

مروری بر بازیافت مکانیکی پلی لاکتیک اسید: چالش‌ها و دستاوردهای اخیر

فرزانه طباطبائی*

کرج، شرکت شمیم پلیمر، دپارتمان تحقیق و توسعه

چکیده...

روند روبه‌رشد استفاده از پلی لاکتیک اسید (PLA)، فناوران را به تحقیق گسترده در زمینه‌ی ارزشمندی‌سازی پسماندهای آن با بهترین کیفیت تشویق می‌کند. به‌طور کلی، بازیافت مکانیکی PLA یکی از مقرون‌به‌صرفه‌ترین روش‌های بازیابی این پلیمر است. اما مواد بازیافتی معمولاً برای کاربردهای کم‌اهمیت مصرف می‌شوند که علت آن تخریب حرارتی-مکانیکی ذاتی پلیمر در حین بازیافت است که عمدتاً باعث بریدگی زنجیرها و واکنش‌های ترنس استریفیکاسیون درون مولکولی و بین مولکولی می‌شود. از این رو، بازیافت مکانیکی بر توزیع جرم مولکولی و متعاقباً بر خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی PLA بازیافتی تأثیر منفی می‌گذارد. در این مقاله، مروری بر پژوهش‌های دهه‌ی اخیر در زمینه‌ی اثرات بازیافت مکانیکی بر خواص PLA شامل تغییرات ساختاری، مورفولوژیکی، مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی انجام شد. همچنین مروری بر سه روش اصلی ارزشمندی‌سازی PLA بازیافتی شامل اصلاح حرارتی، اصلاح‌های شیمیایی در حضور پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و عوامل شاخه‌ای‌کننده و در انتها مخلوط کردن PLA بازیافتی با نانوافزودنی‌ها یا سایر پلیمرها برای ارتقای خواص انجام شد. در ادامه، به دلیل استفاده‌ی گسترده از الیاف طبیعی برای بهبود عملکرد PLA، قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. در انتها به دو کاربرد مهم PLA بازیافتی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی پرداخته شد.

واژه‌های کلیدی:

پلی لاکتیک اسید،
بازیافت مکانیکی،
تخریب حرارتی-مکانیکی،
ارزشمندی‌سازی پسماند،
بسته‌بندی مواد غذایی،
چاپ سه‌بعدی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.tabatabaee@aut.ac.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، بازیافت پلاستیک‌ها به دلیل کاهش اثرات زیست‌محیطی، انرژی و مواد خام برای تولید پلیمر، به‌عنوان مهم‌ترین راهکار مدیریت پسماند، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) یکی از پلاستیک‌های زیستی است که تحقیقات بسیاری را در زمینه قابلیت بازیافت به خود اختصاص داده است. PLAها، پلی‌استرهای گرمانرمی هستند که از پلیمری شدن حلقه‌گشای لاکتید به دست می‌آیند. لاکتید دایمر اسید لاکتیک به دست آمده از تخمیر کربوهیدرات‌های موجود در ذرت، نیشکر یا سیب‌زمینی است [۱]. علت تحقیقات گسترده پیرامون PLA و مصرف روزافزون این پلیمر، داشتن خواص مهمی نظیر زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی و نوری قابل قبول است [۲]. برای مثال، PLA می‌تواند جایگزین مناسبی برای کالاهای شناخته‌شده مانند بطری‌های پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) در صنعت بسته‌بندی باشد. طی ارزیابی مقایسه‌ای که میان PLA و PET برای مصرف به‌عنوان بطری‌های آب آشامیدنی انجام شده است، عملکرد زیست‌محیطی بطری‌های PLA از نظر پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش وابستگی به انرژی فسیلی و کاهش سمیت انسانی بهتر از بطری‌های PET بوده است [۳].

ویژگی مهم PLA زیست‌تخریب‌پذیری آن است؛ بدین ترتیب که PLA تحت شرایط خاص مانند حضور اکسیژن و رطوبت، تجزیه زیستی می‌شود. در نتیجه، این خاصیت اثرات منفی زیست‌محیطی پسماندهای این پلیمر را به شکل قابل توجهی کاهش می‌دهد. اما با این حال مسئله‌ی بازیافت آن به دلایل زیر حائز اهمیت است. اولین دلیل، امکان استفاده‌ی مجدد از پسماندهای PLA یکبار مصرف‌شده است؛ زیرا توصیه می‌شود قبل از این که در نهایت در تأسیسات دفع زیستی دور انداخته شوند، عمر مفید آن‌ها افزایش داده شود. دومین دلیل این است که اگر بازیافت پسماندهای صنعتی PLA محقق نشود، تأثیر زیست‌محیطی پایین آن به خطر خواهد افتاد [۴].

به طور کلی دو روش مهم بازیافت مکانیکی و بازیافت شیمیایی پسماندهای PLA وجود دارد. معایب بازیافت شیمیایی، هزینه‌بر بودن به دلیل مصرف انرژی بالا و داشتن فرایند پیچیده است. در رابطه با PLA، به دلیل این که تخریب حرارتی و دی‌پلیمری شدن هیدروترمال معمولاً به دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارد، مقدار زیادی انرژی لازم است و اغلب باعث همپارشی (Isomerization) می‌شود [۵،۶]. پیمونته (Piemonte) و همکارانش بازیافت مکانیکی و بازیافت شیمیایی PLA را مقایسه کردند. با توجه به این تحقیق، بازیافت مکانیکی

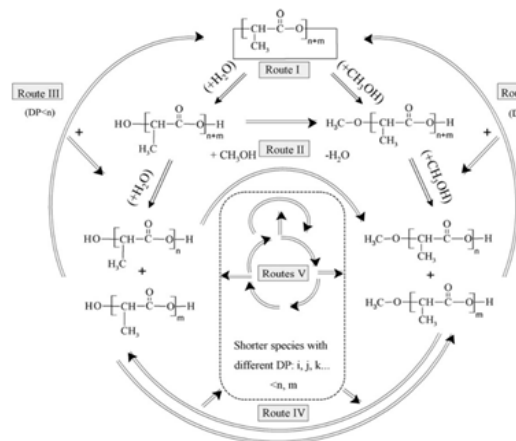
در ارتباط با سلامت انسان، کیفیت بوم‌سازگان و منابع، نتایج بهتری از بازیافت شیمیایی داشت. با این حال، PLA تولید شده توسط بازیافت مکانیکی کیفیت پایین‌تری نسبت به PLA تولید شده توسط بازیافت شیمیایی نشان داد که اهمیت مطالعه روی روش‌های ارزشمندسازی PLA (Valorization) بازیافت مکانیکی شده را دوجندان می‌کند [۵].

بازیافت مکانیکی، ساده‌ترین و ارزان‌ترین راه برای بازیافت PLA مصرف‌شده است که شامل بازیابی، دسته‌بندی، آسیاب مجدد و بازفرآوری (Reprocessing) مذاب پسماندهای آن می‌شود [۷]. چالش در هنگام بازیافت مکانیکی، تخریب حرارتی-مکانیکی ذاتی در حین بازفرآوری است که ممکن است ساختار پلیمری را تغییر دهد و در نهایت منجر به افت خواص محصولات بازیافتی شود. در واقع، طی بازیافت مکانیکی، پلیمرها تحت تأثیر عوامل تخریب‌کننده مانند تنش برشی، گرما، اکسیژن، نور فرابنفش، باقیمانده‌ی کاتالیزور و آب قرار می‌گیرند. در نتیجه، تغییراتی در خواص شیمیایی و فیزیکی پلیمر ایجاد می‌شود که پایداری، کیفیت عملکردی و خواص طولانی‌مدت پلیمرهای بازیافتی را در طول چرخه‌ی عمر آن‌ها تغییر می‌دهد. بنابراین، محصولات بازیافتی اکستروژده شده با کیفیت بالا به سختی به دست می‌آیند. تخریب عنوان‌شده ممکن است وزن مولکولی پلیمر را کاهش دهد و در نتیجه رفتار حرارتی، خواص گرانبه‌کشان و مکانیکی پلیمرهای بازیافتی تغییر یابد. تعدادی راه‌حل برای جلوگیری از این موضوع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که تخریب حرارتی-مکانیکی PLA را از طریق چندین مسیر به حداقل برسانند [۸].

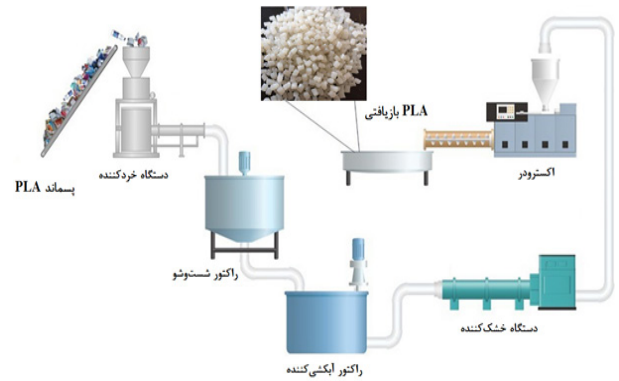
در این مقاله‌ی مروری، تمرکز بر بازیافت مکانیکی PLA با تأکید بر ارتباط بین تغییرات در سطح مولکولی و عملکرد ماکروسکوپی مواد بازیافتی است. علاوه بر این، روش‌های مختلف ارزشمندسازی پسماندهای PLA مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش بعدی به دلیل اهمیت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی، به تحقیقات پیرامون قابلیت بازیافت مکانیکی این زیست‌کامپوزیت‌ها پرداخته شده است. در انتها، بررسی دو کاربرد مهم PLA بازیافت مکانیکی شده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی انجام شده است.

۲ بازیافت مکانیکی PLA

فرایند بازیافت مکانیکی پسماندهای PLA شامل مراحل جداسازی، آسیاب، شستشو، خشک‌کردن، اکستروژن، خنک‌سازی، گرانول‌سازی و الک کردن PLA (Sieving) بازیافتی است. شکل ۱ طرحواره‌ی از واحدهای مختلف بازیافت



شکل ۳ سازوکار تخریب پیشنهادی برای PLA بازیافتی [۹].



شکل ۱ طرحواره‌ای از واحدهای مختلف بازیافت مکانیکی پسماندهای PLA [۷].

به آن‌ها پرداخته می‌شود.

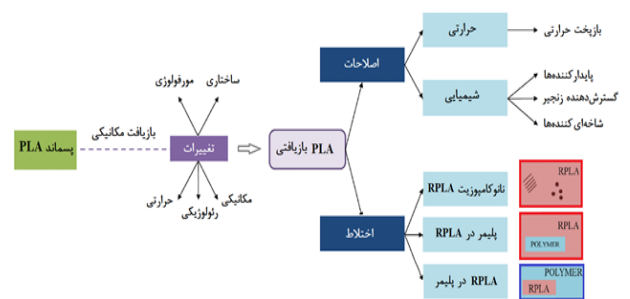
۲-۱ تأثیر بازیافت مکانیکی بر خواص PLA

در این بخش، اثر بازیافت مکانیکی بر سطوح مختلف خواص PLA از جمله تغییرات ساختاری، مورفولوژی، مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد تا با دیدی کلی نسبت به تأثیر تخریب حرارتی-مکانیکی پلیمر بر کارایی PLAهای بازیافتی دست یافت.

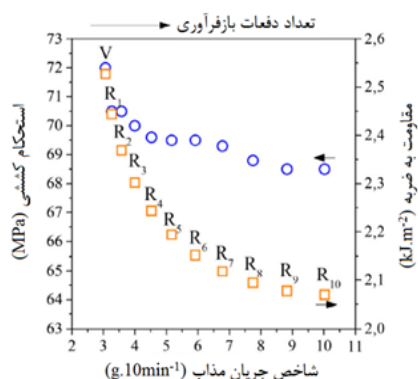
۲-۱-۱ تغییرات ساختاری

به منظور بررسی تغییرات ساختاری طی بازیافت مکانیکی، درجه بندی از PLA پس از چندین مرتبه تریق توسط آزمون طیفسنجی جرمی MALDI-TOF مورد ارزیابی قرار گرفتند و سازوکار تخریب پیشنهادی به همراه گونه‌های ایجاد شده مطابق با شکل ۳ ارائه شد: ۱- آب‌کافت که منجر به تشکیل لیگومرهای خطی هیدروکسیل و کربوکسیل با طول زنجیر کوتاه تر می‌شود. ۲- استری شدن. ۳- استری شدن ترانس درون مولکولی از انتها و میانه‌ی زنجیر که منجر به تشکیل لیگومرهای حلقوی و یا گونه‌های خطی با طول کوتاه تر می‌شود. ۴- استری شدن ترانس بین مولکولی که موجب تبادل واحدهای استری بین زنجیرهای مختلف می‌شود و در نهایت منجر به ناهمگونی پلیمر می‌شود. ۵- آسیل و آلکیل متصل به اکسیژن در دماهای بالاتر از ذوب، بریدگی‌های زنجیری همولیتیک را آغاز می‌کنند. همچنین واکنش‌های رادیکالی ناشی از اکسیژن که ممکن است بریدگی زنجیره‌ای تصادفی ایجاد کند، عمدتاً منجر به ایجاد گونه‌های خطی مختوم به هیدروکسیل و کربوکسیل می‌شود [۹]. به طور کلی، تمامی نتایج نشان می‌دهد که بازفرآوری PLA به علت بریدگی

مکانیکی پسماندهای PLA شامل دستگاه خردکننده (Grinder)، راکتور شستشو، راکتور آبکشی‌کننده، دستگاه خشک‌کننده و اکسترودر را نشان می‌دهد. بایستی توجه داشت که مرحله‌ی ارزشمندسازی پسماندهای PLA مانند افزودن گسترش‌دهنده‌ی زنجیر (Chain Extender) در مرحله اکستروژن انجام می‌شود که در بخش ۲-۲ مفصلاً به این موضوع پرداخته خواهد شد [۷]. تحقیقات در زمینه‌ی بازیافت مکانیکی PLA، عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی از طریق مراحل چندگانه تزریق و اکستروژن در طول دوره‌های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ مرحله‌ای انجام می‌شود. مواد بازیافتی از طریق مشخصه‌یابی‌های ساختاری، مورفولوژی، خواص رئولوژیکی، حرارتی و مکانیکی مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. از طرفی به منظور بهبود خواص PLA بازیافت مکانیکی شده از روش‌های ارزشمندسازی محصول بازیافتی استفاده می‌شود. شکل ۲ خلاصه‌ای از تغییرات پسماند PLA طی بازیافت مکانیکی و روش‌های ارزشمندسازی پلی لاکتیک اسید بازیافت مکانیکی شده (RPLA) را نشان می‌دهد که در بخش‌های پیش‌رو



شکل ۲ خلاصه‌ای از تغییرات پسماند PLA طی بازیافت مکانیکی و روش‌های ارزشمندسازی RPLA.



شکل ۵ اثر بازفرآوری بر خواص مکانیکی PLA ۱۰ مرتبه اکستروژن شده و رابطه بین شاخص جریان مذاب با استحکام کششی و مقاومت به ضربه [۱۲].

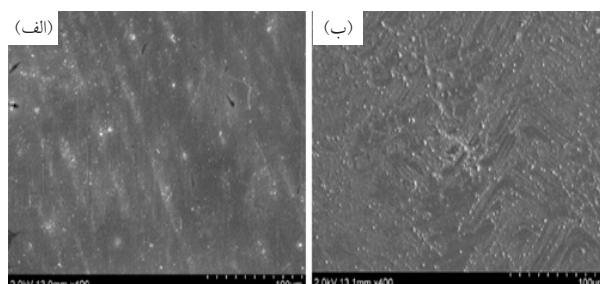
تعداد دفعات بازفرآوری، دمای بلورینگی سرد از ۱۲۵/۱ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ی یک مرتبه بازفرآوری شده به ۱۱۵/۸ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ی ده مرتبه بازفرآوری شده کاهش یافت، درحالی‌که دمای ذوب برای نمونه‌های ذکر شده تغییر چندانی نکرد و از ۱۵۰/۹ به ۱۴۸/۵ درجه سانتی‌گراد تغییر اندکی یافت. افزایش بلورینگی ممکن است ناشی از تشکیل تعداد بیشتری از مراکز تبلور باشد که می‌تواند از محصولات تخریب یا از ناخالصی‌های به‌دست‌آمده از PLA در طول چرخه‌های اکستروژن متوالی نشأت گیرند. تأثیر تعداد دفعات اکستروژن بر فرایند تبلور سرد مطابق با شکل ۶ از طریق شکل‌گیری دومین قله مذاب ثابت می‌شود. همچنین با افزایش تعداد دفعات اکستروژن، این قله باریک‌تر می‌شود. حضور قله دوم ذوب در حدود ۱۵۴ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که بلورهایی با ساختاری متفاوت شکل گرفته است [۱۲].

۲-۲ ارزشمندسازی PLA با زیافت مکانیکی شده

به‌منظور بهبود خواص PLA با زیافت مکانیکی شده، انواع اصلاح حرارتی، اصلاح‌های شیمیایی و اختلاط با مواد دیگر مطابق با شکل ۲ انجام می‌شود که در ادامه به تفصیل به این موضوع پرداخته می‌شود. اصلاح‌های شیمیایی شامل اضافه‌کردن افزودنی‌هایی نظیر پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و عوامل شاخه‌ای‌کننده است. روش اختلاط نیز می‌تواند افزودن نانوافزودنی‌ها، اضافه‌کردن سایر پلیمرها به RPLA یا برعکس باشد.

۲-۲-۱ اصلاح حرارتی

اصلاح حرارتی PLA پیرشده مانند تنش‌زدایی گرمایی

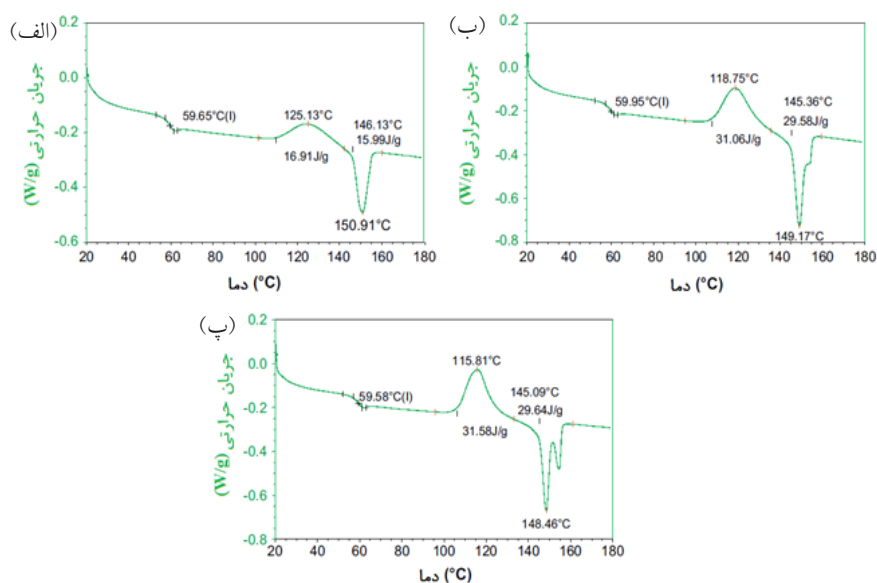


شکل ۴ تصاویر SEM برای (الف) PLA و اولیه بکر PLA (ب) ۵ مرتبه قالب‌گیری تزریقی [۱۱].

زنجیرها منجر به کاهش در جرم مولکولی می‌شود [۱۰]. به‌منظور بررسی توپوگرافی PLA بازفرآوری شده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مطابق با شکل ۴، PLA که ۵ مرتبه قالب‌گیری تزریقی شده است، در مقایسه با PLA، اولیه بکر جهت‌گیری خطوط نامنظمی دارد. همچنین سطح آن صافی کمتری داشته و در معرض خراش‌های مکانیکی، آسیب‌پذیری بیشتری دارد. این عیوب مورفولوژیکی می‌تواند ناشی از تغییرات ساختاری PLA بازفرآوری شده باشد [۱۱].

۲-۱-۳ تغییرات خواص مکانیکی، رئولوژیکی و حرارتی

همانطور که در شکل ۵ قابل مشاهده است، افزایش تعداد دفعات بازفرآوری PLA باعث کاهش استحکام کششی و مقاومت به ضربه می‌شود. البته بایستی توجه داشت که اختلاف خواص میان دو نمونه متوالی اندک است و بیشترین تفاوت میان PLA اولیه بکر با نمونه‌ی ۱۰ مرتبه بازفرآوری شده توسط اکستروژر است. از طرفی، افزایش تعداد دفعات بازفرآوری PLA منجر به بالارفتن شاخص جریان مذاب می‌شود، به طوری که بهبود جریان‌پذیری به دلیل افزایش بریدگی زنجیرها رخ می‌دهد [۱۲]. اثر بریدگی زنجیرها ناشی از تخریب حرارتی-مکانیکی پلیمر را می‌توان توسط آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، از منظر انتقال‌های حرارتی مختلف بررسی کرد. مطالعه‌ی پدیده‌های تبلور سرد (Cold-crystallization) و ذوب از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. بریدگی زنجیرها به دلیل تخریب حرارتی-مکانیکی ممکن است منجر به ایجاد زنجیرهای کوتاه‌تر شود که به‌عنوان مراکز هسته‌زایی عمل می‌کنند [۸]. نتایج آزمون DSC از دومین پویش حرارتی PLA با نرخ ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در شکل ۶ نمایش داده شده است که PLA توسط اکستروژر یک، شش و ده مرتبه بازفرآوری شده است. انتقال شیشه‌ای PLA وابسته به تعداد دفعات بازفرآوری نبوده و در محدوده‌ی ۵۹ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. با افزایش



شکل ۶ نتایج DSC از دومین پویش حرارتی (الف) PLA یک مرتبه اکستروود شده، (ب) شش مرتبه و (پ) ده مرتبه بازفرآوری شده [۱۲].

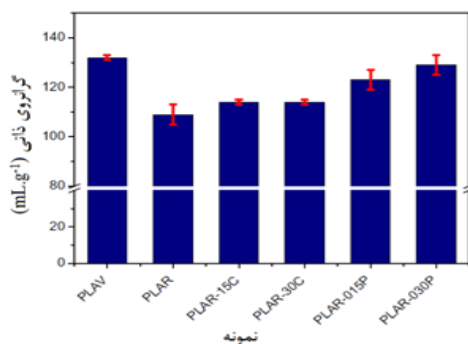
ثانویه مانند فسفیت‌ها، جاذب هیدروپراکسیدها هستند. نتایج نشان داد که اثر هم‌افزایی ضداکسایش‌ها اولیه و ثانویه راه مناسبی برای پایدارسازی حرارتی PLA است. در حضور این ترکیبات، خواصی نظیر مقاومت به ضربه، جریان‌پذیری و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش بهبود می‌یابد. البته بایستی در نظر داشت که وجود آن‌ها هزینه مازاد تحمیل می‌کند. از این رو بایستی نسبت مناسب میان قیمت و میزان بهبود خواص در نظر گرفته شود [۱۴].

در پژوهشی فیلین (Phillin) و همکارانش نشان دادند که در اثر هفت مرتبه قالب‌گیری تزریقی PLA، وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) از ۱۸۲۶۳۷ به ۶۶۲۰۱ گرم بر مول کاهش یافت. کاهش شدید وزن مولکولی PLA بازیافتی ممکن است به دلیل تجزیه هیدرولیتیک، رادیکالی یا حضور کاتالیزور باقیمانده باشد که می‌تواند واکنش‌های استری شدن ترانس را در حین بازفرآوری در دمای بالا افزایش دهد. همچنین این گروه از محققان از پایدارکننده‌هایی نظیر تروپولون (Tropolone)، پارابنزوکوئینون (p-benzoquinone) و هیدروکوئینون استفاده کرده، با PLA در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در هوا مخلوط کردند. خواص پلیمر پس از زمان‌های متفاوت مخلوط شدن (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) بررسی شد. نتایج نشان داد که در حضور پایدارکننده‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای، مدول یانگ، تنش و کرنش در شکست و همچنین جرم مولکولی PLA به شکل موثری پایدار شدند. شکل ۷ وزن مولکولی PLA خالص و پلیمر

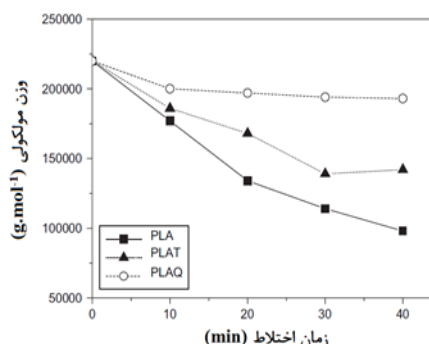
(Thermal Annealing) روشی آسان، ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست است. بازفرآوری PLA منجر به تخریب آن و افزایش گروه‌های مختوم به کربوکسیل می‌شود که منجر به کاهش گرانروی ذاتی و پایداری حرارتی می‌شود. بازپخت حرارتی PLA پیرشده از طریق افزایش واکنش‌های تراکمی منجر به حذف گروه‌های مختوم به کربوکسیل و افزایش وزن مولکولی متوسط می‌شود. البته بایستی شرایط فرایندی مناسبی را در نظر گرفت زیرا دماهای بسیار بالا یا زمان‌های اقامت طولانی تأثیر معکوسی خواهد داشت. در پژوهشی، بلترن (Beltrán) و همکارانش نشان دادند که در نمونه‌ی PLA پیرشده اندکی تخریب‌شده، بازپخت حرارتی در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت منجر به بهبود جزئی گرانروی ذاتی اولیه و نزدیک شدن خواص ساختاری، پایداری حرارتی، سختی و یکپارچگی PLA aged به نمونه‌ی PLA اولیه بکر شد [۱۳].

۲-۲-۲ افزودن پایدارکننده‌ها

به‌منظور کاهش تخریب PLA در حین بازفرآوری، از افزودنی‌هایی نظیر پایدارکننده‌ها استفاده می‌شود. ضداکسایش‌ها از جمله افزودنی‌های ضروری در حین فرایندهای ترکیب‌سازی و دانه‌سازی هستند که از طریق خنثی کردن رادیکال‌ها از تخریب جلوگیری می‌کنند. ضداکسایش‌ها اولیه مانند فنل‌های دارای ممانعت فضایی، جاذب رادیکال‌ها هستند و ضداکسایش‌ها



شکل ۸ مقادیر گرانروی ذاتی PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور افزودنی [۱۷].



شکل ۷ وزن مولکولی PLA خالص و پایدار شده به عنوان تابعی از زمان اختلاط با پایدارکننده [۱۵].

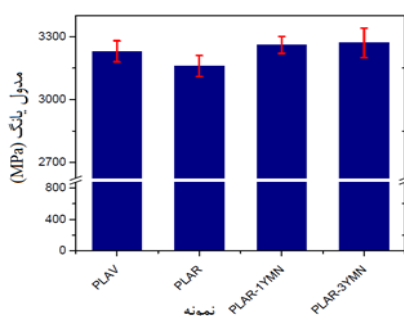
مکانیکی شده در حضور ۰/۱۵ درصد وزنی (PLAR-015P) و ۰/۳ درصد وزنی عامل شاخه‌ای‌کننده پراکسیدی (PLAR-030P) را نشان می‌دهد. گرانروی ذاتی برای نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور دو افزودنی بیشتر از نمونه‌ی فاقد آن‌ها (PLAR) است. این دو افزودنی با باقیمانده‌های PLA واکنش داده، منجر به افزایش اتصالات عرضی، شاخه‌ای شدن و واکنش‌های گسترش زنجیر می‌شوند. اما از طرفی منجر به فرایندهای تخریب نیز می‌شوند. بنابراین اثر کلی افزودنی‌ها وابسته به مقدار مصرفی و میزان تخریب PLA پیر شده پیش از شروع فرایند بازیافت، است [۱۷].

تونا (Tuna) و همکارانش از دو نوع گسترش‌دهنده‌ی زنجیر ایزوسیاناتی (۱،۴-Phenylene Diisocyanate) و نوع تجاری حاوی چند گروه اپوکسیدی (Joncryl ADR-4368) برای بهبود خواص PLA بازیافتی استفاده کردند. Joncryl پلیمر فعال چندعاملی است که ساختار مولکولی PLA را از حالت خطی به ساختار شاخه‌ای یا اتصال عرضی شده تغییر می‌دهد. نتایج این بررسی نشان داد که عوامل گسترش‌دهنده زنجیر باعث بهبود چشمگیر در مدول، استحکام و گرانروی مذاب می‌شوند. همچنین نتایج نشان داد که دی‌ایزوسیانات فعالیت گسترش‌دهندگی زنجیر بالاتری از نوع پلیمری دارد. شکل ۹ مدول ذخیره در مقابل بسامد برای نمونه PLA بازیافتی حاوی ۳ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده زنجیر نشان می‌دهد. به عنوان تابعی از خواص کشسان، مدول ذخیره با افزایش بسامد، افزایش می‌یابد. مدول ذخیره‌ی نمونه‌ی حاوی Joncryl با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد، در حالی که این روند برای نمونه‌ی حاوی دی‌ایزوسیانات کاهش یافته بوده که بیانگر فعالیت شیمیایی متفاوت عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر است. مطابق شکل ۹ (ب)، Joncryl منجر به ایجاد نمودار پله‌ای می‌شود که علت آن ناشی

پایدار شده با تروپولون (PLAT) و پلیمر پایدار شده با کوئینون (PLAQ) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، کوئینون به شدت PLA را پایدار می‌کند و وزن مولکولی با زمان اختلاط کاملاً ثابت می‌ماند. کوئینون‌ها به عنوان پایدارکننده‌های موثرتری در به دام انداختن رادیکال‌ها و حفظ طول زنجیرهای PLA در دماهای فرایندی عمل کردند. از آنجایی که تروپولون پایدارکننده‌ای کاتالیزوری و کوئینون پایدارکننده‌ای اکسیدشونده است، می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزورهای باقیمانده نقش کم‌رنگی در تخریب PLA داشته، سازوکار اصلی تخریب توسط رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود که به شکل موثری توسط کوئینون‌ها به دام می‌افتند [۱۵].

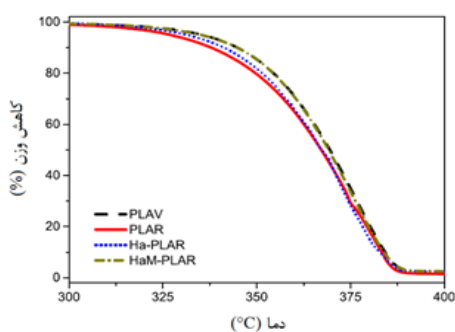
۲-۲-۳ افزودن گسترش‌دهنده زنجیر و شاخه‌ای‌کننده

عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر از طریق ترکیب مجدد زنجیرهای کوتاه PLA بازیافت مکانیکی شده منجر به افزایش وزن مولکولی پلیمر بازیافتی می‌شوند [۱۶]. همچنین تحقیقات نشان داده است که استفاده از عوامل شاخه‌ای‌کننده مانند پراکسیدها، تشکیل رادیکال‌های آزاد را ترغیب می‌کند. بدین ترتیب که این رادیکال‌ها به عنوان عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی عمل کرده، منجر به افزایش وزن مولکولی PLA بازیافتی می‌شوند [۸]. بلترن و همکارانش از دو افزودنی در PLA بازیافت مکانیکی شده استفاده کردند. افزودنی اول عامل گسترش‌دهنده زنجیر برپایه‌ی PLA حاوی گروه‌های اپوکسی فعال و دی‌اندرید بود. افزودنی دوم عامل شاخه‌ای‌کننده‌ی پراکسید آلی با نام دی‌کومیل پراکسید (Dicumylperoxide) بود. شکل ۸ گرانروی ذاتی نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور ۱/۵ درصد وزنی (PLAR-15C) و ۳ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده زنجیر (PLAR-30C) و همچنین نمونه‌های PLA بازیافت

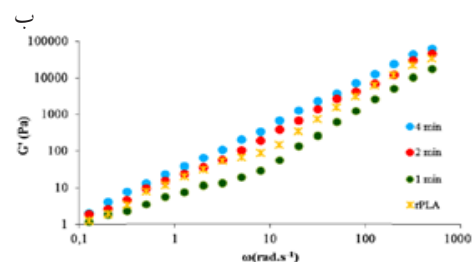
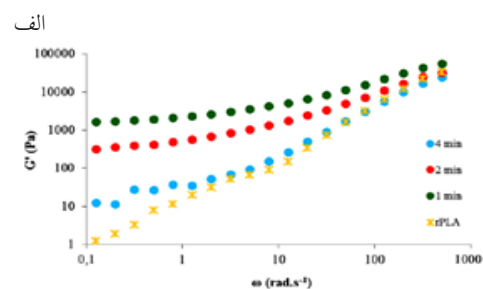


شکل ۱۰ نتایج مدول یانگ برای نمونه‌های مختلف در غیاب و حضور نانوذرات YMN [۲۲].

(YMN) باعث تقویت ماتریس پلیمری شد. همچنین نتایج کلی حاکی از این بود که پلیمر بازیافتی بهبود یافته توسط این نانوذرات برای کاربرد بسته‌بندی مواد غذایی مناسب هستند [۲۲]. در پژوهشی دیگر توسط این محقق، از نانولوله‌های هالوسایت (Halloysite) اصلاح شده با آمینوسیلان استفاده شد که منجر به کاهش تخریب PLA بازیافت مکانیکی شده و بهبود کارایی آن شد. شکل ۱۱ و جدول ۱ نتایج آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) برای نمونه‌ی (PLAV) اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده (PLAR) را نشان می‌دهد. افزودن هالوسایت منجر به بهبود اندک در پایداری حرارتی PLA بازیافت شده مکانیکی شد. علت اول ناشی از آن است که نانورس (Clay) پراکنده شده در ماتریس پلیمری مانند مانع عمل کرده، در نتیجه تخریب حرارتی PLA را به تأخیر می‌اندازد. علت دوم ناشی از این موضوع است که هالوسایت، گروه‌های کربوکسیلی PLA پیر شده را بلوکه می‌کند. این گروه‌های کربوکسیلی در طی مراحل شستشو و پیرش (Ageing) ایجاد می‌شوند و در حین فرایند بازیافت، تخریب پلیمر را تسریع می‌کنند. همچنین در حضور نانولوله‌های سیلانی شده، این گروه‌های کربوکسیلی



شکل ۱۱ منحنی‌های TGA برای نمونه‌ی PLA اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده [۲۳].



شکل ۹ مدول ذخیره در مقابل بسامد برای نمونه PLA بازیافتی در غیاب و حضور ۳ درصد وزنی عامل گسترش دهنده زنجیر الف) دی‌ایزوسیاناتی و ب) Joncryl [۱۸].

از تشکیل ساختار شاخه‌ای با زنجیرهای بلند در PLA بازیافتی توسط این عامل گسترش دهنده زنجیر است [۱۸].

۲-۴-۲ اختلاط با نانوافزودنی‌ها

تقویت‌کننده‌های نانویی مساحت سطح مشترک را افزایش داده، منجر به بهبود کمی عملکرد می‌شود. حضور نانوافزودنی‌ها در ساختار پلیمری به لطف برهمکنش میان زنجیرهای پلیمری و تقویت‌کننده‌های نانویی و همچنین بارهای انتقالی، خواص مکانیکی، رئولوژیکی، سدی (Barrier)، الکتریکی و حرارتی ماتریس را اصلاح می‌کند. خواص عالی در غلظت بسیار کم نانوافزودنی‌ها بدون تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر چگالی، هزینه و خواص نوری به دست می‌آید. هنگامی که پلیمرهای بازیافتی با نانوافزودنی‌ها تقویت می‌شوند، خواص ذکر شده بهبود می‌یابد. نانوکامپوزیت‌ها، موادی سبک‌تر و اقتصادی‌تر از کامپوزیت‌های معمولی هستند [۱۹].

افزودن مقدار اندکی نانوذره مانند عامل هسته‌زا عمل کرده، بلوری شدن PLA بازیافتی را تسهیل می‌بخشد، بدون آن‌که متوسط وزن مولکولی را به شکل چشم‌گیری کاهش دهد [۲۰، ۲۱]. بلترن و همکارانش، نانوذرات یربامیت (Yerba Mate) را از پسماند یربامیت استخراج کرده، برای بهبود خواص PLA بازیافت مکانیکی شده استفاده کردند. نتایج مدول یانگ برای نمونه‌های مختلف مطابق با شکل ۱۰ نشان داد که حضور این نانوذرات

جدول ۱ پارامترهای دمایی بدست آمده از آزمون TGA برای نمونه‌ی PLA اولیه بکر و نمونه‌های PLA بازیافت مکانیکی شده [۲۳].

نام نمونه	PLAV	PLAR	Ha-PLAR	HaM-PLAR
دما				
T_{10} (°C)	۳۴۴/۹	۳۳۷/۹	۳۴۱/۲	۳۴۴/۷
T_{max} (°C)	۳۷۶/۴	۳۷۲/۳	۳۷۳/۲	۳۷۵/۳

مولی بود، منجر به افت عملکرد مکانیکی شد. بنابراین، نتایج نشان داد که به جای بازفرآوری آمیزه‌های PLA/PS، پسماندهای این آمیزه می‌توانند به عنوان افزودنی در حین ترکیب‌سازی پلیمرهای خام یا آمیزه‌های PLA/PS اولیه بکر مناسب باشند [۲۶].

۳ بازیافت PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی

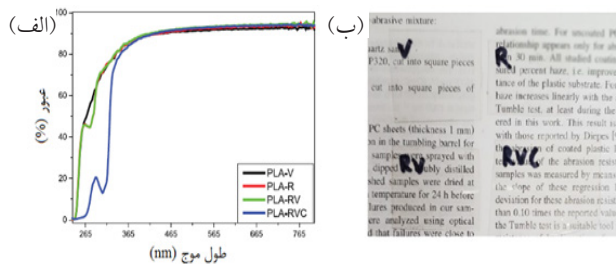
استفاده از الیاف طبیعی برای بهبود عملکرد PLA و کمک به ماندگاری (Sustainability) آن به شکل گسترده‌ای انجام شده است. با این حال، مطالعه روی قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی، موضوعی در دست مطالعه است. بازفرآوری چندمرتب‌ای ممکن است چسبندگی بین‌سطحی میان پرکننده‌ها و ماتریس را افزایش دهد که منجر به افزایش پایداری حرارتی در زیست‌کامپوزیت‌های بازفرآوری‌شده می‌شود. با این حال، به دلیل بازیافت متوالی زیست‌کامپوزیت‌ها ممکن است اثرات تخریبی متفاوتی رخ دهد. این اثرات شامل کاهش طول الیاف و بریدگی زنجیرها در ماتریس هستند که منجر به کاهش جرم مولکولی و افزایش بلورینگی می‌شوند. برای مثال، تحقیقات نشان داد که کامپوزیت‌های PLA/الیاف سلولزی می‌توانند چهار تا پنج مرتبه با موفقیت بدون کاهش قابل توجه در استحکام کششی بازیافت شوند [۲۷]. در کامپوزیت‌های PLA/کتان، با افزایش تعداد دفعات تزریق، جرم مولی، دمای انتقال شیشه‌ای و طول الیاف کاهش یافت؛ اما به دلیل حفظ خواص پس از سه مرتبه تزریق، قابلیت بازیافت این مواد امیدوارکننده بیان شد [۲۸]. همچنین سیسال (Sisal) یکی از الیاف طبیعی اصلی است که برای تقویت پلیمرهای زیستی استفاده می‌شود. مطالعات در رابطه با کامپوزیت‌های PLA/سیسال نشان داد که با افزایش حضور الیاف در زیست‌کامپوزیت‌ها، کیفیت سطح مشترک الیاف با ماتریس پایین می‌آید و نقص‌هایی مانند ترک‌ها، منافذ یا پوسته‌پوسته شدن رخ می‌دهد که تخریب پلیمر در اثر بازفرآوری را تسریع می‌بخشد [۲۹،۳۰].

توسط برهم‌کنش‌های اسید-قلیا با گروه‌های آمینوی نانوذره اصلاح شیمیایی شده، به شکل موثرتری بلوکه می‌شوند. در نتیجه مطابق با جدول ۱، پارامترهای T_{10} و T_{max} برای نمونه‌ی PLA بازیافت مکانیکی شده در حضور هالوسایت اصلاح‌شده با آمینوسیلان (HaM-PLAR) بیشتر از نمونه در حضور هالوسایت اصلاح‌نشده (Ha-PLAR) است که تأییدی بر بهبود پایداری حرارتی نمونه‌ی حاوی نانوذره‌ی اصلاح‌شده با آمینوسیلان است [۲۳].

۲-۲-۵ اختلاط با سایر پلیمرها

افزودن پلیمرهای دیگر به PLA بازیافتی و یا PLA اولیه بکر بایستی از منظر سازگاری و امتزاج‌پذیری به‌درستی بررسی شود [۲۴]. یکی از شاخه‌های اصلی بهبود خواص PLA، نحوه‌ی چقرمه کردن آن از طریق روش‌های متنوع نظیر نرم‌کنندگی، هم‌پلیمری شدن و اختلاط مذاب با پلیمرهای منعطف است. طبق تحقیقات، آمیزه‌سازی فعال، موثرترین روش برای بهبود چقرمگی آمیزه‌های PLA به‌ویژه خاصیت مقاومت به ضربه است. در برخی موارد، آمیزه‌های PLA به‌شدت چقرمه، از طریق افزودن مقدار زیادی پلیمرهای نفتی غیرزیست‌تخریب‌پذیر به‌دست می‌آیند که زیست‌تخریب‌پذیری PLA را به خطر می‌اندازد. همچنین بهبود چقرمگی ضربه معمولاً با کاهش استحکام و سفتی همراه است [۲۵].

تلفیق PLA بازیافت مکانیکی شده با ماتریس‌های پلیمری دیگر به دلیل عملکرد هم‌افزایی که اجزای مختلف می‌توانند به محصول نهایی ارائه دهند، بسیار مورد توجه است. برای مثال آمیزه‌سازی PLA/PS، تولید مقرون‌به‌صرفه PLA را منجر شده و نیز تجزیه‌پذیری بسته‌هایی از جنس PS را افزایش می‌دهد. از این رو، توجه به امکان استفاده مجدد از پسماندهای آمیزه‌ی PLA/PS با نسبت درصد وزنی ۵۰/۵۰ با استفاده از فرآوری چندگانه از طریق اکستروژن و تزریق متمرکز شده است. به‌طور کلی، کاهش گرانیوی ظاهری آمیزه با افزایش دفعات بازفرآوری که ناشی از کاهش جرم



شکل ۱۲ طیف‌های UV-Vis (الف) و تصاویر فیلم‌های (ب) نمونه‌های مختلف [۳۵].

همچنین با توجه به شکل ۱۲ (ب)، فیلم نمونه‌های بازیافتی شفافیت نوری بسیار خوبی دارند، اگرچه که میزان اندکی تاری را نشان می‌دهند [۳۵].

۴-۲ چاپ سه‌بعدی

در سال‌های اخیر، تولید قطعات با استفاده از چاپ سه‌بعدی در صنایع خودروسازی و پزشکی سرعت گرفته است. آزمون‌های مکانیکی نشان داد که چاپ سه‌بعدی با استفاده از PLA بازیافتی گزینه‌ای موفقیت‌آمیز بوده است [۳۶، ۳۷]. اندرسون (Anderson) و همکارانش نشان دادند که در چاپ سه‌بعدی با استفاده از الیاف PLA بازیافتی، استحکام کششی ۱۰/۹ درصد کاهش، استحکام برشی ۶/۸ درصد افزایش و سختی ۲/۴ درصد کاهش یافت؛ اما مدول کششی بدون تغییر باقی ماند. اگرچه میانگین خواص مکانیکی پیش و پس از بازیافت مشابه بود، اما تنوع بیشتری در نتایج الیاف بازیافتی وجود داشت. به علاوه، هنگام چاپ با الیاف بازیافتی، مقداری گرفتگی افشانک وجود داشت، درحالی‌که گرفتگی با الیاف اولیه بکر اتفاق نیفتاد. به‌طور کلی، خواص مکانیکی نمونه‌های چاپ‌شده‌ی سه‌بعدی از الیاف PLA بازیافتی مشابه ویژگی‌های الیاف PLA اولیه بکر بود که باعث ترغیب برای توسعه‌ی بیشتر در زمینه‌ی الیاف بازیافتی برای چاپ سه‌بعدی می‌شود [۳۸].

۵ نتیجه‌گیری

PLAها به تدریج در حال مصرف در زنجیره‌ی پلاستیک‌ها هستند و بنابراین به‌زودی بخش قابل توجهی از پسماندهای پلیمری را دربر خواهند گرفت. تلاش برای یافتن راه‌های بازیابی یا ارزشمندسازی در بهترین کیفیت ممکن، موضوعی جذاب در میان محققان و فناوران است.

بازیافت PLA را میتوان از طریق شیمیایی یا مکانیکی انجام داد. بازیافت مکانیکی جذاب‌ترین روش بازیافت از نظر عملیاتی و اقتصادی است. با این وجود، اکسایش حرارتی-مکانیکی

۴ کاربرد PLA بازیافتی

تولید و مصرف PLA طی سال‌های گذشته به‌طور پیوسته رشد کرده است و از ۲۰۰ کیلو تن در سال ۲۰۱۸ فراتر رفته است [۳۱]. چنین افزایشی را می‌توان به توسعه‌ی درجه‌های جدید با خواص بهبودیافته مربوط دانست که امکان استفاده از PLA را در طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و نساجی فراهم می‌کند [۳۲]. رشد مصرف این پلیمر زیستی، اهمیت بازیافت آن برای تولید کالاهای PLA بازیافتی با کیفیت بالا را افزایش می‌دهد. در ادامه به دو کاربرد مهم PLA بازیافتی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی پرداخته می‌شود.

۴-۱ بسته‌بندی مواد غذایی

PLA پلیمری بر پایه‌ی زیستی است که در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی یکی از بهترین جایگزین‌ها برای پلیمرهای بر پایه‌ی سوخت فسیلی است. اغلب PLA مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی تنها یک بار مصرف می‌شوند. بنابراین، امکان بازیافت پلیمر استفاده‌شده از طریق فرایند بازیافت مکانیکی منطقی به نظر می‌رسد [۳۳، ۳۴].

بلترن و همکارانش در طول بازفروری PLA پیرشده، مقداری PLA اولیه بکر و یک گسترش‌دهنده زنجیر تجاری افزودند. این گسترش‌دهنده زنجیر، مسترچی بر پایه‌ی PLA حاوی گروه‌های اپوکسی فعال و دی‌انیدرید است. طبق انتظار نتایج نشان داد که بازیافت باعث تخریب PLA شده، بر پایداری حرارتی و خواص مکانیکی تأثیر منفی می‌گذارد. با این حال، افزودن PLA اولیه بکر و گسترش‌دهنده‌ی زنجیر منجر به افزایش گرانیوی ذاتی تا ۹ درصد و سختی و یکپارگی تا ۸ درصد در مواد بازیافتی شد. از طرفی خواص نوری نقش کلیدی در کاربردهای بسته‌بندی به ویژه در بسته‌بندی مواد غذایی ایفا می‌کند. شکل ۱۲ (الف) نتایج طیف‌سنجی UV-Vis برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. نمونه PLA-RV از نوع بازیافتی حاوی ۵۰ درصد وزنی PLA اولیه بکر و نمونه PLA-RVC از نوع بازیافتی حاوی ۵۰ درصد وزنی PLA اولیه بکر به همراه ۱/۵ درصد وزنی عامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر است. مطابق با شکل ۱۲ (الف)، نمونه PLA-RVC جذب مهمی در حدود ۳۰۵ نانومتر نشان می‌دهد که ناشی از بخش‌های آروماتیک موجود در گسترش‌دهنده‌ی زنجیر حاوی دی‌انیدرید پیروملیتیک (Pyromellitic Dianhydride) است. این نتایج نشان داد که افزودن این نوع گسترش‌دهنده‌ی زنجیر ممکن است محافظت در برابر پرتو فرابنفش را فراهم کند که از دیدگاه کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مهم است.

زنجیره‌های پلیمری از جمله بریدگی زنجیره‌ی پلیمری و کاهش جرم مولکولی در طول بازفرآوری رخ می‌دهد. معمولاً PLA بازیافت مکانیکی شده خواص فیزیکی-مکانیکی و حرارتی ضعیف‌تری در مقایسه با PLA اولیه بکر دارد. از این رو، استفاده از راهکارهای مناسب برای ارتقای خواص PLA بازیافتی امری ضروری است. در نتیجه مروری بر روش اصلاح حرارتی PLA بازیافتی مانند بازپخت حرارتی، روش‌های اصلاح شیمیایی در حضور پایدارکننده‌ها، عوامل گسترش‌دهنده‌ی زنجیر و شاخه‌ای‌کننده و در انتها روش

مخلوط کردن PLA بازیافتی با نانوافزودنی‌ها یا سایر پلیمرها برای ارتقای خواص انجام شد. در ادامه به قابلیت بازیافت زیست‌کامپوزیت‌های PLA تقویت‌شده با الیاف طبیعی مختلف پرداخته شد. در انتها از طریق بهبود خواص PLA بازیافتی، مطالعه در زمینه‌ی استفاده از این مواد در کاربردهایی چون بسته‌بندی مواد غذایی و چاپ سه‌بعدی صورت گرفت. به‌طور کلی، زمینه‌ی بازیافت مکانیکی PLA و ارتقای خواص PLA بازیافتی، گستره‌ی وسیعی از فرصت‌ها را ارائه می‌دهد و نیازمند تحقیقات و سرمایه‌گذاری‌های بیشتری است.

مراجع

1. Castro-Aguirre E., Iniguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R., Poly (lactic acid)-Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 333-366, **2016**.
2. Farah S., Anderson D. G., Langer R., Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications-A Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367-392, **2016**.
3. Paping S., Malakul P., Trungkavashirakun R., Wenun P., Chom-in T., Nithitanakul M., Comparative Assessment of the Environmental Profile of PLA and PET Drinking Water Bottles from a Life Cycle Perspective, *Journal of Cleaner Production*, 65, 539-550, **2014**.
4. Soroudi A., Jakubowicz I., Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites: A Review, *European Polymer Journal*, 49, 2839-2858, **2013**.
5. Piemonte V., Sabatini S., Gironi F., Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?, *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 640-647, **2013**.
6. McKeown P., Jones M. D., The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustainable Chemistry*, 1, 1-22, **2020**.
7. De Andrade M. F. C., Souza P. M., Cavalett O., Morales A. R., Life Cycle Assessment of Poly (Lactic Acid)(PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting, *Journal of Polymers and the Environment*, 24, 372-384, **2016**.
8. Badia J., Ribes-Greus A., Mechanical Recycling of Polylactide, Upgrading Trends and Combination of Valorization Techniques, *European Polymer Journal*, 84, 22-39, **2016**.
9. Badia J., Strömberg E., Ribes-Greus A., Karlsson S., Assessing the MALDI-TOF MS Sample Preparation Procedure to Analyze the Influence of Thermo-oxidative Ageing and Thermo-mechanical Degradation on Poly (Lactide), *European Polymer Journal*, 47, 1416-1428, **2011**.
10. Cuadri A., Martín-Alfonso J., Thermal, Thermo-oxidative and Thermomechanical Degradation of PLA: A Comparative Study Based on Rheological, Chemical and Thermal Properties, *Polymer Degradation and Stability*, 150, 37-45, **2018**.
11. Badia J., Strömberg E., Karlsson S., Ribes-Greus A., Material Valorisation of Amorphous Polylactide. Influence of Thermo-mechanical Degradation on the Morphology, Segmental Dynamics, Thermal and Mechanical Performance, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 670-678, **2012**.
12. Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Moraczewski K., Stepczyńska M., Karasiewicz T., Characterisation of Multi-extruded Poly (lactic acid), *Polymer Testing*, 28, 412-418, **2009**.
13. Beltrán F. R., Climent-Pascual E., María U., Urreaga J. M., Effect of Solid-state Polymerization on the Structure and Properties of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 171, 109045, **2020**.
14. Cavallo E., He X., Luzi F., Dominici F., Cerrutti P., Bernal C., UV Protective, Antioxidant, Antibacterial and Compostable Polylactic Acid Composites Containing Pristine and Chemically Modified Lignin Nanoparticles, *Molecules*, 26, 126, **2021**.
15. Pillin I., Montrelay N., Bourmaud A., Grohens Y., Effect of Thermo-mechanical Cycles on the Physico-chemical Properties of Poly (lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 93, 321-328, **2008**.
16. Benvenuta-Tapia J. J., Vivaldo-Lima E., Reduction of Molar Mass Loss and Enhancement of Thermal and Rheological Properties of Recycled Poly (lactic acid) by Using Chain Extenders Obtained from RAFT Chemistry, *Reactive and Functional Polymers*, 153, 104628, **2020**.
17. Beltrán F. R., Infante C., Orden M. U., Urreaga J. M., Mechanical Recycling of Poly (lactic acid): Evaluation of a Chain Extender and a Peroxide as Additives for Upgrading the Recycled Plastic, *Journal of Cleaner Production*, 219, 46-56, **2019**.
18. Tuna B., Ozkoc G., Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 983-993, **2017**.
19. López de Dicastillo C., Velásquez E., Rojas A., Guarda A., Galotto M. J., The Use of Nanoadditives within Recycled Polymers for Food Packaging: Properties, Recyclability, and Safety, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19, 1760-1776, **2020**.
20. Beltrán F. R., Gaspar G., Chomachayi M. D., Jalali- Arani A., Lozano-Pérez A. A., Cenis J. L., Influence of Addition of Organic Fillers on the Properties of Mechanically Recycled PLA, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 24291-24304, **2021**.
21. Tesfaye M., Patwa R., Gupta A., Kashyap M. J., Katiyar V., Recycling of Poly (lactic acid)/Silk Based Bionanocomposites

- Films and its Influence on Thermal Stability, Crystallization Kinetics, Solution and Melt Rheology, *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 580-594, **2017**.
22. Beltrán F. R., Arrieta M. P., Gaspar G., Orden M. U., Martínez Urreaga J., Effect of Lignocellulosic Nanoparticles Extracted from Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) on the Structural, Thermal, Optical and Barrier Properties of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Polymers*, 12, 1690, **2020**.
23. Beltrán F., De La Orden M., Urreaga J. M., Amino-modified Halloysite Nanotubes to Reduce Polymer Degradation and Improve the Performance of Mechanically Recycled Poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 4046-4055, **2018**.
24. Imre B. Pukánszky B., Compatibilization in Bio-based and Biodegradable Polymer Blends, *European Polymer Journal*, 49, 1215-1233, **2013**.
25. Liu H. Zhang J., Research Progress in Toughening Modification of Poly (lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1051-1083, **2011**.
26. Hamad K., Kaseem M., Deri F., Effect of Recycling on Rheological and Mechanical Properties of Poly (lactic acid)/Polystyrene Polymer Blend, *Journal of Materials Science*, 46, 3013-3019, **2011**.
27. Lopez J., Girones J., Mendez J., Puig J., Pelach M., Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream, *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 96-103, **2012**.
28. Le Duigou A., Pillin I., Bourmaud A., Davies P., Baley C., Effect of Recycling on Mechanical Behaviour of Biocompostable Flax/Poly (l-lactide) Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1471-1478, **2008**.
29. Gil-Castell O., Badia J., Kittikorn T., Strömberg E., Martínez-Felipe A., Ek M., Hydrothermal Ageing of Polylactide/Sisal Biocomposites, Studies of Water Absorption Behaviour and Physico-Chemical Performance, *Polymer Degradation and Stability*, 108, 212-222, **2014**.
30. Gil-Castell O., Badia J., Kittikorn T., Strömberg E., Ek M., Karlsson S., Impact of Hydrothermal Ageing on the Thermal Stability, Morphology and Viscoelastic Performance of PLA/Sisal Biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 132, 87-96, **2016**.
31. Chinthapalli R., Skoczinski P., Carus M., Baltus W., Guzman D., Káb H., Biobased Building Blocks and Polymers-global Capacities, Production and Trends, *Industrial Biotechnology*, 15, 237-241, **2019**.
32. Cecchi T., Giuliani A., Iacopini F., Santulli C., Sarasini F., Tirillò J., Unprecedented High Percentage of Food Waste Powder Filler in Poly Lactic Acid Green Composites: Synthesis, Characterization, and Volatile Profile, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 7263-7271, **2019**.
33. Xiao D., Qing S., Chen P., Yu Z., Xiao H., Wang X., Development of Recycled Polylactic Acid/Oyster Shell/Biomass Waste Composite for Green Packaging Materials with Pure Natural Glue and Nano-fluid, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 26276-26304, **2020**.
34. Beltrán F., Lorenzo V., Orden M., Martínez-Urreaga J., Effect of Different Mechanical Recycling Processes on the Hydrolytic Degradation of Poly (l-lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 133, 339-348, **2016**.
35. Beltrán F., Barrio I., Lorenzo V., Del Río B., Martínez Urreaga J., Orden M., Valorization of Poly (lactic acid) Wastes Via Mechanical Recycling: Improvement of the Properties of the Recycled Polymer, *Waste Management & Research*, 37, 135-141, **2019**.
36. Zhao P., Rao C., Gu F., Sharmin N., Fu J., Close-looped Recycling of Polylactic Acid Used in 3D Printing: An Experimental Investigation and Life Cycle Assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197, 1046-1055, **2018**.
37. Cisneros-López E., Pal A., Rodriguez A., Wu F., Misra M., Mielewski D., Recycled Poly (lactic acid)-Based 3D Printed Sustainable Biocomposites: A Comparative Study with Injection Molding, *Materials Today Sustainability*, 7, 100027, **2020**.
38. Anderson I., Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 4, 110-115, **2017**.