizado el tiempo de reacción, se añadieron 20 mL de agua a la mezcla, lo que provocó la precipitación del polioliol en forma de un sólido blanco. Mediante centrifugación, se separó el polioliol de la fase líquida, y posteriormente se sometió a dos lavados adicionales con agua (2×20 mL). El sólido obtenido se secó a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en estufa de vacío durante toda la noche.

Las fracciones acuosas recolectadas se evaporaron hasta sequedad, obteniéndose un líquido viscoso de color anaranjado. Este residuo líquido fue reutilizado como sistema catalítico para llevar a cabo nuevas reacciones de despolimerización, hasta un máximo de cuatro ciclos adicionales, añadiendo en cada caso 0,5 g de PUFW 4.

En los cuatro primeros ciclos de reutilización, la reacción se mantuvo a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas; sin embargo, en el último ciclo fue necesario prolongar el tiempo de reacción a 5 horas para alcanzar la despolimerización completa. En todos los casos, la adición de agua permitió la precipitación del polioliol reciclado como sólido blanco. En cada ciclo, el sólido recuperado se analizó mediante FTIR, y en ninguno de los casos se detectó la banda característica del enlace uretano ($1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$), lo que indica la efectividad del proceso. Los espectros obtenidos fueron análogos al del polioliol comercial.

Además, la fase líquida se analizó tras cada reutilización mediante RMN de ^1H , con el objetivo de verificar la presencia activa del sistema catalítico en la mezcla.

3.10. Técnicas de análisis

Con el fin de evaluar la eficacia de las distintas estrategias de despolimerización aplicadas, se llevaron a cabo diversos análisis fisico-químicos sobre los productos obtenidos. Estos ensayos permitieron no solo confirmar la ruptura de los enlaces uretano presentes en los materiales originales, sino también caracterizar estructural y funcionalmente los polioles reciclados generados a lo largo de los distintos ensayos. A continuación, se describen los métodos utilizados y los principales hallazgos derivados de dichos análisis.

3.10.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registraron utilizando un espectrofotómetro FTIR-4700 Jasco (Madrid, España), operando en modo de reflectancia total atenuada (ATR), dentro del rango espectral comprendido entre 400 y 3500 cm^{-1} y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Antes del análisis de cada muestra, se registró un espectro de fondo atmosférico (32 barridos, resolución 4 cm^{-1}). El análisis se realizó añadiendo las muestras (sólidas o líquidas) directamente en el equipo.

El análisis de los polioles reciclados resultantes a través de este equipo confirmó la completa despolimerización de la PUF como consecuencia de la desaparición de la banda característica del carbonilo propio del enlace uretano (-NH-CO-O- , $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$).

3.10.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La separación e identificación de los sustratos carbamato y de los productos de diaminas se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando un equipo *Agilent 1100 Series* equipado con un detector UV ajustado a una longitud de onda de 220 nm y una columna *Zorbax Eclipse Plus C18* (4,6 × 100 mm, 3,5 μm).

El análisis cromatográfico se realizó con una temperatura de columna de 30 °C y un caudal de 0,5 mL/min, un volumen de inyección de 10 μL, y una temperatura del detector de 50 °C. La fase móvil consistió en una mezcla de disolventes: A, acetonitrilo; B, agua. Se aplicó el siguiente gradiente de elución: 5:95 (v/v) durante 5 min, de 5:95 a 20:80 (v/v) en 3 min, de 20:80 a 60:40 (v/v) en 5 min, de 60:40 a 95:5 (v/v) en 5 min, 95:5 (v/v) durante 5 min, de 95:5 a 5:95 (v/v) en 2 min y 5:95 (v/v) durante 5 min. El tiempo total del método son 25 minutos.

En el caso de la despolimerización del modelo de di-uretano, el producto resultante fue inicialmente disuelto en 3 mL de metanol. A partir de esta disolución, se tomó una alícuota de 10 μL, la cual se diluyó en 1 mL de metanol para su posterior inyección en el sistema cromatográfico.

Los tiempos de retención observados fueron: 18,12 min (modelo de di-uretano), 13,85 min (anilina), y 15,60 min (producto de hidrólisis).

3.10.3. Determinación del índice de hidroxilo

El índice de hidroxilo de los productos recuperados se determinó siguiendo un método de valoración estándar recogido en la norma ASTM D-4274-16.³⁵

Este ensayo se basa en la esterificación de los grupos hidroxilo presentes en la muestra mediante una disolución de anhídrido ftálico (0,25 M) en piridina a alta temperatura (98 °C). El exceso de anhídrido no reaccionado se valora posteriormente mediante titulación con una disolución estándar de hidróxido de sodio (NaOH 0,25 M).

Para la determinación de las muestras, se añadieron masas conocidas (~100 mg) de sólido totalmente seco resultante de la reacción de despolimerización en frascos de vidrio individuales, junto con 5 mL de la disolución de anhídrido ftálico en piridina.

Como control del método, se preparaba un frasco de referencia que contenía únicamente la disolución de anhídrido ftálico, sin muestra, con el objetivo de establecer el volumen de titulante necesario en ausencia de grupos hidroxilo reactivos.

Una vez pesadas, las muestras se agitaban hasta su completa disolución y se introducían en una placa calefactora a 98 °C durante 2 horas en agitación constante. Finalizado este periodo, los frascos se dejaban enfriar a temperatura ambiente. Cuando se alcanzaba esta temperatura, se añadían 50 μL de la solución indicadora de fenolftaleína (20 mg/mL) en piridina a cada frasco, incluyendo el de referencia.

$$\text{Índice de hidroxilo (mg KOH/g)} = \frac{(B - A) \cdot C \cdot PM \cdot 1000}{g} \quad (5.1)$$

Las muestras se titularon con NaOH 0,25 M hasta la aparición de una coloración rosada persistente durante al menos 15 segundos.

El número de hidroxilo se calculó mediante la ecuación (5.1), donde **A** es el volumen de NaOH consumido en la titulación de la muestra (mL), **B** es el volumen de NaOH consumido en la titulación de la muestra de referencia (mL), **C** es la concentración de la disolución de NaOH (en este caso, 0,25 M), **CP** es el peso molecular del KOH, y **g** es la masa de la muestra (en gramos).

Este procedimiento permitió cuantificar con precisión la funcionalización de los polioles reciclados y su idoneidad para futuras aplicaciones en formulaciones de espumas de poliuretano.

3.10.4. Ensayo de solubilidad en DMSO

Adicionalmente, se llevó a cabo un ensayo de solubilidad en dimetilsulfóxido (DMSO), con el objetivo de confirmar la efectividad del proceso de despolimerización. Este análisis se basa en que las PUF no son solubles en DMSO debido a su elevado peso molecular y estructura reticulada, lo que impide su disolución en este disolvente polar. Sin embargo, tras la hidrólisis de los enlaces uretano durante la despolimerización, la matriz polimérica se rompe dando lugar a fragmentos de polioles de menor masa molecular, los cuales sí presentan solubilidad en DMSO.

Así, la solubilidad del residuo seco en DMSO actúa como un indicador indirecto de la eficacia del proceso de ruptura de enlaces. Una disolución completa del sólido confirma la conversión del PU en compuestos solubles, lo que evidencia una despolimerización exitosa.

El procedimiento consistió en tomar 20 mg del producto seco obtenido tras la reacción y su posterior aislamiento por precipitación y secado, y disolverlo en 2 mL de DMSO. Dado que el DMSO no es capaz de disolver la PUF intacta, pero sí los polioles que la componen una vez descompuesta, la disolución total del sólido en este medio constituye una prueba visual y práctica de la eficiencia del tratamiento químico aplicado.

3.10.5. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Con el objetivo de confirmar la ruptura de los enlaces carbamato y la identidad estructural de los productos, se realizaron análisis por resonancia magnética nuclear (RMN), tanto para el compuesto modelo como para los polioles reciclados procedentes de diferentes ensayos.

El compuesto modelo, oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) fue analizado mediante espectroscopía RMN ¹H y ¹³C utilizando un espectrómetro *Bruker Avance* de 400 MHz. Para cada análisis, se disolvieron 10 mg del compuesto en

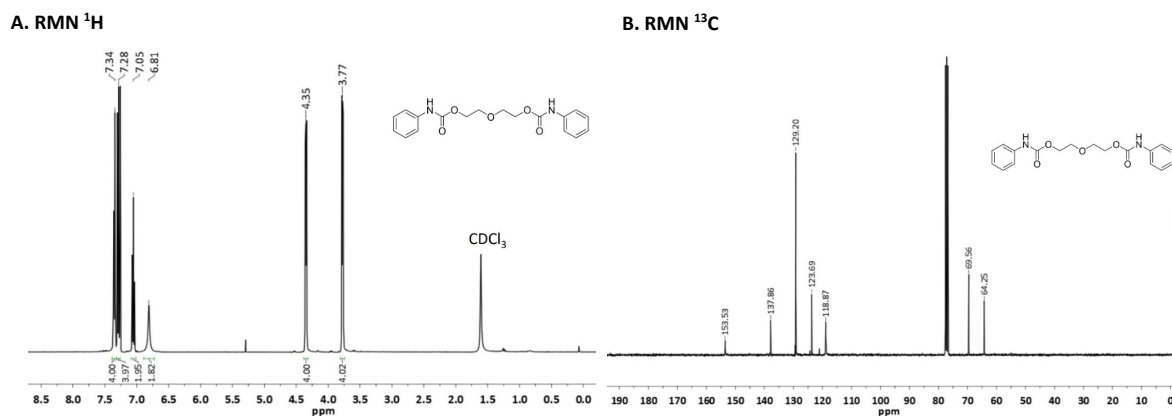


Figura 5.3 Caracterización del compuesto modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) por RMN. (A) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,34 (d, 2H), 7,28 (t, 2H), 7,05 (t, 2H), 6,81 (s, 1H), 4,35 (t, 2H), y 3,77 (t, 2H). (B) RMN de ^{13}C (400 MHz, CDCl_3): δ 153,53; 137,86; 129,20; 123,69; 118,87; 69,56 y 64,25.

0,6 mL de CDCl_3 . Se obtuvieron espectros bien definidos y fue posible asignar la mayoría de las señales de protones y carbonos (Figura 5. 3).

Complementariamente, se realizó un análisis de masas por espectrometría de impacto electrónico (EI-MS), que arrojó un valor experimental de m/z 367,28 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, en buena concordancia con el valor teórico calculado para el compuesto sin sodio ($[\text{M}]^+ = 344,14$).

El análisis elemental del modelo confirmó también su pureza, con resultados experimentales muy próximos a los valores teóricos para la fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$:

- N: 8,2% (teórico: 8,1%)
- C: 63,3% (teórico: 62,8%)
- H: 5,6% (teórico: 5,8 %)

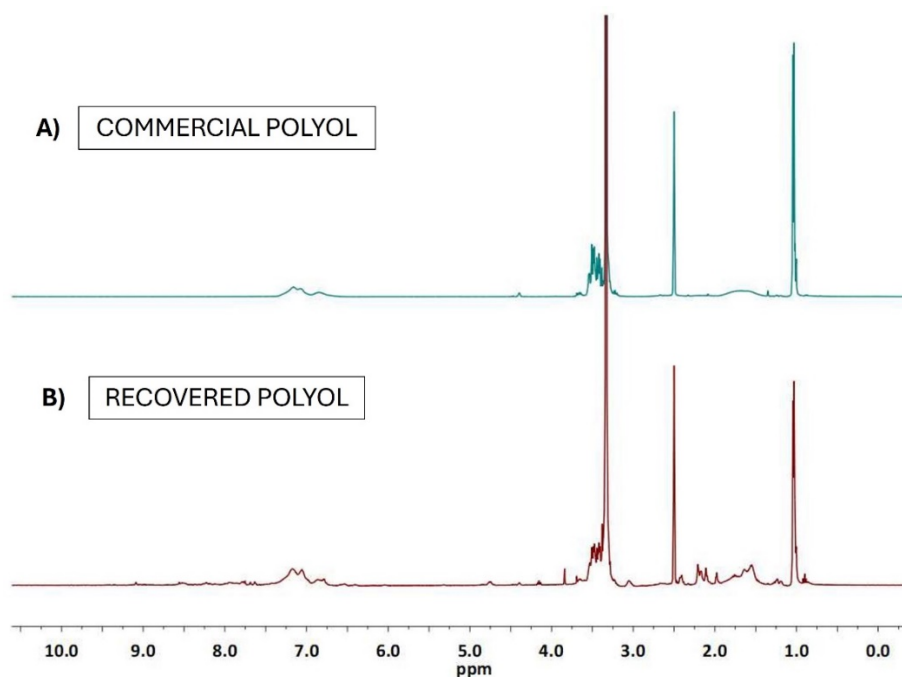


Figura 5.4 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) del polirol comercial (A) y del polirol reciclado (B) obtenidos mediante la presente tecnología.

En el caso de los productos derivados de la despolimerización de residuos de PUFW, se analizaron igualmente muestras sólidas disueltas en DMSO-d₆ (10 mg en 0,6 mL), tanto del polioli reciclado como del sistema catalítico contenido en las fases acuosas. Asimismo, se aplicó este análisis a las muestras procedentes del ensayo de escalado. En todos los casos, los espectros obtenidos fueron comparados con el de un polioli comercial de referencia, utilizado habitualmente en la fabricación de espumas de poliuretano, mostrando una alta similitud espectral y confirmando así la viabilidad del producto reciclado (Figura 5. 4).

4. Sistema para la despolimerización de poliuretanos basado en líquidos iónicos y catalizadores superbásicos

En primer lugar, es fundamental describir y validar el método desarrollado. Este procedimiento se distingue por la combinación simultánea de un LI basado en imidazolio y un catalizador superbásico que, en conjunto, conforman un medio activo para la despolimerización química de PUFWs. El proceso se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 100 °C y con tiempos de reacción inferiores a 6 horas. Estas condiciones no solo simplifican la operación del sistema, sino que también mejoran el control del proceso y aumentan la seguridad operacional.

4.1. Descripción del sistema catalítico

En cuanto a los constituyentes del sistema, el LI representa el componente mayoritario del medio de reacción y cumple múltiples funciones en el proceso. Por una parte, actúa como disolvente, capaz de solubilizar residuos poliméricos.^{36,37} Además, el LI puede interactuar directamente con la matriz polimérica,³⁸ a través de interacciones como fuerzas iónicas, enlaces de hidrógeno o interacciones de Van der Waals, lo que disrumpe la estructura del polímero, haciéndolo más accesible y reactivo ante el ataque catalítico.

Por otro lado, se ha demostrado cómo el uso de LIs como disolventes puede potenciar el carácter nucleofílico de los agentes de ruptura, como el agua, ya que proporciona un medio de polaridad modulable y favorece la formación de enlaces de hidrógeno con el nucleófilo.³⁹ Dichas interacciones promueven la hidrólisis del enlace carbamato, una reacción que, en condiciones normales, ocurre de manera lenta cuando se emplean disolventes moleculares como el agua.^{16,40}

La posibilidad de modular la polaridad del LI permite controlar con precisión las condiciones de separación de la mezcla de reacción según la solubilidad diferencial en agua de sus componentes, siendo para este proceso: polioli generado (baja solubilidad) y componentes activos del sistema (alta). Esta propiedad permite incrementar la eficiencia operativa y mejorar la sostenibilidad general del proceso.

Adicionalmente, el LI no solo actúa como disolvente, sino que también establece interacciones sinérgicas con el catalizador, lo que mejora

significativamente la eficiencia del proceso.⁴¹ Estudios previos han evidenciado que los LIs aumentan el carácter básico de ciertas aminas, convirtiéndolas en catalizadores más efectivos en comparación con disolventes como el dimetilsulfóxido (DMSO) o el agua.^{42,43} Estos hallazgos coinciden con investigaciones en las que la combinación de "superbases" y LIs ha permitido llevar a cabo la despolimerización de PUF en condiciones de reacción más suaves.³¹

En este contexto, cabe destacar que, en química orgánica, una "superbase" se define como una base extremadamente fuerte, capaz de desprotonar compuestos con acidez muy baja, superando ampliamente la capacidad de bases fuertes como NaOH o KOH. Entre estos catalizadores, los más utilizados se encuentran aquellos que contienen grupos funcionales de amidina, guanidina y fosfazeno, cuya basicidad puede modularse mediante sustituyentes adyacentes, como grupos amino o unidades básicas adicionales.

En este trabajo se emplearon "superbases" derivadas de amidinas cíclicas, caracterizadas por la presencia de un nitrógeno imínico altamente básico, estabilizado por resonancia en su forma protonada. Dicha estabilización aumenta su afinidad protónica, incrementando así su carácter básico. Gracias a estas propiedades, los catalizadores superbásicos empleados en este proceso presentan una alta solubilidad en disolventes orgánicos, un carácter nucleófilo reducido y la capacidad de formar especies protonadas estables, que pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno.⁴⁴

Para evaluar la viabilidad de esta estrategia, se realizaron múltiples ensayos empleando residuos industriales de PUF. Inicialmente, se evaluó la despolimerización química de PUFW previamente triturado (0,5% p/p) con

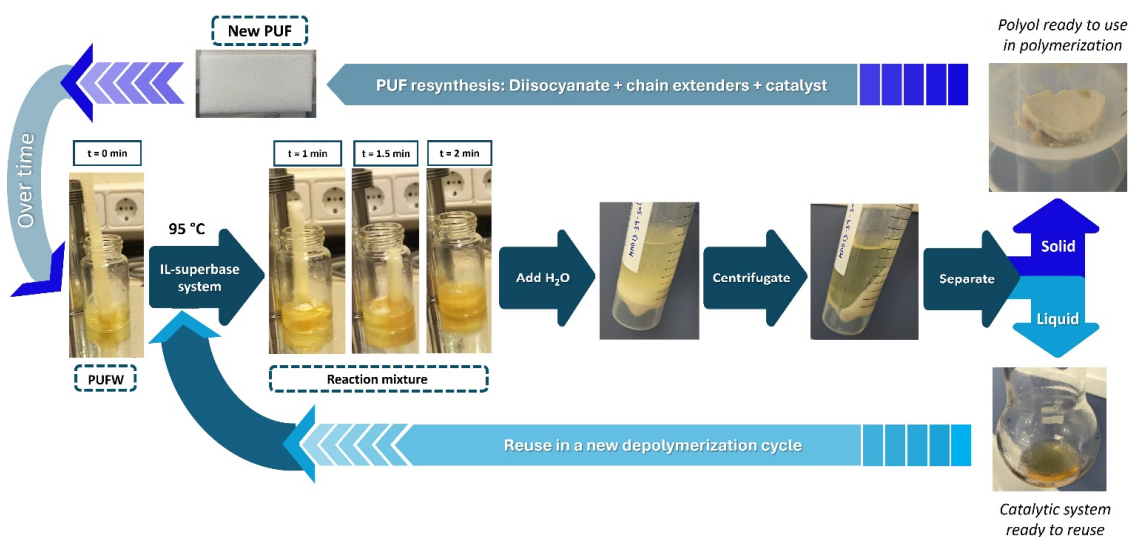


Figura 5. 5 Esquema del proceso químico circular descrito en este capítulo. La despolimerización química de PUFW se lleva a cabo en presencia de un LI (p. ej., [Bmim][Cl]), y un catalizador superbásico (p. ej., DBU), a temperaturas inferiores a 100 °C. Tras la reacción, un protocolo de recuperación permite aislar los polioles reciclados y el sistema catalítico. Los polioles recuperados pueden emplearse en la síntesis de nuevas PUFs. El sistema LI/catalizador es reutilizable en ciclos sucesivos de despolimerización, contribuyendo a un modelo de economía circular. Reproducido de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

respecto al medio de reacción), utilizando una mezcla de [Bmim][Cl], DBU y agua, en proporciones en peso de 67/13/20, respectivamente. Como se ilustra en la Figura 5. 5, la despolimerización se completó en solo dos minutos a 95 °C, logrando la solubilización total y una hidrólisis efectiva del PUFW.

Transcurrido el tiempo de reacción, se implementó un protocolo para la recuperación tanto del polioli reciclado como del sistema catalítico (LI/catalizador). En primer lugar, se añadió agua en un volumen equivalente al doble del medio original, lo que provocó la precipitación del polioli reciclado en forma de un sólido blanco insoluble, mientras que el LI y el catalizador permanecieron disueltos en la fracción acuosa. Posteriormente, se realizó una etapa de centrifugación a 6000 rpm durante 10 minutos a temperatura ambiente para separar ambas fases. Para mejorar la pureza del polioli recuperado, el sólido obtenido fue sometido a dos ciclos adicionales de lavado con agua y centrifugación. Para más detalles sobre el anterior protocolo experimental, consúltese sección 3. 6.

Tras este procedimiento, se obtuvieron dos fases diferenciadas (véase Figura 5. 5): (i) una fase sólida inferior, constituida mayoritariamente por el polioli reciclado, de color blanco, lo que mejora su viabilidad comercial y minimiza los riesgos asociados a su toxicidad; y (ii) una fase líquida superior, compuesta por agua, LI y catalizador.

El interés de esta tecnología también se demostró mediante su eficiencia en la despolimerización de distintos tipos de PUFW suministrados por la empresa Interplasp S.L. En particular, se evaluaron dos tipos de PUFW según su composición (Figura 5. 6):

- Tipo 1: sintetizado a partir de una mezcla de TDI (TDI 80/20, 29% p/p) y Alcupol F-4811 (Repsol, 67% p/p). De este tipo se distinguen de tres variantes, denominadas PUFW 1, PUFW 3 y PUFW 4.
- Tipo 2: obtenido a partir de una mezcla comercial de polioles (Alcupol P-3041: Alcupol F-4811, 9:1 p/p, respectivamente, 67% p/p), combinada con TDI (TDI 80/20, 29% p/p). De este tipo se evaluó una única espuma, denominada PUFW 2.

Como se observa en la Figura 5. 6, se evaluó la eficiencia del sistema en todos los sustratos de espuma mencionados. En todos los casos se utilizó un medio de despolimerización compuesto por [Bmim][Cl], DBU y agua (67/13/20 % p/p, respectivamente), incrementando la carga de PUFW hasta un 25% (p/p).

Tras 4 horas de reacción a 95 °C, el análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared*) de los polioles recuperados (posterior a su precipitación, lavado, centrifugación y secado) confirmó la desaparición del grupo carbamato, evidenciado por la ausencia de la banda característica a $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, en todos los casos.

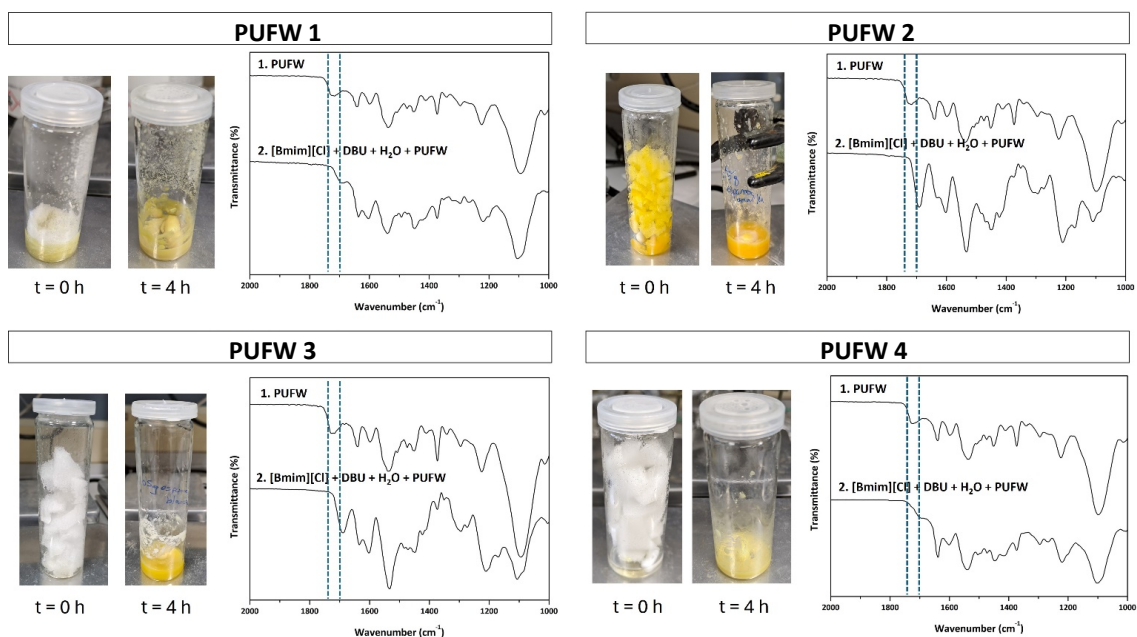


Figura 5. 6 Análisis comparativo de los espectros FTIR de los PUFW originales y los productos obtenidos tras la reacción de hidrólisis catalizada por DBU en [Bmim][Cl], llevada a cabo durante 4 h a 95 °C. La banda característica del enlace uretano ($1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$) se señala con una línea discontinua. Reproducido de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

Estos resultados indican que la despolimerización fue completa, preservando la estructura central del polirol de referencia y demostrando la versatilidad del sistema para la degradación de diferentes tipos de PUF.

4.2. Influencia del catalizador básico

La siguiente etapa desarrollada para la caracterización del sistema de despolimerización consistió en un estudio más detallado del papel de la catálisis básica para llevar a cabo la ruptura de los enlaces carbamato. Para ello, se evaluaron siete bases diferentes, incluyendo DBU (pKa en agua 13,5), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN, pKa en agua 13,4), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD, pKa en agua 15,2), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG, pKa en agua 13,0), *terc*-butilamina (TBA, pKa en agua 10,7), trietilamina (TEA, pKa en agua 10,8) y pirrolidina (PYRR, pKa en agua 11,3).⁴⁵ Estos catalizadores abarcan un rango de pKa en agua comprendido entre 15,2 (TBD) y 10,7 (TBA).

Inicialmente, se estudió la influencia del catalizador básico empleando como sustrato un compuesto modelo de di-uretano (*oxibis(etano-2,1-diil) bis(fenilcarbamato)*), Figura 5. 7A), que fue sintetizado y purificado de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.⁴² Se llevaron a cabo reacciones de hidrólisis catalizadas por TBA, TEA, PYRR, DBU o TBD en medios basados en [Bmim][Cl].

Tras 4 horas de reacción a 95 °C y agitación constante, los productos fueron analizados mediante espectroscopía FTIR y cromatografía líquida de alta eficacia

(HPLC, por sus siglas en inglés *High Performance Liquid Chromatography*) (Figura 5. 7B y C, respectivamente) para determinar la eficiencia de la despolimerización.

El análisis mediante FTIR permite confirmar la desaparición de la banda característica del carbonilo del enlace uretano ($-\text{NH}-\text{COO}-$), lo cual evidencia la ruptura de dicho enlace.⁴⁷ Por otro lado, la presencia de nuevos picos en el

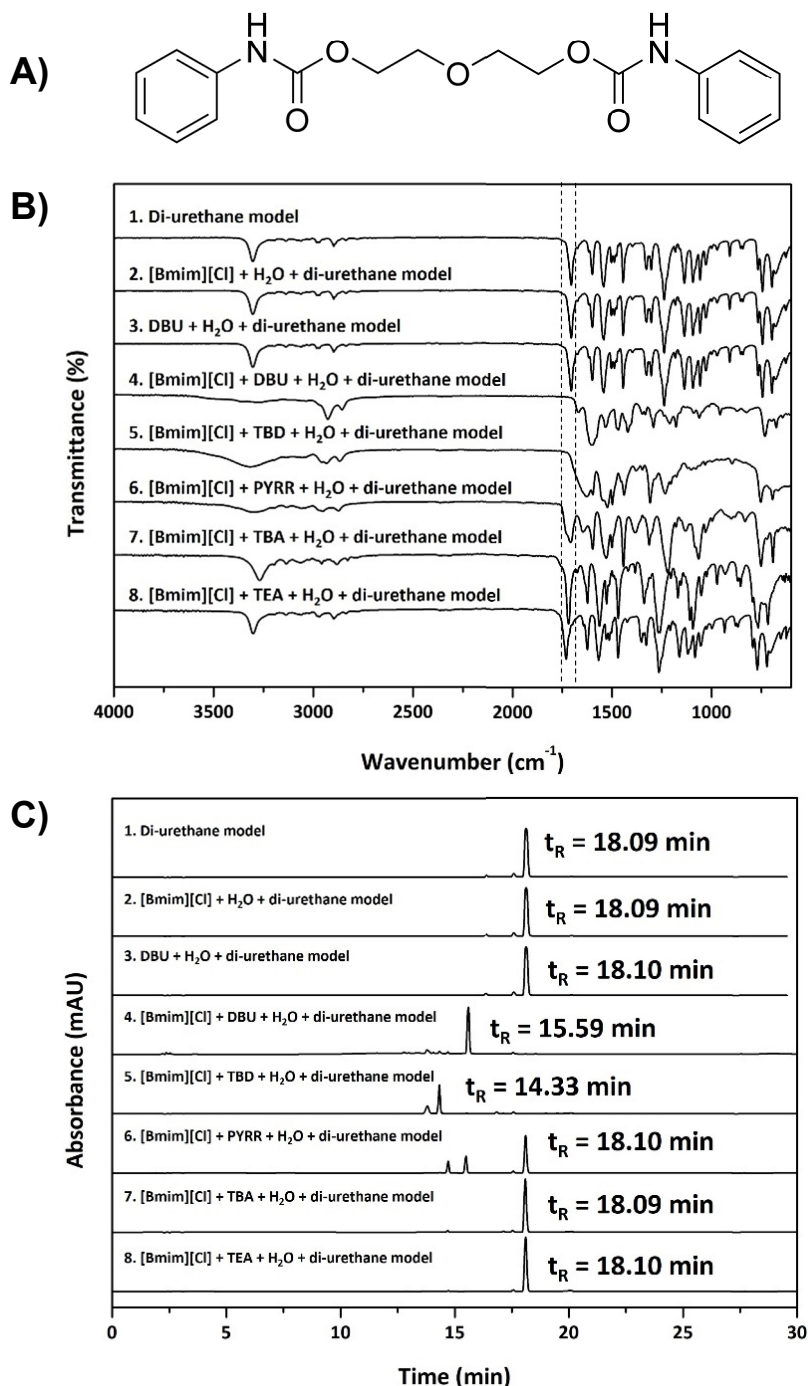


Figura 5. 7 Comparación de los espectros de FTIR (B) y cromatogramas de HPLC (C) del modelo de di-uretano oxibis(etano-2,1-diil) bis(fenilcarbamato) (A) y los productos obtenidos tras su hidrólisis tras 4 horas de reacción a 95 °C en un medio basado en [Bmim][Cl] y diferentes catalizadores básicos. La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) en FTIR se indica con una línea discontinua. Los tiempos de retención (en minutos) en HPLC fueron: modelo di-uretano, 18,09; anilina, 13,85; sal de carbamato de DBU protonado, 15,6; y sal de carbamato de TBD protonado, 14,33. Adaptado de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

cromatograma de HPLC, asociados a productos derivados de la ruptura del enlace carbamato, respalda la eficiencia del proceso de hidrólisis. Cabe destacar que los productos obtenidos correspondían a sales de carbamato del catalizador básico protonado.³⁴

Los resultados indicaron que la hidrólisis no tenía lugar en ausencia de alguno de los componentes del sistema (LI o catalizador), como se observa en los análisis 2 y 3. No obstante, el uso de las "superbases" DBU y TBD permitió una ruptura efectiva de los enlaces carbamato (análisis 4 y 5, respectivamente). En contraste, las bases PYRR, TBA y TEA no mostraron actividad hidrolítica significativa (análisis 6 a 8).

Resultados consistentes se obtuvieron al aplicar el mismo enfoque a un sustrato más complejo: un residuo industrial de PU (PUFW 1, ver Figura 5. 6) sometido a condiciones similares (4 h, 95 °C). Tras el tiempo de reacción, la degradación de los enlaces uretano se confirmó mediante análisis del poliol reciclado mediante FTIR, pruebas de solubilidad en DMSO, así como determinación del índice de hidroxilo.

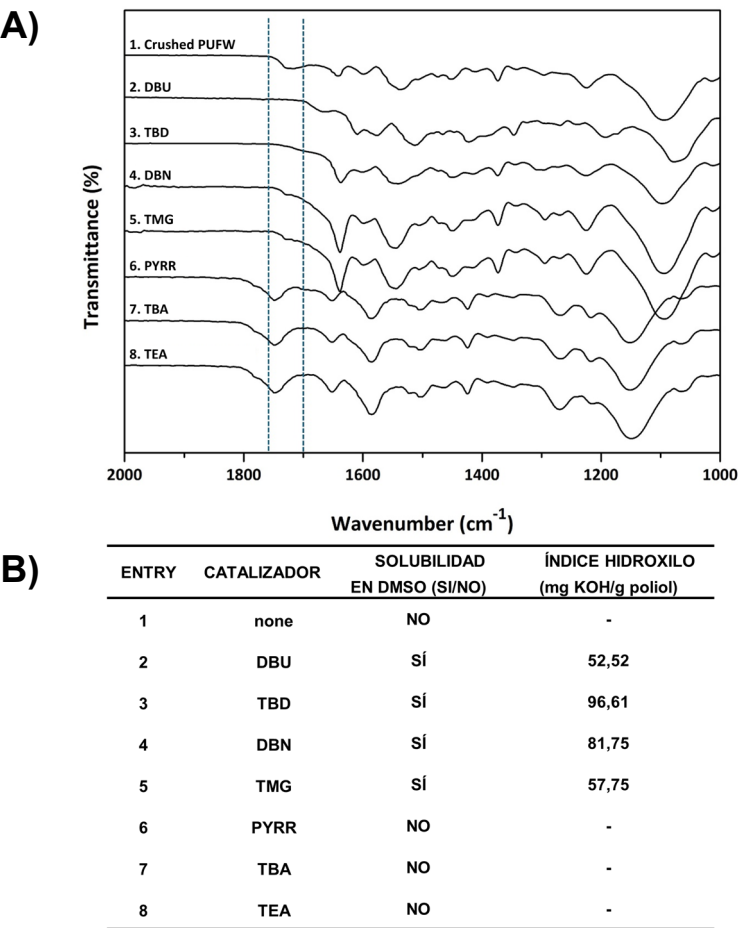


Figura 5. 8 Comparación de los espectros FTIR (A) y análisis de solubilidad y determinación del índice de hidroxilo (B) de el PUFW 1 y sus productos tras la reacción, tras 4 horas de reacción a 95 °C en un medio con [Bmim][Cl] con diferentes catalizadores básicos. La banda característica del enlace uretano (1700–1740 cm⁻¹) se indica con una línea discontinua. Adaptado de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

De forma análoga al estudio con el modelo, el espectro FTIR del producto obtenido evidencia la desaparición de la banda característica del grupo carbamato del PU. Además, se realizó una prueba de solubilidad del poliol en DMSO, justificada por la insolubilidad del PU en disolventes moleculares convencionales (como acetona o DMSO), a diferencia de los polioles, que sí son solubles. La completa solubilización del producto resultante en DMSO fue indicativa de la pérdida de integridad polimérica del PU.

Con el fin de evaluar la calidad del poliol reciclado frente a estándares industriales, se determinó el índice de hidroxilo y se comparó con el valor típico de un poliol comercial comúnmente empleado en la síntesis de PU.³⁵

Los polioles obtenidos tras la despolimerización catalizada por DBU, TBD, TMG y DBN presentaron solubilidad en DMSO, lo que confirmó la ruptura de la estructura del PU. Adicionalmente, mostraron índices de hidroxilo en el rango de 52–97 mg KOH/g, lo que evidencia un aumento en el contenido de grupos hidroxilo debido a la ruptura del enlace uretano. Los espectros FTIR correspondientes (Figura 5. 8, análisis 2–5) respaldaron estos resultados, confirmando la degradación efectiva del grupo carbamato.

Es relevante señalar que, aunque las bases DBN y TMG no fueron evaluadas en el modelo de di-uretano, sí lograron inducir la despolimerización del PUFW. Por el contrario, las bases TBA, TEA y PYRR no demostraron eficacia en la degradación del polímero.

En conjunto, estos resultados indican que los catalizadores básicos más activos y eficaces en la degradación química del PU presentan valores de pKa superiores a 13,0. Este hallazgo sugiere la existencia de un umbral mínimo de basicidad necesario para promover la hidrólisis, tanto en polímeros complejos como en modelos moleculares.

Finalmente, la concordancia de los resultados obtenidos con los distintos sustratos analizados (modelo de di-uretano y PUFWs industriales) resalta la robustez y aplicabilidad del sistema catalítico de despolimerización, consolidándolo como una alternativa viable y directa para la degradación controlada de PUs.

4.3. Influencia del líquido iónico

Con el objetivo de evaluar el efecto del LI en la reacción de despolimerización de PUFW, se seleccionaron seis LIs miscibles en agua, con distintas combinaciones de cationes y aniones. En particular, se estudiaron LIs basados en imidazolio, amonio, piridinio y fosfonio, combinados con aniones haluro. Los LIs ensayados fueron [Bmim][Cl], [Emim][Cl], bromuro de tetrabutilfosfonio ([TBP][Br]), cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio ([Bmpyr][Cl]), yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio ([BmPip][I]) y cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio ([BmPyr][Cl]).

En todos los casos, la despolimerización resultó eficiente al combinar el LI con una base adecuada. Los seis LIs demostraron ser medios de reacción eficaces para

la hidrólisis catalizada por DBU, tanto en el modelo di-uretano como en el PUFW 1 (Figura 5. 9), tras 4 horas a 95 °C.

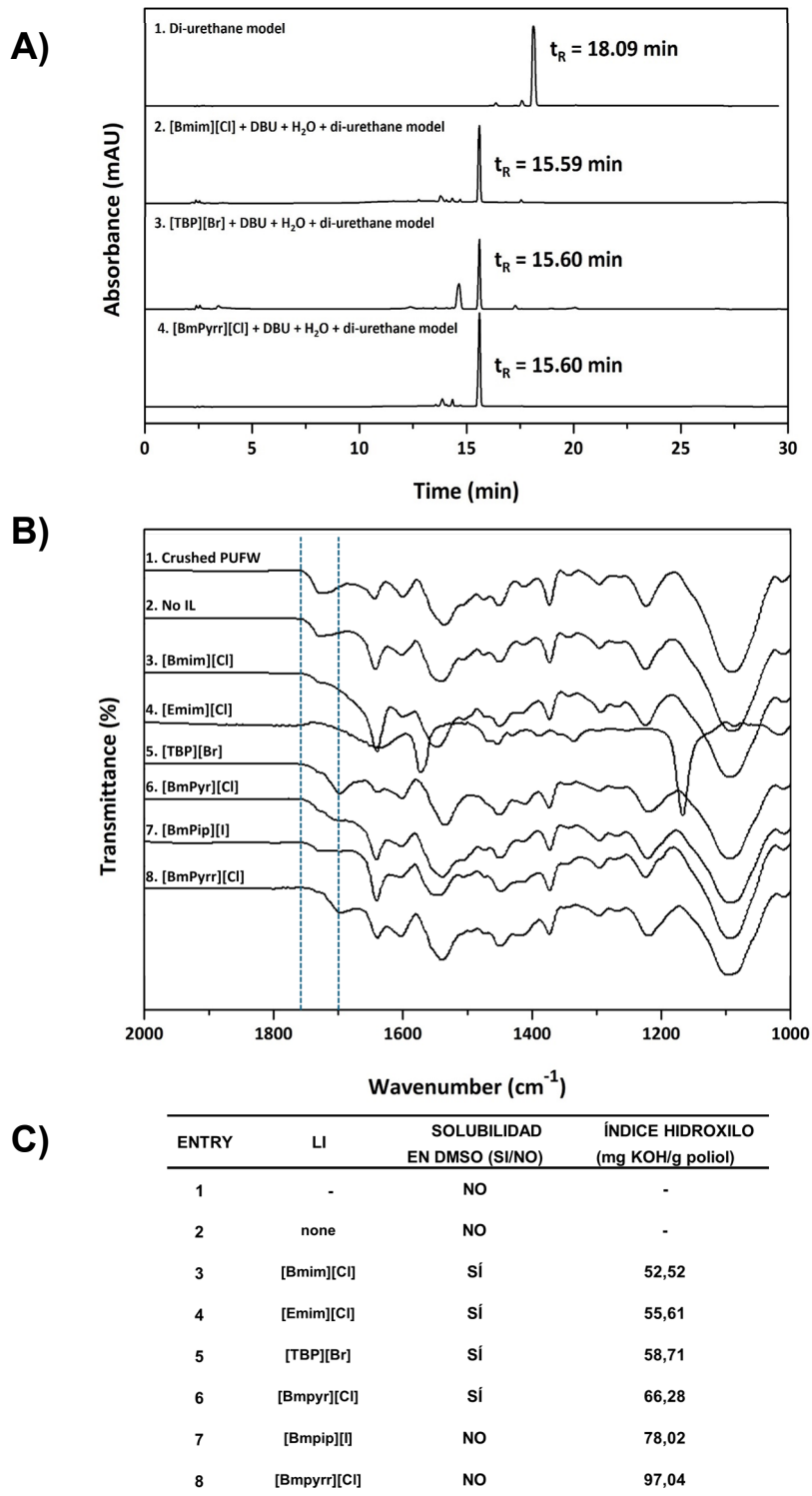


Figura 5. 9 Evaluación de diferentes LIs en la hidrólisis del modelo de di-uretano (A) y PUFW 1 (B y C), utilizando DBU como catalizador tras 4 horas a 95 °C. La banda característica del enlace uretano (1700–1740 cm⁻¹) se indica con una línea discontinua. Los tiempos de retención (en minutos) en HPLC fueron: modelo di-uretano, 18,09; anilina, 13,85; sal de carbamato de DBU protonado, 15,6; y sal de carbamato de TBD protonado, 14,33. Adaptado de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

El análisis por HPLC de los productos obtenidos a partir del compuesto modelo permitió identificar los picos correspondientes a los productos de degradación (Figura 5. 9A), confirmando nuevamente la ruptura del enlace carbamato.

De manera análoga, cuando se empleó PUFW 1 como sustrato, los resultados fueron consistentes en todos los sistemas evaluados. Los espectros FTIR mostraron la desaparición de la banda característica del grupo carbamato (Figura 5. 9B), mientras que las pruebas de solubilidad en DMSO y los valores del índice de hidroxilo obtenidos (Figura 5. 9C) fueron comparables a los observados en polioles comerciales. Estos datos confirmaron la eficiencia de la despolimerización empleando distintas condiciones de reacción.

En consecuencia, se deduce que, bajo las condiciones experimentales empleadas, no se observaron diferencias significativas entre los LIs evaluados en cuanto a su capacidad para facilitar la despolimerización catalítica del PUFW.

5. Escalabilidad y síntesis de nuevas espumas de poliuretano

Tras demostrar la eficacia del proceso de despolimerización, la siguiente etapa consistió en demostrar el potencial y posible aplicabilidad industrial de este proceso. Para ello, se estudiaron el escalado de la reacción de despolimerización de PUFW y la síntesis de nuevas PUF a partir de los polioles reciclados.

5.1. Evaluación del escalado de la reacción de despolimerización de poliuretano

El escalado del sistema se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, se trató una muestra de 20 g de espuma, correspondiente a una cantidad 20 veces mayor que la utilizada en los ensayos a escala inicial. En la segunda etapa, se incrementó la masa procesada a 200 g de espuma, es decir, 200 veces la cantidad previamente evaluada.

Para la ejecución de estos experimentos a mayor escala, se empleó como medio catalítico una mezcla de [Bmim][Cl]/DBU/agua en proporciones en peso de 62:13:25, respectivamente, en la solvólisis de espuma (véase sección 3. 7).

En primer lugar, se realizó un ensayo en un rotavapor utilizando 20 g de PUFW en una masa total de reacción de 150 g. Tras 4 horas a 98 °C, se logró la completa solubilización y despolimerización de la espuma (véase Figura 5. 10A).

Asimismo, se llevó a cabo un segundo ensayo a mayor escala en un reactor IKA LR 1000 Basic, con una capacidad de 1,25 L. En este caso, se introdujeron 200 g de PUFW, alcanzando una masa total de reacción de 1 kg (véase Figura 5. 10B). De nuevo, se obtuvo una homogeneización eficiente y una despolimerización completa del PUF tras 4 horas a 98 °C.

Es importante destacar que el proceso mostró una optimización significativa a gran escala, favorecida por una agitación más eficiente, lo que permitió una mejor homogeneización del medio de reacción con la PUF. Como resultado, la desestructuración inicial de la espuma ocurrió más rápidamente en comparación

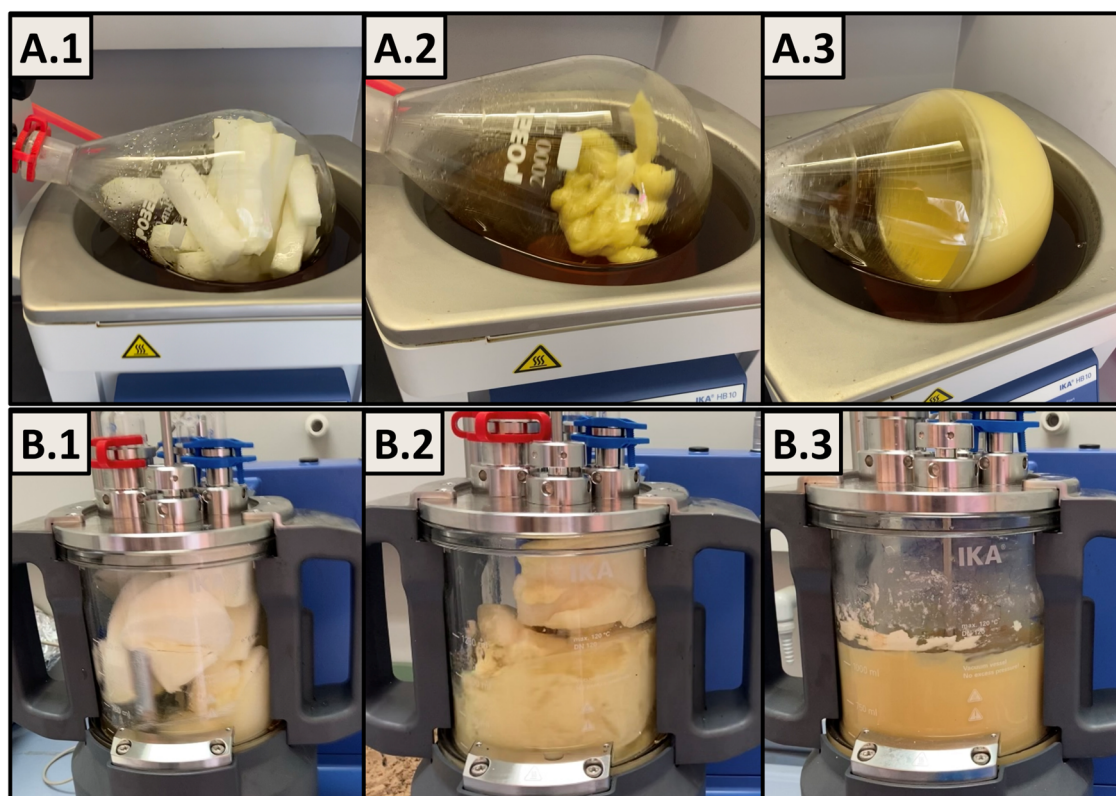


Figura 5. 10 Comparación del escalado del proceso de despolimerización de PUFW 4 en un medio catalítico basado en [Bmim][Cl]/DBU/agua (62:13:25, p/p/p), durante 4 horas a 95 °C. (A) Despolimerización a media escala utilizando 20 g de PUFW, con imágenes representativas al inicio de la reacción (A.1), tras 1 hora de reacción (A.2) y al finalizar después de 4 horas (A.3). (B) Despolimerización a gran escala con 200 g de PUFW, con imágenes tomadas al inicio del proceso (B.1), tras 1 hora de reacción (B.2) y al finalizar después de 4 horas (B.3). Adaptado de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

con ensayos previos, observándose este efecto apenas una hora después de iniciada la reacción (véase Figura 5. 10).

Siguiendo el protocolo de lavado y centrifugación establecido, tanto el LI como el DBU permanecieron en la fase acuosa, mientras que el polirol reciclado se precipitó y pudo ser separado eficientemente.

Para ilustrar los cambios en el material tras la despolimerización, en la Figura 5. 11 (parte superior) se muestra una comparación entre la PUFW inicial y el polirol reciclado obtenido como producto final. Se observan diferencias notables en aspecto, forma y textura entre ambas muestras. En particular, la obtención de polioles reciclados completamente blancos contrasta con los polioles oscuros obtenidos en procesos llevados a cabo bajo condiciones extremas de reacción, donde reacciones secundarias difícilmente controlables conducen a una degradación indeseada del material.^{48,49}

Además, los análisis espectroscópicos por FTIR confirmaron la desaparición de la banda característica del carbamato ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$), evidenciando la ruptura del enlace uretano y la recuperación directa del polirol reciclado (Figura 5. 11, parte inferior).

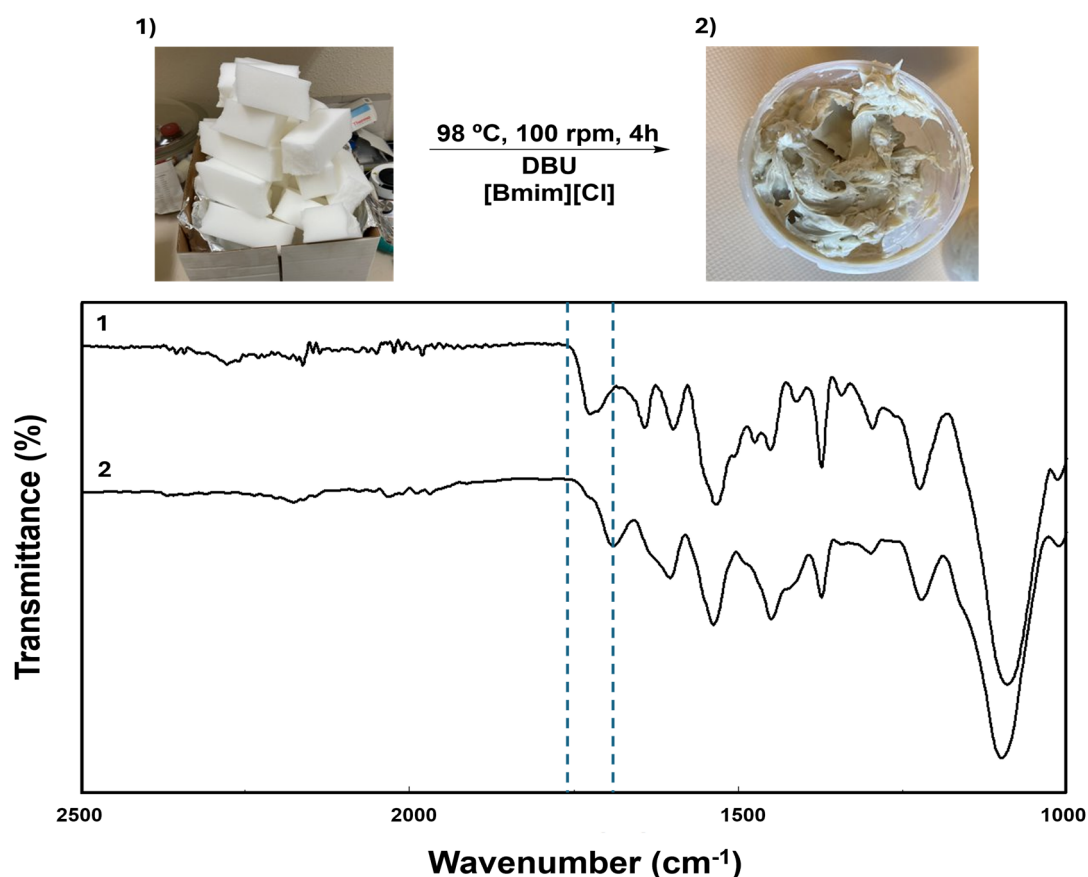


Figura 5. 11 Espectros FTIR de la PUFW 4 (1) y del polirol reciclado obtenido tras la reacción de despolimerización (2). Se incluyen imágenes representativas de ambos materiales para ilustrar los cambios en su apariencia tras el proceso. La banda característica del enlace uretano ($1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$) se indica con una línea discontinua.

Por otro lado, se comparó el índice de hidroxilo del polirol reciclado con el de un polirol virgen comercial, obteniéndose valores de 52,52 mg KOH/g y 45,4 mg KOH/g, respectivamente. Esta similitud resalta la calidad del polirol reciclado, sugiriendo su empleo directo como sustituto del polirol virgen en aplicaciones industriales.

A diferencia de otros procesos industriales, donde el polirol reciclado tiende a oscurecerse debido a la liberación de aminas aromáticas carcinogénicas (por ejemplo, 2,4- y 2,6-TDA), las condiciones suaves empleadas en este sistema reducen significativamente la probabilidad de generación de estas aminas.^{11,50–52} De este modo, cuando se analizó la fracción acuosa mediante HPLC, no se detectó la presencia de diaminas aromáticas tras 4 horas de reacción, lo que confirma la seguridad del proceso y la ausencia de productos indeseados.^{47,53} Asimismo, el análisis tanto del polirol reciclado aislado como las aguas de lavado empleadas en su aislamiento detectó únicamente trazas de aminas, lo que indica que estas se eliminan eficazmente durante el procedimiento.

Estos hallazgos demuestran la eficiencia del proceso de lavado en la reducción del contenido de aminas en el polirol reciclado, en contraste con investigaciones

previas que han señalado que los procesos de despolimerización bajo condiciones extremas de reacción suelen generar cantidades significativas de aminas aromáticas libres, lo que limita la aplicabilidad de los polioles reciclados en la fabricación de nuevos PUFs.^{50,52}

5.2. Producción de nuevas espumas de poliuretano a partir de polioles reciclados

Una vez demostrada la viabilidad del proceso de despolimerización, se procedió a la validación de la idoneidad del polirol reciclado y su posible incorporación en la cadena de producción. Estos estudios fueron llevados a cabo por la empresa externa Interplasp S.L., que ya cuenta con experiencia en la síntesis de PUFs con polioles reciclados.⁵⁴

Para evaluar la aplicabilidad del polirol reciclado, los experimentos de síntesis se realizaron mediante una reacción de condensación estándar con TDI a temperatura ambiente (22,2 °C, 944 mbar, 20% de humedad relativa, 2200 rpm). En la formulación se emplearon el estabilizante Tegostab BF2370, y los catalizadores Tegoamin B75 amine y Tin octoate Kosmos T9. Para más datos sobre la formulación y protocolo para la síntesis de PUF, consúltese la sección 3. 8.

Con el fin de determinar la calidad y utilidad de los polioles reciclados obtenidos, se llevaron a cabo ensayos comparativos en la síntesis de espumas flexibles, utilizando tres tipos de polioles:

1. Polirol virgen de poliéter flexible (Alcupol F-4811).
2. Polirol reciclado comercial (Repsol Reciclex®, REPSOL).
3. Polirol reciclado obtenido mediante el proceso descrito en este capítulo.

Inicialmente, se prepararon dos nuevas espumas flexibles incorporando un 5% de polirol reciclado. Además, se sintetizó una espuma con 100% de polirol virgen como referencia comparativa. Todas las espumas se expandieron correctamente, alcanzando el mismo volumen final, como se observa en la Figura 5. 12 (parte izquierda).

La principal diferencia visual entre las espumas sintetizadas radica en la coloración del material final. Mientras que la espuma obtenida con polirol reciclado comercial presentó un tono marrón (E2), característico de estos productos, las espumas sintetizadas con el polirol recuperado mediante el presente proceso mostraron un color blanco (E3), similar al obtenido con polirol virgen (E1). Esta característica podría favorecer su aplicación industrial, ya que no afectaría la estética del material final.

El análisis de las propiedades físicas de las espumas sintetizadas reveló que los valores de densidad, dureza y porosidad fueron más similares entre la espuma producida con polirol virgen (26,57 kg/m³, 2,94 kPa/s y 68%, respectivamente) y la espuma obtenida con el polirol reciclado obtenido según el proceso descrito en este capítulo (26,08 kg/m³, 2,88 kPa/s y 66%, respectivamente).

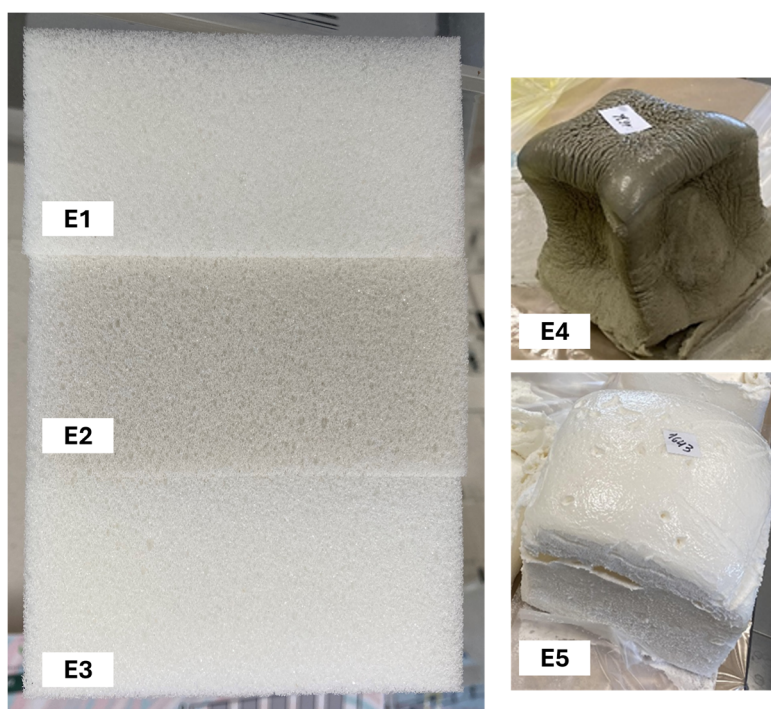


Figura 5. 12 (Parte izquierda) Comparación de nuevas PUFs sintetizadas utilizando TDI como monómero y diferentes combinaciones de polioles: (E1) poliol virgen, (E2) mezcla de poliol virgen con 5% de poliol reciclado Reciclex® de Repsol y (E3) mezcla de poliol virgen con 5% de poliol reciclado obtenido mediante la tecnología descrita en este capítulo. (Parte derecha) Comparación de PUFs sintetizadas con una mayor proporción de poliol reciclado: (E4) mezcla de poliol virgen con 30% de poliol reciclado Reciclex® de Repsol y (E5) mezcla de poliol virgen con 24% de poliol reciclado obtenido mediante la tecnología presentada en este estudio. Adaptado de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

En comparación, la espuma producida con poliol reciclado comercial presentó mayor dureza y menor porosidad ($26,45 \text{ kg/m}^3$, $3,2 \text{ kPa/s}$ y 65% , respectivamente), lo que sugiere diferencias en la estructura celular del material.

Diversos estudios han demostrado avances en la incorporación de mayores porcentajes de poliol reciclado en espumas flexibles, sin afectar significativamente las propiedades del producto final.^{48,51,55} Esto resulta de gran interés, ya que acerca estos desarrollos al objetivo final: la sustitución de monómeros de origen fósil por reciclados, contribuyendo a un modelo de economía circular.

En este contexto, se evaluó la posibilidad de aumentar la proporción de poliol reciclado en la formulación de las PUFs, manteniendo las condiciones estándar del proceso industrial. Como se puede observar en la Figura 5. 12 (parte derecha), se compararon los resultados en la síntesis de PUFs usando dos polioles distintos.

Por un lado, se utilizó un 30% del poliol reciclado comercial (Reciclex®, REPSOL) para producir una espuma, lo que resultó en un material oscuro y rígido, cuyas propiedades no cumplían con los estándares de calidad requeridos para una PUF comercializable (E4).

En contraste, la PUF sintetizada con el poliol reciclado obtenido mediante la presente tecnología, con una proporción del 24% en peso de poliol reciclado, generó una espuma blanca y suave, con propiedades de espumado adecuadas (E5). Sin embargo, para la síntesis de esta espuma fue necesario aumentar la cantidad de estabilizantes en la mezcla de síntesis.

Los resultados de este estudio demuestran que los polioles reciclados pueden incorporarse en porcentajes relevantes con éxito en PUFs, siempre que se ajuste cuidadosamente la formulación.

Por tanto, el enfoque descrito en este capítulo se centra en la recuperación del poliol en las PUFs, lo que requiere la adición de nuevos diisocianatos para la síntesis de nuevos PUs. En la industria de las espumas de PU, los polioles representan entre el 60% y el 70% de la masa total de las espumas, por lo que su recuperación y reutilización es un paso crucial con un gran potencial para mejorar la reciclabilidad de estos materiales.

No obstante, aún es necesario abordar la toxicidad de los diisocianatos. En este sentido, existen avances en estrategias de recuperación de isocianatos,¹⁶ así como en la síntesis de PUs libres de isocianato (*NIPUs*, del inglés *Non-Isocyanate Polyurethanes*)^{56,57} y en el desarrollo de PUs de origen biológico.⁵⁸

Incluso si los esfuerzos actuales para eliminar progresivamente los isocianatos y desarrollar materiales de PU a partir de fuentes renovables tienen éxito, sigue existiendo un legado significativo de productos de PU en uso que debe ser gestionado de manera sostenible.

En este contexto, la recuperación de polioles como monómeros viables dentro del marco actual podría impulsar avances en las tecnologías de reciclaje de PU, reduciendo la dependencia de insumos derivados del petróleo y promoviendo prácticas más sostenibles y circulares. A partir de estos hallazgos, el siguiente desafío consistirá en incrementar aún más el contenido de poliol reciclado en la producción de PUFs, con el objetivo final de sustituir completamente las materias primas derivadas del petróleo en determinadas aplicaciones.

6. Reutilización del medio de despolimerización en ciclos consecutivos

La evaluación de la estabilidad operativa del medio de reacción es un aspecto fundamental para garantizar la viabilidad del proceso de despolimerización a largo plazo. En particular, resulta crucial analizar la reproducibilidad del sistema mediante su reutilización en múltiples ciclos consecutivos.

Investigaciones previas han demostrado que ciertas bases nitrogenadas, como DBU y TBD, son susceptibles a la hidrólisis. Esta inestabilidad se intensifica conforme aumenta el contenido de agua en el medio, lo cual compromete tanto la eficiencia catalítica como la posibilidad de reutilización. Dado que la estabilidad del catalizador es un factor clave en procesos cíclicos, se plantea que la glicólisis, en comparación con la hidrólisis, podría ofrecer una mayor estabilidad para

catalizadores básicos.^{45,59} Cabe destacar que, debido al carácter higroscópico de los LIs, siempre estarán presentes trazas de agua en el medio de reacción, lo que genera una reacción de hidrólisis paralela, aunque en menor proporción.²⁷

Con base en estas consideraciones, se propuso un sistema de despolimerización basado en [Bmim][Cl]/TBD/EG (67/13/20, p/p/p), el cual fue reutilizado con éxito durante cinco ciclos consecutivos de despolimerización de PUFW 4 (0,5 g) mediante glicólisis a 95 °C, 4 horas y presión atmosférica, sin pérdida significativa de actividad catalítica (Figura 5. 13).

Tras cada ciclo de reacción, se ejecutó el protocolo de separación descrito en la sección 3. 6, que consiste en la adición de agua al medio de reacción para inducir la precipitación del poliol reciclado como un sólido blanco (Figura 5. 13A), mientras que el medio de despolimerización permanece en disolución. Posteriormente, la fase acuosa fue evaporada hasta sequedad, obteniéndose un líquido viscoso de color naranja que pudo reutilizarse directamente como sistema catalítico en los ciclos subsiguientes. El análisis mediante espectroscopía RMN ¹H

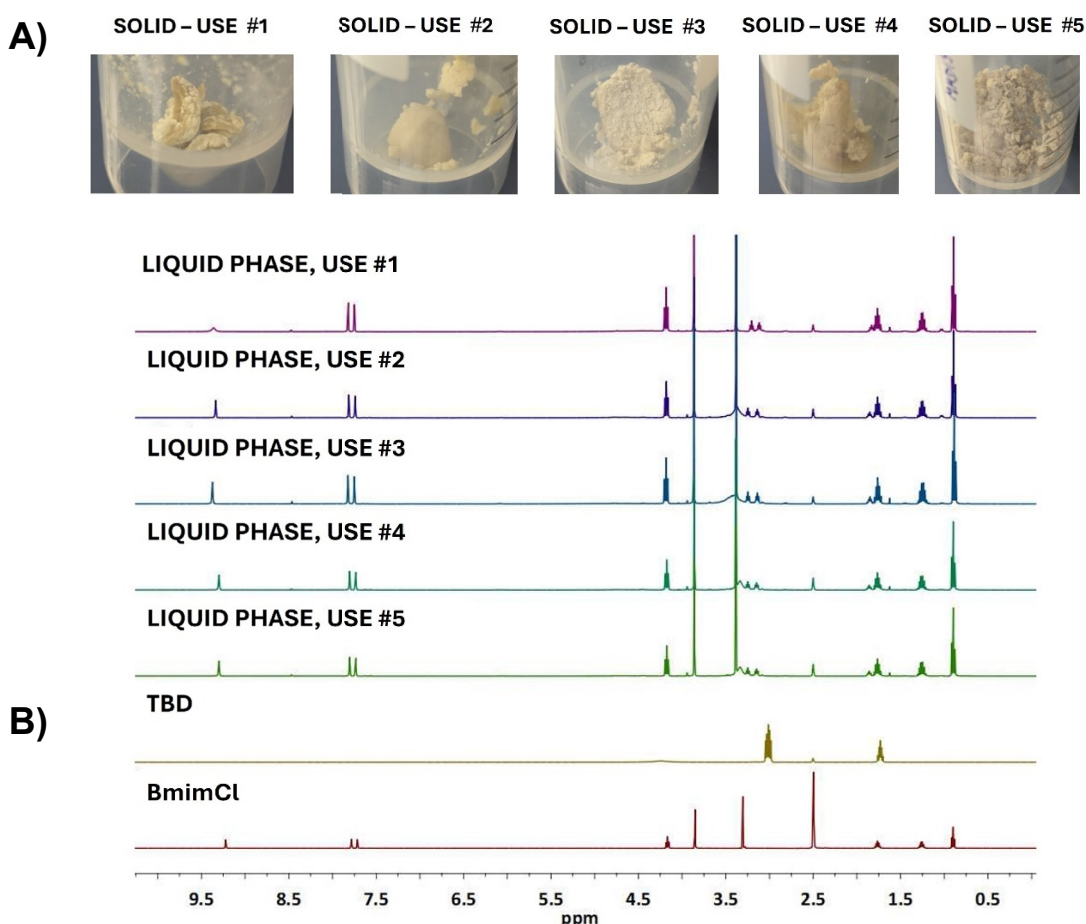


Figura 5. 13 (A) Comparación visual de los polioles reciclados obtenidos tras la reutilización del sistema de despolimerización en ciclos consecutivos. (B) Comparación de los espectros de RMN ¹H (en DMSO-d₆) del medio de despolimerización recuperado tras cada ciclo de reutilización, evidenciando la estabilidad del sistema catalítico. Reproducido de la ref. 32 (Copyright 2024 John Wiley & Sons).

confirmó la presencia de los componentes catalíticos en la mezcla después de cada reutilización (Figura 5. 13B).

Si bien el sistema mostró una notable estabilidad hasta el quinto ciclo, fue necesario incrementar el tiempo de reacción una hora (tiempo de reacción total de 5 horas) en el último ciclo para lograr la despolimerización completa. Este comportamiento sugiere la necesidad de optimizar el sistema catalítico para mantener su rendimiento en usos prolongados.

En cada ciclo, el producto sólido recuperado fue soluble en DMSO, lo que indica que el material fue efectivamente despolimerizado hasta oligómeros. Como se ha explicado anteriormente, la glicólisis de PUs genera una ruptura de cadena con incorporación del glicol al grupo funcional uretano, dando lugar a un uretano sustituido y un poliol. Estos productos más simples pueden ser empleados como precursores en la síntesis de nuevos PUs.²⁰

Durante los ensayos no se observaron signos de descomposición atribuibles a la hidrólisis del catalizador básico. Una explicación plausible para esta estabilidad es que el medio predominante está constituido por un LI y EG, favoreciendo una glicólisis en lugar de una hidrólisis. La presencia de EG en exceso reduce el impacto del agua residual, preservando la actividad del sistema catalítico a lo largo de los ciclos.

Cabe resaltar la versatilidad de este sistema catalítico, ya que su capacidad para llevar a cabo tanto reacciones de glicólisis como de hidrólisis de PUFWs bajo condiciones suaves similares apenas ha sido documentado en la literatura.¹² La mayoría de los sistemas previamente descritos requieren catalizadores o condiciones específicas para cada tipo de proceso de despolimerización. En este contexto, el enfoque propuesto representa una estrategia innovadora y altamente eficiente para el reciclaje sostenible de PUFWs.

No obstante, a pesar de la estabilidad observada, la posible acumulación de impurezas y la leve disminución en la eficiencia tras cinco ciclos sugieren que investigaciones futuras deberían explorar métodos de purificación del medio catalítico. Esto permitiría extender su reutilización sin comprometer la calidad del poliol recuperado.

En conjunto, estos resultados demuestran la eficacia y estabilidad del sistema, confirmando que los componentes catalíticos pueden ser recuperados eficientemente y mantener su rendimiento tras múltiples ciclos de uso.

7. Conclusiones y perspectivas futuras

En este capítulo se presenta una estrategia innovadora y sostenible para la despolimerización química de PUFWs, basada en el uso de LIs miscibles con agua y catalizadores superbásicos. Dicha tecnología permite una despolimerización eficiente a temperaturas inferiores a 100 °C y presión atmosférica, obteniendo polioles reciclados de alta pureza, fácilmente separables del medio de reacción, y reutilizables en la síntesis de nuevas PUFs.

Los resultados obtenidos demuestran que la reacción se lleva a cabo en las condiciones establecidas independientemente del LI empleado, ya sea basado en imidazolio, amonio o fosfonio. Aunque es necesario realizar estudios cinéticos detallados para descartar posibles influencias de los LIs, es evidente que su presencia es fundamental para el proceso de despolimerización.

En cuanto al papel de las bases catalíticas, los resultados indican que son necesarias bases con un pKa igual o superior a 13, ya que aquellas con un pKa menor no facilitan la reacción. De manera similar, el agente de escisión puede ser un nucleófilo de distinta naturaleza (agua o alcohol), lo que confiere gran versatilidad al sistema.

Desde el punto de vista de escalabilidad, el proceso pudo escalarse hasta alcanzar una capacidad de despolimerización de 1 kg de PUFW por lote, con una notable reutilización del medio de reacción sin pérdida de eficiencia significativa tras cinco ciclos consecutivos de despolimerización. Estos resultados confirman el gran potencial y la robustez de esta tecnología para aplicaciones industriales, alineándose con los principios de la economía circular y la química sostenible.

Desde una perspectiva industrial, las principales ventajas de esta metodología incluyen:

1. Capacidad de despolimerizar PU en condiciones suaves de reacción, operando a temperaturas moderadas (95-98 °C) y presión atmosférica (1 atm), en contraste con los métodos convencionales que requieren temperaturas de 180–250 °C y presiones de hasta 50 bar.
2. Un protocolo sencillo de separación optimizado, en el que el polioli reciclado precipita con la adición de agua, evitando etapas adicionales de purificación.
3. La obtención de polioles reciclados blancos, a diferencia de los polioles oscuros generados en otros procesos de despolimerización química, potencia la viabilidad comercial del material recuperado.
4. Versatilidad en la estrategia de despolimerización, ya que el proceso puede consistir en hidrólisis o glicólisis, dependiendo del agente nucleofílico empleado (agua o glicoles, respectivamente).
5. Reutilización del medio de despolimerización sin pérdida de eficiencia, lo que refuerza su sostenibilidad y viabilidad a gran escala.

A pesar de los avances logrados, aún existen varios desafíos clave que deben abordarse para consolidar esta tecnología como una solución industrial robusta y escalable. Entre ellos se incluyen la optimización del sistema de reacción en ciclos de reutilización prolongados, la exploración de nuevas formulaciones para la síntesis de PUF que incorporen mayores porcentajes de polioli reciclado, la ampliación de la aplicabilidad del proceso a otros residuos de PU y la evaluación tecnológica y económica para su escalado industrial. Adicionalmente, el enfoque actual se centra en la recuperación de polioles, dejando la recuperación de isocianatos como un desafío pendiente para futuros estudios.

Actualmente, la tecnología descrita en este capítulo se encuentra en un nivel de madurez tecnológica (TRL) de 3–4, lo que indica que se encuentra en un nivel de prueba de concepto con validaciones experimentales preliminares. Como siguiente paso, se pretende escalar el proceso a niveles superiores ($TRL \geq 5$), lo que permitirá su transferencia al sector industrial.

La optimización de este proceso y la superación de los desafíos mencionados permitirán consolidar esta tecnología como una herramienta clave en la transición hacia un modelo de producción más sostenible y circular, reduciendo la dependencia de materias primas vírgenes y minimizando el impacto ambiental de los residuos de PU.

8. Bibliografía

- 1 Take Action for the Sustainable Development Goals, <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>, (accessed 21 February 2025).
- 2 R. Sanchez-Morales, P. Saenz-Lopez and M. A. de las Heras-Perez, Green Chemistry and Its Impact on the Transition towards Sustainable Chemistry: A Systematic Review, *Sustainability*, 2024, **16**, 6526.
- 3 From Pollution to Solution, <https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>, (accessed 24 February 2025).
- 4 EUROPUR, The End-of-Life of Flexible Polyurethane Foam From Mattresses and Furniture, <https://europur.org/the-end-of-life-of-flexible-polyurethane-foam-from-mattresses-and-furniture/>, (accessed 11 February 2025).
- 5 Industry Data, <https://europur.org/flexible-pu-foam/elementor-4539/>, (accessed 24 February 2025).
- 6 ¿Como se recicla la espuma de poliuretano?, <https://www.derichebourgespana.com/reciclaje-espuma-de-poliuretano/>, (accessed 24 February 2025).
- 7 Market volume of polyurethane worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030, <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>, (accessed 11 February 2025).
- 8 Chemical recycling of polyurethane foam, <https://www.repsol.com/en/sustainability/sustainability-pillars/environment/circular-economy/our-projects/chemical-recycling-of-polyurethane-foam/index.cshtml>, (accessed 21 February 2025).
- 9 Repsol Reciclex®: A circular material, <https://www.repsol.com/en/sustainability/sustainability-pillars/environment/circular-economy/our-projects/reciclex/index.cshtml>, (accessed 21 February 2025).
- 10 Continuamos impulsando el reciclaje de poliuretano con RAMPF Eco Solutions, <https://www.repsol.com/es/productos-y-servicios/materiales/materiales-news/continuamos-impulsando-reciclaje-poliuretano-rampf-eco-solutions/index.cshtml>, (accessed 24 February 2025).
- 11 P. Lozano and E. Garcia-Verdugo, From green to circular chemistry paved by biocatalysis, *Green Chem.*, 2023, **25**, 7041–7057.
- 12 G. Rossignolo, G. Malucelli and A. Lorenzetti, Recycling of polyurethanes: where we are and where we are going, *Green Chem.*, 2024, **26**, 1132–1152.
- 13 Y. Branson, S. Soltl, C. Buchmann, R. Wei, L. Schaffert, C. P. S. Badenhorst, L. Reisky, G. Jager and U. T. Bornscheuer, Urethanases for the Enzymatic Hydrolysis of Low Molecular Weight

- Carbamates and the Recycling of Polyurethanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202216220.
- 14 R. A. Clark and M. P. Shaver, Depolymerization within a Circular Plastics System, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 2617–2650.
 - 15 A. Kemoni and M. Piotrowska, Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects, *Polymers*, 2020, **12**, 1752.
 - 16 R. M. O’Dea, M. Nandi, G. Kroll, J. R. Arnold, L. T. J. Korley and T. H. Epps, Toward Circular Recycling of Polyurethanes: Depolymerization and Recovery of Isocyanates, *JACS Au*, 2024, **4**, 1471–1479.
 - 17 N. Gama, B. Godinho, P. Madureira, G. Marques, A. Barros-Timmons and A. Ferreira, Polyurethane Recycling Through Acidolysis: Current Status and Prospects for the Future, *J. Polym. Environ.*, 2024, **32**, 4777–4793.
 - 18 S. K. Kristensen, A. Ahrens, B. S. Donslund and T. Skrydstrup, Perspective on the Development of Monomer Recovery Technologies from Plastics Designed to Last, *ACS Org. Inorg. Au*, 2024, **4**, 373–386.
 - 19 R. Heiran, A. Ghaderian, A. Reghunadhan, F. Sedaghati, S. Thomas and A. H. Haghighi, Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams, *J. Polym. Res.*, 2021, **28**, 22.
 - 20 D. Simon, A. M. Borreguero, A. de Lucas and J. F. Rodriguez, Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manag.*, 2018, **76**, 147–171.
 - 21 J. L. Gerlock. Hydrolysis of polyurethanes, EP0011662B1, EP19780300693, 1983.
 - 22 L. S. Yang and D. A. Macarevich. Hydrolysis of polyurethanes, US5208379A, US07882776, 1993.
 - 23 P. Bolze, F. Prissok, M. Schutte, M. Templin, H. Tesch, W. Mormann, P. Frank and M. Bock. Hydrolyse von isocyanataddukten mit 1-alkylimidazol, WO2010130652A2, PCTEP2010056256, 2010.
 - 24 J. Hedrick, P. Kilickiran, G. Nyce and R. Waymouth. Catalytic depolymerization of polymers containing electrophilic linkages using nucleophilic reagents, US20040127720A1, US10330853, 2004.
 - 25 M. Malaga Mellado, J. F. Rodriguez Romero, C. Molero Cerezo and A. De Lucas Martinez. Process for the recovery of polyols from polyurethane foam waste using a novel catalyst, EP1693409A1, EP20050380026, 2006.
 - 26 J. Hildebrand, A. Terheiden, N. Hinrichs-Tontrup and W. Pfefferle. Depolymerization of polyurethanes under mild conditions, WO2022042909A1, PCTEP2021068323, 2022.
 - 27 P. Zahedifar, L. Pazdur, C. M. L. Vande Velde and P. Billen, Multistage Chemical Recycling of Polyurethanes and Dicarbamates: A Glycolysis-Hydrolysis Demonstration, *Sustainability*, 2021, **13**, 3583.
 - 28 J. Braslaw and J. L. Gerlock, Polyurethane waste recycling. 2. Polyol recovery and purification, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1984, **23**, 552–557.
 - 29 Z. Y. Liu and Y. W. Ma, Chemical Recycling of Step-Growth Polymers Guided by Le Chatelier’s Principle, *ACS Eng. Au*, 2024, **4**, 432–449.
 - 30 T. Vanbergen, I. Verlent, J. De Geeter, B. Haelterman, L. Claes and D. De Vos, Recycling of Flexible Polyurethane Foam by Split-Phase Alcoholysis: Identification of Additives and Alcoholyzing Agents to Reach Higher Efficiencies, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 3835–3843.
 - 31 C. Jehanno, M. M. Perez-Madrigal, J. Demarteau, H. Sardon and A. P. Dove, Organocatalysis for depolymerisation, *Polym. Chem.*, 2018, **10**, 172–186.
 - 32 R. Villa, R. Salas, M. Macia, F. Velasco, B. Altava, E. Garcia-Verdugo and P. Lozano, How to Easily Depolymerize Polyurethane Foam Wastes by Superbase Catalysts in Ionic Liquids Below 100 °C, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202418034.

- 33 P. Lozano, R. Villa, R. Salas, E. Garcia-Verdugo, M. Macia, Procedimiento De Despolimerización De Poliuretano, WO/2024/013423, PCT/ES2023/070452, 2024.
- 34 H. Koizumi, K. Takeuchi, K. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sato, M. Uchida, S. Matsumoto, S. Hamura and J.-C. Choi, One-Pot Synthesis of N-Substituted Carbamic Acid Esters from Low Concentrations of CO₂, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**, 5507–5516.
- 35 D4274 – 16. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM International.
- 36 P. Migowski, P. Lozano and J. Dupont, Imidazolium based ionic liquid-phase green catalytic reactions, *Green Chem.*, 2023, **25**, 1237–1260.
- 37 J. Dupont, B. C. Leal, P. Lozano, A. L. Monteiro, P. Migowski and J. D. Scholten, Ionic Liquids in Metal, Photo-, Electro-, and (Bio) Catalysis, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 5227–5420.
- 38 Y. F. Yuan, J. M. Zhang, B. Q. Zhang, J. J. Liu, Y. Zhou, M. X. Du, L. X. Han, K. J. Xu, X. Qiao and C. Y. Liu, Polymer solubility in ionic liquids: dominated by hydrogen bonding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 21893–21900.
- 39 L. Crowhurst, N. L. Lancaster, J. M. P. Arlandis and T. Welton, Manipulating Solute Nucleophilicity with Room Temperature Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11549–11555.
- 40 H. M. Yau, S. T. Keaveney, B. J. Butler, E. E. L. Tanner, M. S. Guerry, S. R. D. George, M. H. Dunn, A. K. Croft and J. B. Harper, Towards solvent-controlled reactivity in ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1979–1990.
- 41 T. Christoff-Tempesta and T. H. Epps, Ionic-Liquid-Mediated Deconstruction of Polymers for Advanced Recycling and Upcycling, *ACS Macro Lett.*, 2023, **12**, 1058–1070.
- 42 C. Mao, Z. Wang, P. J. Ji and J. P. Cheng, Is Amine a Stronger Base in Ionic Liquid Than in Common Molecular Solvent? An Accurate Basicity Scale of Amines, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 8384–8389.
- 43 D. Millan, M. Rojas, J. G. Santos, J. Morales, M. Isaacs, C. Diaz and P. Pavez, Toward a pK_a Scale of N-base Amines in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 4412–4418.
- 44 T. R. Puleo, S. J. Sujansky, S. E. Wright and J. S. Bandar, Organic Superbases in Recent Synthetic Methodology Research, *Chem. - Eur. J.*, 2021, **27**, 4216–4229.
- 45 A. M. Hyde, R. Calabria, R. Arvary, X. Wang and A. Klapars, Investigating the Underappreciated Hydrolytic Instability of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene and Related Unsaturated Nitrogenous Bases, *Org. Process Res. Dev.*, 2019, **23**, 1860–1871.
- 46 S. Motokucho, A. Yamaguchi, Y. Nakayama, H. Morikawa and H. Nakatani, Hydrolysis of aromatic polyurethane in water under high pressure of CO₂, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 2004–2010.
- 47 J. M. Lee, S. H. Kim, H. Y. Jeong, N. R. Ahn, H. G. Roh, J. W. Cho, B. C. Chun, S. T. Oh and J. S. Park, Preparation and characterization of polyurethane foam using a PLA/PEG polyol mixture, *Fibers Polym.*, 2014, **15**, 1349–1356.
- 48 D. Simon, A. M. Borreguero, A. de Lucas and J. F. Rodriguez, Glycolysis of viscoelastic flexible polyurethane foam wastes, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **116**, 23–35.
- 49 Closing the loop for polyurethane mattresses, <https://www.covestro.com/press/closing-the-loop-for-polyurethane-mattresses-trade/>, (accessed 25 February 2025).
- 50 R. Donadini, C. Boaretti, L. Scopel, A. Lorenzetti and M. Modesti, Deamination of Polyols from the Glycolysis of Polyurethane, *Chem: Eur J.*, 2024, **30**, e202301919.
- 51 G. Kiss, G. Rusu, G. Bandur, I. Hulka, D. Romecki and F. Peter, Advances in Low-Density Flexible Polyurethane Foams by Optimized Incorporation of High Amount of Recycled Polyol, *Polymers*, 2021, **13**, 1736.
- 52 M. Soltysinski, K. Piszczek, D. Romecki, S. Narozniak, J. Tomaszewska and K. Skorczewska, Conversion of polyurethane technological foam waste and post-consumer polyurethane mattresses into polyols – industrial applications, *Polimery*, 2018, **63**, 234–238.

- 53 A. Loredó-Trevino, G. Gutierrez-Sánchez, R. Rodríguez-Herrera and C. N. Aguilar, Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review, *J. Polym. Environ.*, 2012, **20**, 258–265.
- 54 Interplasp produce por primera vez espuma de poliuretano flexible en vpf con polioles reciclados, <https://interplasp.com/interplasp-produce-por-primera-vez-espuma-de-poliuretano-flexible-en-vpf-con-polioles-reciclados/>, (accessed 25 February 2025).
- 55 G. Kiss, G. Rusu, F. Peter, I. Tanase and G. Bandur, Recovery of Flexible Polyurethane Foam Waste for Efficient Reuse in Industrial Formulations, *Polymers*, 2020, **12**, 1533.
- 56 P. Parcheta-Szwindowska, K. Rohde and J. Datta, Bio-derived polyurethanes obtained by non-isocyanate route using polyol-based bis(cyclic carbonate)s—studies on thermal decomposition behavior, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2022, **147**, 13329–13339.
- 57 J. H. Clark, T. J. Farmer, I. D. V. Ingram, Y. Lie and M. North, Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **2018**, 4265–4271.
- 58 Y. Desai, S. Jariwala and R. K. Gupta, in *Polyurethanes: Preparation, Properties, and Applications Volume 2: Advanced Applications*, American Chemical Society, 2023, vol. 1453, pp. 1–14.
- 59 J. Muzart, DBU: A Reaction Product Component, *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 11608–11620.

Capítulo 6:

Conclusiones / Conclusions



1. Conclusiones

El presente trabajo de Tesis Doctoral ha abordado el desafío de la despolimerización de residuos de espuma de poliuretano (PUFWs), a través del desarrollo de tecnologías basadas en los principios de la química verde. Para ello, se propuso un enfoque innovador que combina la tecnología de los líquidos iónicos (LIs) con catalizadores químicos y enzimáticos, con el fin de obtener y recuperar los monómeros y oligómeros que conforman al PUF, para poder ser reintroducidos en la producción de nuevos PUs. Esta estrategia no solo responde a la necesidad de reducir la dependencia de materias primas vírgenes obtenidas a partir de combustibles fósiles, sino que se alinea con los objetivos de sostenibilidad de la economía circular, contribuyendo a minimizar el impacto ambiental del sector de polímeros.

Los resultados obtenidos han permitido establecer un proceso eficiente, escalable y económicamente viable, caracterizado por su versatilidad y bajo impacto ambiental. La optimización de las condiciones de reacción, junto con la posibilidad de modular la composición de los LIs, ha demostrado ser clave para mejorar la eficiencia global del sistema y su aplicabilidad industrial. En conjunto, esta Tesis sienta las bases para el desarrollo de nuevas tecnologías de reciclaje químico y enzimático de polímeros, con potencial de integración en procesos industriales reales.

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas en esta Tesis Doctoral:

1. **Impacto ambiental y contexto global.** La revisión crítica de la problemática ambiental actual permitió identificar cómo la acumulación de residuos plásticos constituye uno de los desafíos más urgentes, donde la catálisis y los procesos sostenibles pueden aportar soluciones definitivas. En este marco, esta Tesis se alinea con las tendencias actuales hacia una química más sostenible y circular, en concordancia con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU.
2. **Papel de los LIs en la industria de polímeros.** Los LIs se consolidan como herramientas clave en la ciencia de polímeros, gracias a sus propiedades únicas (p. ej., presión de vapor despreciable, alta estabilidad térmica, viscosidad modulable y capacidad disolvente). Esto permite a los LIs actuar como medios de reacción sostenibles, al estabilizar (bio)catalizadores y facilitar la ruptura de enlaces en polímeros, así como componentes funcionales integrables en materiales.
3. **Procesos (bio)catalíticos.** El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral ha permitido describir, identificar y evaluar enfoques basados en catalizadores metálicos (iones y óxidos) y biocatalizadores (enzimas y microorganismos), principalmente para la degradación de PET y PU. Este conocimiento ha proporcionado el marco conceptual para el diseño experimental de esta Tesis.

4. **Evaluación comparativa mediante análisis FODA.** Los estudios realizados mediante análisis FODA de los enfoques quimio- y biocatalíticos de despolimerización de materiales plásticos han mostrado la robustez y eficiencia de la catálisis química, frente a la especificidad y sostenibilidad de la biocatálisis, estableciendo criterios para la selección y combinación de metodologías a desarrollar en cada caso.
5. **Biocatálisis en medios basados en LIs.** Se ha podido demostrar que los LIs hidrofóbicos mejoran la solubilidad de sustratos y favorecen la actividad enzimática en procesos de hidrólisis de PUs. Este hallazgo abre nuevas oportunidades para el desarrollo de procesos de reciclaje de materiales plásticos por vía enzimática que puedan ser viables a nivel industrial.
6. **Identificación de enzimas activas.** La combinación de las enzimas ureasa y lipasa permite una degradación eficiente de compuestos modelo de PU en condiciones con bajo contenido de agua (hasta 5% v/v). En contraste, la adición de proteasas no mostró efectos positivos significativos, lo que sugiere la necesidad de reconsiderar su inclusión en futuras formulaciones enzimáticas para la despolimerización del PUF.
7. **Estrategia de despolimerización química eficiente.** Mediante la integración de LIs miscibles con agua y catalizadores superbásicos orgánicos, se ha logrado una despolimerización química eficaz de PUFWs bajo condiciones suaves de reacción ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, presión atmosférica). Este medio demostró ser altamente versátil, y adecuado para la despolimerización del PUF tanto mediante hidrólisis y/o glicólisis, y aplicable a diversos tipos de residuos de PU.
8. **Recuperación de productos y del medio de despolimerización.** Se desarrolló un protocolo optimizado de separación de los polioles resultantes de la reacción, que permite su fácil recuperación para su aplicación posterior; así como de los constituyentes activos del medio de reacción, a saber, el líquido iónico y el catalizador básico, reutilizables en posteriores ciclos operativos. Este enfoque integral de recuperación constituye una estrategia de reciclaje completamente circular y sostenible.
9. **Escalabilidad del sistema y síntesis de nuevos PUs.** El proceso fue validado hasta una escala de 200 g de PUFW por lote (1 kg de medio de despolimerización) sin comprometer su eficiencia. Además, se ha podido comprobar que los polioles reciclados pueden ser reutilizados en la síntesis de nuevas espumas, mediante mezclado con polioles vírgenes, hasta en un contenido final del 24% en peso en la formulación final.
10. **Sostenibilidad del proceso mediante reutilización del medio de despolimerización.** El medio de reacción demostró mantener su eficacia durante al menos cinco ciclos consecutivos, lo que representa un avance significativo en términos de eficiencia económica y sostenibilidad ambiental del proceso global.

2. Conclusions

This Doctoral Thesis addressed the challenge of polyurethane foam wastes (PUFWs) depolymerization through the development of technologies aligned with the principles of green chemistry. To this end, an innovative approach was proposed, combining ionic liquid (IL) technology with chemical and enzymatic catalysts, with the aim of recovering the monomers and oligomers that make up the PUF, enabling their reintegration into the production of new PUs. This strategy not only responds to the need to reduce dependence on virgin raw materials derived from fossil fuels but also aligns with the sustainability goals of the circular economy, contributing to the reduction of the environmental impact of the polymer industry.

The results obtained enabled the establishment of an efficient, scalable, and economically feasible process, characterized by its versatility and low environmental footprint. The optimization of reaction conditions, along with the tunability of IL composition, proved essential in enhancing the overall efficiency of the system and industrial relevance. Collectively, this work lays the groundwork for the development of novel chemical and enzymatic recycling technologies for polymers, with great potential for integration into real-world industrial processes.

The main conclusions drawn from this Doctoral Thesis are presented below:

1. **Environmental impact and global context.** The critical review of current environmental challenges identified plastic waste accumulation as one of the most pressing global issues, where catalysis and sustainable processes may offer long-term solutions. Within this framework, this dissertation aligns with current trends towards more sustainable and circular chemical chemistry, in alignment with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs).
2. **Role of ILs in polymer industry.** ILs have emerged as essential tools in polymer science, owing to their unique properties (*e.g.*, negligible vapor pressure, high thermal stability, tuneable viscosity, and exceptional solvent capacity). These characteristics allow ILs to work as green reaction media by stabilising (bio)catalysts and facilitating bond cleavage in polymers, as well as functional components in materials.
3. **Review of catalytic strategies.** The work carried out in this Doctoral Thesis has enabled the description, identification and evaluation of approaches based on metallic catalysts (ions and oxides) and biocatalysts (enzymes and microorganisms), particularly for PET and PU degradation. This knowledge has provided the conceptual framework for the experimental design of the present research.
4. **Comparative assessment via SWOT analysis.** The studies carried out by SWOT analysis of chemo- and biocatalytic approaches to plastic depolymerization have highlighted the robustness and efficiency of chemical catalysis versus the specificity and sustainability of biocatalysis.

This analysis has provided criteria for the selection and integration of methodologies to be developed in each case.

5. **Biocatalysis in IL-based media.** It was demonstrated that hydrophobic ILs enhance substrate solubility and improve enzymatic activity in the hydrolysis of PUs. This finding opens new avenues for the development of enzymatic plastic recycling processes with potential for industrial feasibility.
6. **Identification of active enzymes.** The combination of urease and lipase enzymes enabled efficient degradation of PU model compounds under low-water conditions (up to 5% v/v). In contrast, the addition of proteases did not result in significant improvements, suggesting a need to reassess their role in future enzymatic formulations for PUF depolymerisation.
7. **Efficient chemical depolymerization strategy.** By integrating water-miscible ILs with organic superbasic catalysts, effective chemical depolymerisation of PUFWs was achieved under mild reaction conditions ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, atmospheric pressure). The reaction medium proved to be highly versatile and suitable for PUF depolymerisation through both hydrolysis and/or glycolysis, and applicable to various types of PU waste.
8. **Recovery of products and depolymerization media.** An optimized separation protocol was developed for the recovery of the polyols obtained from the reaction, allowing their reuse in subsequent applications. In addition, the active components of the reaction medium, namely the ionic liquid and the basic catalyst, were successfully recovered and reused in subsequent operational cycles. This comprehensive recovery approach represents a fully circular and sustainable recycling strategy.
9. **System scalability and synthesis of new PUs.** The process was validated at a scale of 200 g of PUFW per batch (1 kg of depolymerization medium) without compromising efficiency. Furthermore, it was confirmed that the recycled polyols could be reused in the synthesis of new foams, by blending them with virgin polyols, reaching a final content of up to 24 wt% in the formulation.
10. **Process sustainability through reuse of the depolymerization medium.** The reaction medium maintained its effectiveness over at least five consecutive cycles, denoting a significant step forward in terms of both economic efficiency and environmental sustainability of the overall process.

Anexos

Anexo I.A. Inside front cover

Ionic liquids in polymer technology

Rebeca Salas, Rocio Villa, Francisco Velasco, Francisco G. Cirujano, Susana Nieto, Nuria Martin, Eduardo Garcia-Verdugo, Jairton Dupont and Pedro Lozano



From the themed collections: *2024 Green Chemistry Reviews*

The article was first published on 03 Feb 2025

Green Chem., **2025**, 27, 1580-1580

<https://doi.org/10.1039/d5gc90023a>

Journal Quality Indicators

Journal Impact Factor 2023: 9.3

JCR Category: CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY

Category Rank: 32/231

Category Quartile: Q1

JCR Category: GREEN & SUSTAINABLE SCIENCE & TECHNOLOGY

Category Rank: 14/91

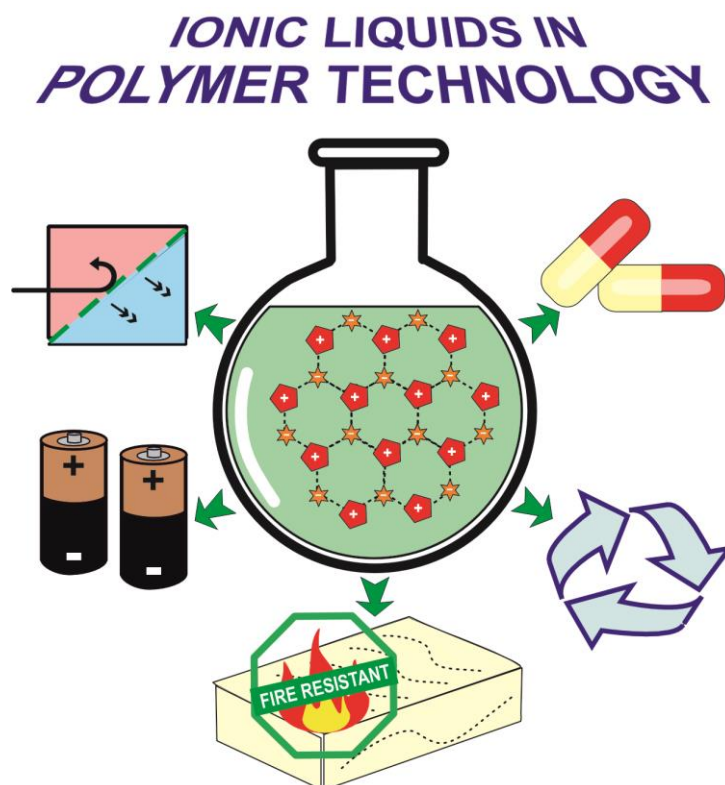
Category Quartile: Q1

Anexo I.B. Tutorial review

Ionic liquids in polymer technology

Rebeca Salas, Rocio Villa, Francisco Velasco, Francisco G. Cirujano, Susana Nieto, Nuria Martin, Eduardo Garcia-Verdugo, Jairton Dupont and Pedro Lozano

Recent advancements in IL-based functional polymers, with particular focus on their applications in separation, energy storage, fire resistance, recycling, and biomedicine highlighted.



From the themed collections: *2024 Green Chemistry Reviews*

The article was first published on 13 Dec 2024

Green Chem., **2025**, 27, 1620-1651

<https://doi.org/10.1039/d4gc05445h>

Journal Quality Indicators

Journal Impact Factor 2023: 9.3

JCR Category: CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY

Category Rank: 32/231

Category Quartile: Q1

JCR Category: GREEN & SUSTAINABLE SCIENCE & TECHNOLOGY

Category Rank: 14/91

Category Quartile: Q1

Anexo II.A. Inside front cover

On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes waste

Francisco G. Cirujano, Rocio Villa, Rebeca Salas, Miguel Maireles, Nuria Martin, Belen Altava, Pedro Lozano and Eduardo Garcia Verdugo



From the themed collections: *RSC Sustainability Recent Review Articles* and *Circular Economy*.

The article was first published on 03 Oct 2024

RSC Sustain., **2024**, 2, 2720-2720

<https://doi.org/10.1039/d4su90042a>

Journal Quality Indicators

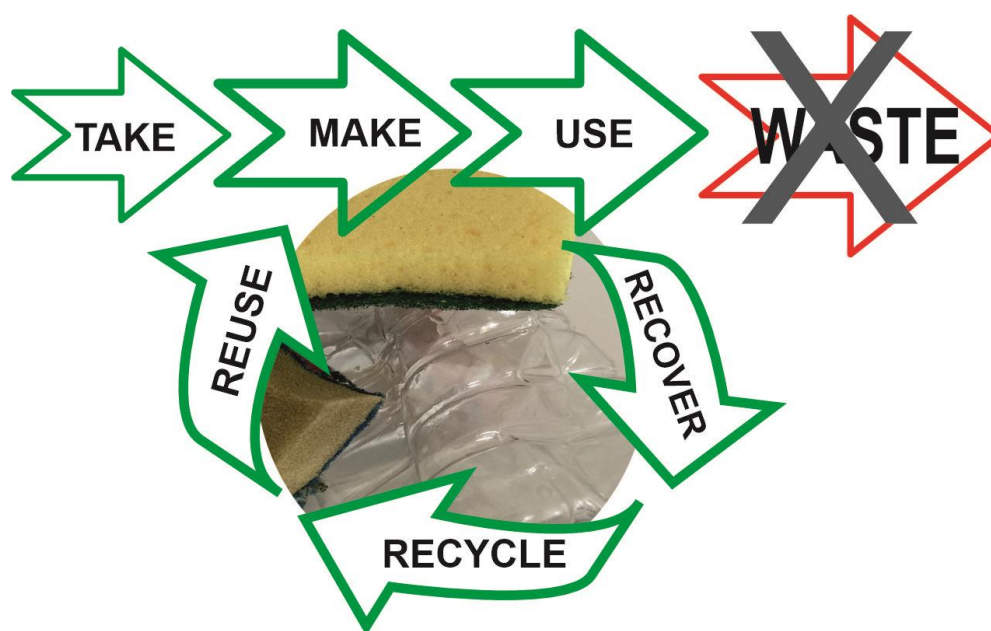
Journal Impact Factor: *RSC Sustainability* is an emerging journal and is currently in the process of being indexed in major scientific databases

Anexo II.B. Tutorial review

On the metal- and bio-catalyzed solvolysis of polyesters and polyurethanes waste

Francisco G. Cirujano, Rocio Villa, Rebeca Salas, Miguel Maireles, Nuria Martin, Belen Altava, Pedro Lozano and Eduardo Garcia Verdugo

Catalysis is a crucial tool to efficiently address the recycling and upgrading of polymeric waste within the context of a circular economy, providing affordable and selective methods for waste valorisation.



From the themed collections: *RSC Sustainability Recent Review Articles* and *Circular Economy*.

The article was first published on 05 Sep 2024

RSC Sustain., **2024**, 2, 2781-2804

<https://doi.org/10.1039/d4su00233d>

Journal Quality Indicators

Journal Impact Factor: *RSC Sustainability* is an emerging journal and is currently in the process of being indexed in major scientific databases.

Anexo III. Research article

Biocatalytic hydrolysis of di-urethane model compounds in ionic liquid reaction media

Rebeca Salas, Rocio Villa, Sergio Cano, Susana Nieto, Eduardo Garcia-Verdugo and Pedro Lozano

The suitability of different enzymes to carry out the hydrolysis of two-different toluene-based urethane model compounds (*i.e.* bis(2-methoxyethyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate, and bis(2-methoxyethyl) (2-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate) has been demonstrated for the first time by taking advantage of ionic liquid (IL) technologies. Toluene-based urethane compounds were prepared from usual substrates in polyurethane industrial synthesis. Afterwards, their carbamate groups were target of a biocatalytic hydrolysis by means of different commercial hydrolases (*i.e.* lipase, urease and proteases) in either water, hydrophilic organic solvents (*i.e.* ethylene glycol or 1,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol, (solketal)), or hydrophobic ILs (*e.g.* [C₄mim][NTf₂], etc.) as reaction media. Because of the insolubility of these compounds in water, most of the enzymes were unable to catalyse the hydrolysis of the di-urethane substrates in pure water, being clearly improved (up to 31.6 mU/mg for the urease case) in solketal:water (90:10, v/v) reaction media. When hydrophobic ILs were added into this reaction medium, the urease activity increased by more than twice (74.1 mU/mg). The most promising results for the hydrolysis of these urethane compounds were obtained by combining lipase and urease biocatalysts in a IL:solketal:water (70:25:5, v/v/v) reaction medium. These results demonstrate a possible biocatalytic approach for the hydrolytic depolymerization of polyurethane foam wastes.

The article was first published on 11 Jan 2024

Catal. Today., **2024**, 430, 114516

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114516>

Journal Quality Indicators

Journal Impact Factor 2023: 5.2

JCR Category: CHEMISTRY, APPLIED

Category Rank: 13/74

Category Quartile: Q1

JCR Category: CHEMISTRY, PHYSICAL

Category Rank: 60/178

Category Quartile: Q2

JCR Category: ENGINEERING, CHEMICAL

Category Rank: 35/170

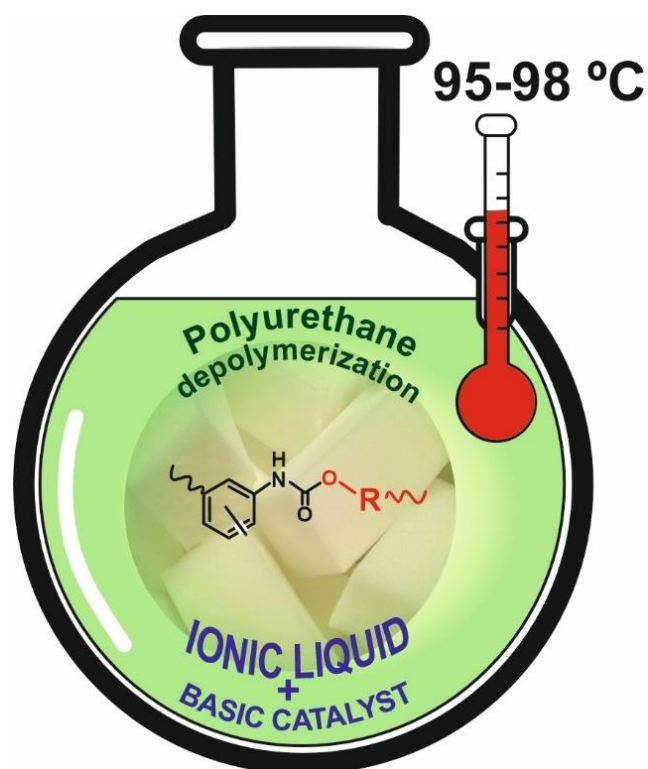
Category Quartile: Q1

Anexo IV. Research article

How to Easily Depolymerize Polyurethane Foam Wastes by Superbase Catalysts in Ionic Liquids Below 100 °C

Rocio Villa, Rebeca Salas, Maria Macia, Francisco Velasco, Belen Altava, Eduardo Garcia-Verdugo, Pedro Lozano

A novel, sustainable, and scalable method for the efficient depolymerization of polyurethane foam waste is presented, employing ionic liquids and superbase catalysis as reaction media at 95–98 °C, and highlighting the potential for industrial application of the resulting polyol.



Polymer Recycling

The article was first published on 23 Dec 2024

Angew. Chem. Int. Ed., **2025**, 64, e202418034

<https://doi.org/10.1002/anie.202418034>

Journal Quality Indicators

Journal Impact Factor **2023**: 16.1

JCR Category: CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY

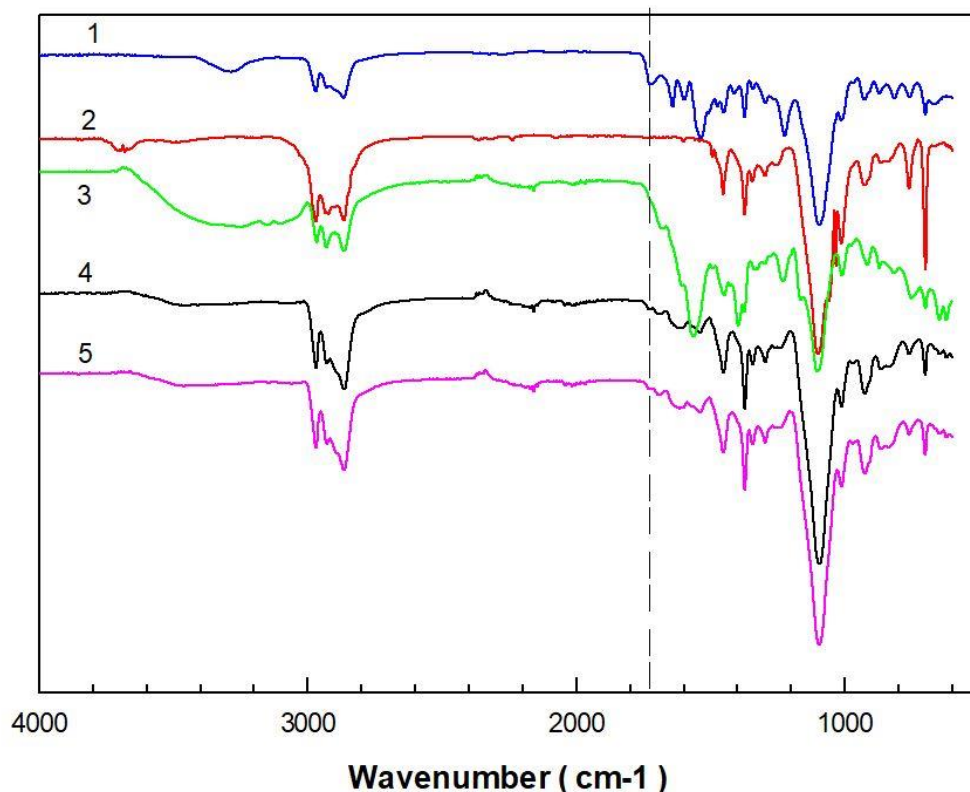
Category Rank: 14/231

Category Quartile: Q1

Anexo V. International Patent**Procedimiento de despolimerización de poliuretano**

Pedro Lozano, Rocio Villa, Rebeca Salas, Maria Macia and Eduardo Garcia-Verdugo

The present invention relates to a method for the depolymerization of a polyurethane mass, preferably thermoset polyurethane. The method comprises four main steps: i) mixing the polyurethane mass with a depolymerization reaction medium comprising an ionic liquid in a proportion equal to or greater than 50% w/w with respect to the total weight of said medium, a superbases as a catalyst, and a nucleophilic agent in a proportion equal to or less than 15% w/w with respect to the total weight of said medium, subjecting said mixture to a temperature between 50-100°C for between 2 minutes and 10 hours; ii) adding a mass of a protic molecular solvent in an amount between 4 and 40 times the weight of the depolymerization reaction medium; iii) subjecting the mixture from step ii) to a temperature between 20-60°C for at least 1 hour; and iv) separating the fractions obtained in step iii), namely, a semisolid fraction comprising at least a polyol mass for reuse in the synthesis of a new polyurethane, and a single-phase liquid fraction comprising at least the ionic liquid and the basic catalyst, for their reuse in a new process for polyurethane depolymerization.



The patent was first published on 18 Jan 2024

International Application No.: PCT/ES2023/070452

Publication No.: WO/2024/013423

<https://patentscope.wipo.int/search/es/WO2024013423>

