

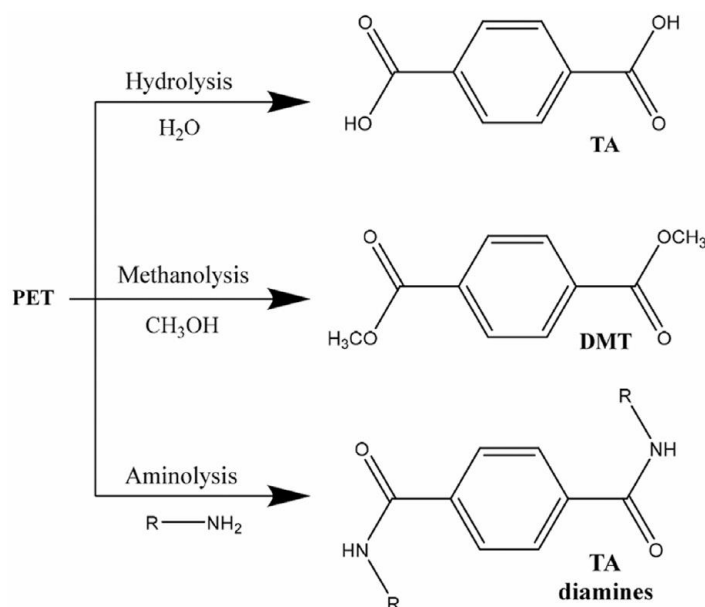
การรีไซเคิลพลาสติกชีวภาพโดยใช้ตัวทำละลายและเอนไซม์ (Solvolysis and Enzymatic recycling of bioplastics)

การย่อยสลายด้วยตัวทำละลาย (Solvolysis)

เป็นวิธีการในการย่อยสลายพอลิเมอร์ทั้งหมดหรือบางส่วนโดยอาศัยตัวทำละลาย และบางครั้งอาจใช้ความร้อนร่วมด้วย เทคนิคการย่อยสลายด้วยตัวทำละลายที่พบได้ทั่วไป ได้แก่ ไฮโดรไลซิส แอลกอฮอล์ไลซิส ไกลคอลไลซิส เมทานอลไลซิส แอซิดไลซิส อะมิโนไลซิส และแอมโมโนไลซิส พอลิเมอร์ที่เหมาะสมกับการย่อยสลายด้วยเทคนิคนี้มากที่สุด คือพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น เช่น พอลิเอสเทอร์ พอลิเอไมด์ และพอลิยูรีเทน ซึ่งในกรณีนี้การย่อยสลายด้วยตัวทำละลายถือว่าเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของการย่อยสลายด้วยตัวทำละลาย

ไฮโดรไลซิสประกอบด้วยสองขั้นตอน คือ การแพร่ของน้ำเข้าสู่พอลิเมอร์ และการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในกรณีที่อัตราการแพร่ของน้ำต่ำ การย่อยสลายของพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าก่อน (เรียกว่า การกัดเซาะแบบไม่สม่ำเสมอ) ในขณะที่หากอัตราการแพร่ของน้ำสูง พอลิเมอร์จะถูกกัดเซาะแบบสม่ำเสมอ เมื่ออัตราการย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะของแข็งเกิดขึ้นช้า การเพิ่มอุณหภูมิเป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ ในบางครั้งกระบวนการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเรียกว่า การย่อยสลายด้วยความร้อนขึ้น ซึ่งอาจรวมถึงการใช้แรงดันน้ำสูง อุณหภูมิที่สูงที่เหนือจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ และแรงดันที่สูงช่วยเร่งปฏิกิริยาย่อยสลาย ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในสภาวะกึ่งวิกฤตและวิกฤตยิ่งยวด ทั้งในกรณีที่มีหรือไม่มีสารออกซิไดซ์

เทคนิคการย่อยสลายด้วยตัวทำละลายอื่นที่สำคัญในกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ แอลกอฮอล์ไลซิสและไกลคอลไลซิส ในกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส กลุ่มนิวคลีโอฟิลิกของแอลกอฮอล์จะแยกสลายพันธะเอสเทอร์ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ในขณะที่ไกลคอลไลซิส เป็นกระบวนการที่แทรกโมเลกุลของไกลคอลเข้าสู่สายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้พันธะเอสเทอร์ถูกแทนที่ด้วยกลุ่มไฮดรอกซิล ตัวอย่างของปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยตัวทำละลายของ PET ที่ใช้ตัวทำละลาย พร้อมกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานั้น แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมทานอลไลซิส และอะมิโนไลซิสของ PET ที่ให้กรดเทเรฟทาลิก (TA) ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และ TA ไดเอมีน ตามลำดับ (ที่มาของภาพ: T. Thiounn, R.C. Smith, Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste, Journal of Polymer Science 58 (10) (2020) 1347-1364. (<https://doi.org/10.1002/pol.20190261>))

สำหรับพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ การรีไซเคิลทางเคมีและการย่อยสลายด้วยตัวทำละลายยังไม่ถือเป็นทางเลือกหลักในการสิ้นสุดอายุการใช้งาน แต่อย่างไรก็ตามในมุมมองทางเศรษฐกิจและเชิงนิเวศมีแนวโน้มที่ดี ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ PLA การสกัดกรดแลคติกจากการย่อยสลายของขยะ PLA โดยวิธีไฮโดรไลซิส อาจต้องการพลังงานน้อยกว่าการผลิตจากการหมักชีวมวล

การย่อยสลายด้วยเอนไซม์และจุลินทรีย์ (Enzymatic and microbial recycling)

การย่อยสลายพอลิเมอร์โดยเอนไซม์และจุลินทรีย์เป็นเทคนิคใหม่ที่มีการใช้เอนไซม์และจุลินทรีย์ในการย่อยสลายพอลิเมอร์ชีวภาพที่ย่อยสลายได้ภายใต้สภาวะจำเพาะและมีการควบคุม โดยมีเป้าหมายในการนำมอนอเมอร์และสารประกอบทางเคมีที่มีมูลค่ากลับมาใช้ประโยชน์ ซึ่งเป็นสิ่งที่ทำให้เทคนิคนี้เป็นวิธีการรีไซเคิลอย่างแท้จริง จึงแตกต่างจากการย่อยสลายทางชีวภาพและการทำปุ๋ยหมัก ซึ่งเป็นวิธีการกำจัดทิ้งหลังจากใช้ครั้งเดียว การรีไซเคิลด้วยเอนไซม์และจุลินทรีย์สามารถจัดอยู่ในกลุ่มเทคนิคการรีไซเคิลทางเคมี

งานวิจัยและสิทธิบัตรหลายฉบับ ดังแสดงในตารางที่ 1 ได้ถูกเผยแพร่เกี่ยวกับการย่อยสลายพอลิเมอร์ชีวภาพที่เป็นพอลิเอสเตอร์ชนิดอะลิฟาติก เช่น PLA, PCL, PBS, PTT, poly(butylene adipate) (PBA) โดยใช้เอนไซม์ เช่น ไลเปสหรือโปรตีนเอส-K ตามด้วยการแยกสลายของโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการย่อยด้วยจุลินทรีย์ อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีการย่อยสลายพอลิเมอร์โดยเอนไซม์ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้น เนื่องจากวิธีการรีไซเคิลนี้เกิดขึ้นค่อนข้างช้า โดยเฉพาะสำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงและมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูง และไม่สามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากจะทำให้เอนไซม์เสื่อมสภาพ

ตารางที่ 1 สิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการรีไซเคิลพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยเอนไซม์และจุลินทรีย์ (ปรับปรุงโดยได้รับอนุญาตจากเอกสารอ้างอิง [ที่มาของข้อมูล M. Niaounakis, Eur. Polym. J. 114 (2019) 464-475])

Biopolymers	Enzymes/micro-organisms	Depolymerization products	Patents
PLA (PLLA, PDLA), PBS	Polypeptide comprising amino acid sequence (SEQ ID No: 1; or SEQ ID No: 5); or micromonospora strain S0002	Lactic acid	WO2016146540 A1 (2016, CARBIOS; CENTRE NAT RECH SCIENT; UNIV POITIERS)
PLA (PLLA, PDLA)	Polypeptide comprising amino acid sequence (SEQ ID No: 1; or SEQ ID No: 5)	Lactic acid, dimers of lactic acid	WO2016062695 A1 (2016, CARBIOS; AGRONOMIQUE INST NAT RECH; INST NAT SCIENCES APPLIQ; CENTRE NAT RECH SCIENT)
PLLA, PTT	Proteinase-K; recombinant strain of <i>Lactococcus lactis</i> or <i>Escherichia coli</i> excreting depolymerase; cutinase	Lactic acid; terephthalic acid	WO2014079844 A1 (2014, CARBIOS)
PLLA, PDLLA, P(LLA-CL) P(LLA-TMC)	Hydrolase; preferably lipase (Novozyme® 435); in organic solvent (xylene, hexane/chloroform) or supercritical fluid (CO ₂)	Cyclic ester oligomers	WO2004013217 A1 (2004, UNIV KEIO)
PHA (PHB, PHBV), PBS	Hydrolase; preferably lipase (Novozyme® 435); in dichloroethane or acetonitrile	Cyclic ester oligomers	JP2002320499 A (2002, UNIV KEIO)
PCL	Hydrolase; preferably lipase (Novozyme® 435); in toluene	Dicaprolactone	JP2002017385 A (2002, UNIV KEIO)
PCL, PBA, PBS	Hydrolase; preferably lipase; in supercritical fluid (CO ₂)	Cyclic caprolactone oligomer, cyclic ester oligomers	JP2003079388 A (2003, UNIV KEIO)
PHB, PCL, PBA, PLA-CL, PTT	Hydrolase; preferably lipase (Novozyme® 435); in supercritical fluid (CO ₂) and toluene	Cyclic caprolactone oligomer, cyclic ester oligomers	WO2005026245 A1 (2005, UNIV KEIO)
PBSL	Esterase; preferably cutinase or lipase	Succinic acid	JP2004290130 A (2004, MITSUBISHI CHEM CORP)
PLA, PBS	Proteinase-K (PEOx), lipase CS ₂ ; in ethanol	Monomer and/or oligomer	WO2010050482 A1 (2010, TOYO SEIKAN KAISHA LTD)

ที่มาของข้อมูล

1. G. Fredi, and A. Dorigato (2021) Recycling of bioplastic waste: A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 4, 159-177. (<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>)

2. T. Thiounn, R.C. Smith, Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste, *Journal of Polymer Science* 58 (10) (2020) 1347-1364. (<https://doi.org/10.1002/pol.20190261>)
3. M. Niaounakis, Recycling of biopolymers — the patent perspective, *European Polymer Journal* 114 (2019) 464-475. (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027>)