

## Enzimi za hidrolizu poliestera

Ivana Čorak, mag. ing. techn. text.  
Prof. dr. sc. Tanja Pušić, dipl. ing.  
Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk, dipl. ing.  
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet  
Zagreb, Hrvatska  
e-mail: anita.tarbuk@ttf.unizg.hr  
Prispjelo 1.6.2019.

UDK 677.494.674:677.027:677.042  
Pregled

*U radu je sustavno obrađena enzimatska hidroliza poliestera, ekološki prihvatljivog procesa koji se odvija pri atmosferskom tlaku, umjerenim temperaturama i blagim pH uvjetima, čime se smanjuju troškovi proizvodnje, potrošnje energije, jača svjesnost ekološkoj prihvatljivosti i poboljšava kvaliteta i funkcionalnost proizvoda. Prednosti enzimatske obrade na tekstilnim supstratima u odnosu na alkalnu hidrolizu je poboljšana površinski izgled, smanjene tendencije stvaranja pilinga, poboljšana opip i mekoća. Prema istraženom literaturi kutinaze bi bile najbolji izbor za hidrolizu površine poliesterskih materijala jer pokazuju svojstva slična lipazama (hidroliza netopljivih supstrata) i esterazama (hidroliza topljivih supstrata) što im omogućava djelovanje na različite vrste topljivih i netopljivih estera.*

**Ključne riječi:** tekstil, poli(etilen-tereftalat), hidroliza, enzimi, lipaze, kutinaze, esteraze

### 1. Uvod

Poliesterska vlakna su skupina vlakana izgrađenih od makromolekula – sintetiziranih polimera linearne građe za koje je karakteristično prisustvo esterskih (-CO-O-) veza koje povezuju konstitucijske jedinice i po kojima je cijela skupina dobila naziv. Međunarodna kratica poliesterskih vlakana prema BISFA-*International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres*) je PES [1, 2]. U skupini poliesterskih vlakana najzastupljeniji je poli(etilen-tereftalat), PET, koji prema podacima iz 2017. godine predstavlja 50 % od ukupno proizvedenih umjetnih vlakana [3, 4], od čega se 14 % proizvodi od recikliranog PET-a [4]. Poliesterska vlakna su na prvom mjestu u ukupnoj proizvodnji vlakana s

udjelom od oko 55 % (drugo mjesto pripada pamučnim vlaknima s udjelom od oko 27 %) [5]. Glavni razlozi su svojstva ovih vlakana koja odgovaraju potrebama za razne vrste proizvodnje i proizvoda, od vlakana za tekstilnu i odjevnu industriju, tehnički tekstil, do materijala za razne tehničke proizvode. Razmatrajući ukupnu proizvodnju poliestera (2016. - 76,66 mil. t) prema namjeni najveći udio pripada proizvodnji vlakana i to filamenata (44 %) i vlasastih vlakana (20,2 %). Slijedi udio proizvodnje plastičnih masa (27,5 %) te filmova (5,3 %) i drugih masa (2,9 %) [5]. Budući da je u skupini poliesterskih vlakana na tržištu najznačajnije poli(etilen-tereftalatno (PET) vlakno u nastavku se navode razmatranja vezana za to vlakno.

U posljednje vrijeme PET vlakna i PET polimerni materijali, posebno u obliku plastične ambalaže i boca, često se vežu uz ekološka pitanja.

PET nije opasan za okoliš ni zdravlje, ali zbog njegove velike zastupljenosti, odnosno znatnog volumnog udjela u otpadu, slabe biorazgradivosti (otpornosti na atmosferska i biološka sredstva) i problema s otpuštanjem mikroplastike, često se svrstava kao ekološki neprihvatljiv materijal. Jedan od jednostavnijih ekološki i ekonomski prihvatljivih rješenja ovih problema je povećanje udjela proizvodnje recikliranog PET-a, zbog dva razloga:

- smanjenja porasta volumena plastičnog otpada;
- generiranja dodane vrijednosti materijalima niže vrijednosti, od-

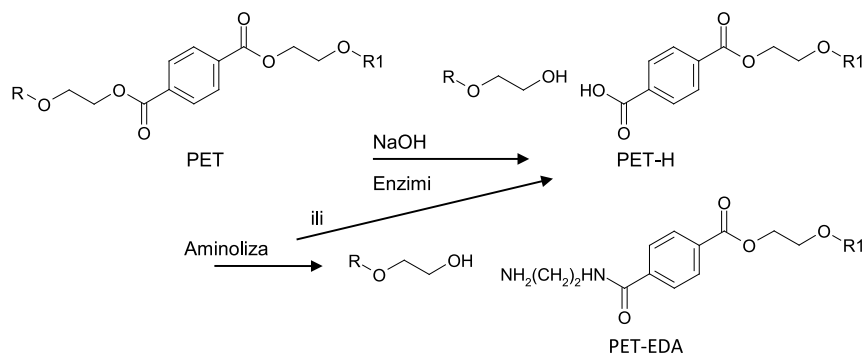
nosno postizanje materijala veće vrijednosti. [3, 6-8].

## 2. Svojstva i razgradnja PET vlakana

PET je semi-kristalni termoplastični polimer koji se dobiva reakcijom esterifikacije etilen glikola (EG) i tereftalne kiseline (TPA) ili iz etilenglikola i dimetilteftalata (DMT) reakcijom alkoholne transesterifikacije [9, 10]. Vlakna se ispredaju suhim postupkom iz taline PET-a uz istovremeno istezanje što omogućuje bolju orijentaciju (paraleliziranje) molekula unutar strukture vlakana (prema zamišljenoj osi vlakana) što pospješuje povezivanje susjednih molekula vodikovim i van der Waalsovima vezama. Vodikove veze nastaju između karbonilnih i metilenskih skupina polimernih molekula. Ispredena vlakna odnosno filamentne pređe mogu biti potpuno istegnute, odnosno potpuno orijentirane strukture (engl. *Fully Oriented Yarn* – FOY ili *Fully Drawn Yarn* - FDY) ili djelomično orijentirane strukture (eng. *Partially Oriented Yarn* – POY), a filamenti se mogu rezati na određene duljine vlaske - vlasasta vlakna. Dobra orijentacija unutrašnje strukture vlakna generira većim udjelom kristaliničnih područja, od 65 do 85 %. PET se ispreda suhim postupkom ispredanja iz taline, pritom se varijacijom proizvodnih parametara ispredanja (brzine, temperature, omjera istezanja i dr.) utječe na varijacije svojstava vlakana [9-12].

Svojstva PET vlakna, uz relativno jednostavan proces proizvodnje, razlog su njihove široke primjene i zastupljenosti na tržištu, i to: čvrstoća, otpornost na habanje, otpornost na djelovanje kemikalija, svjetlosti i mikroorganizama, otpornost na gužvanje, dimenzijska stabilnost, brzo sušenje (slaba apsorptivnost, R 0,2-0,5 %), jednostavnost njege (pranja) [13].

Uz dobra svojstva, PET vlakna imaju i svojstva koja su za neke primjene nepovoljna, npr. svojstvo hidrofob-



Sl.1 Hidroliza i aminoliza PET-a [45]

nosti, koje je posljedica kemijske građe, odnosno posljedica nedostatka polarnih skupina u polimernom lancu. Hidrofobnost dodatno uzrokuje sklonost zaprljanju (vezivanju nečistoća, ulja, pigmenata i dr.). Osim toga imaju sklonost pilingu, stvaranju statičkog naboja (elektriciteta), slabu apsorptivnost (mogućnost bojadisanja) i biorazgradivost. Oligomeri koji nastaju na površini vlakna za vrijeme termičkih i hidrotermičkih obrada su također nepoželjni jer izazivaju poteškoće u procesima oplemenjivanja i bojadisanja, kao i u procesima mehaničke prerade vlakana gdje se radi pri povišenoj temperaturi i velikim brzinama. Tijekom visokotlačnog bojadisanja može doći do taloženja na aparatima za bojadisanje kao i nakupljanja na materijalu, što dovodi do nejednolikog obojenja ili nejednolike obrade. Nekoć su se ekstrahirali hladnim organskim otapalima za potrebe ispitivanja njihove prisutnosti gravimetrijom ili UV-spektroskopijom, no danas su ova otapala zabranjena u otvorenim sustavima, primjerice dioksan, kloroform, trikloretan, ksilen i dr. Modifikacijom oblika, konstrukcijom i izradom mješavina mogu se postići željene korekcije svojstava u ovisnosti o zahtijevanim svojstvima proizvoda. Tako npr. u mješavini s pamukom i drugim celuloznim vlaknima te profiliranjem vlakana postiže se bolji opip i hidrofilnost [14-37].

Radi poboljšanja određenih svojstava tekstilnih materijala od PET vlakana često se provode površinske modifikacije PET-a, pri čemu kemijske metode uključuju alkalnu hidrolizu i aminolizu (sl.1), obradu ozonskim

plinom, grafting korona hidrolizu, modifikaciju enzimima, sol-gel postupak, metodu mikroenkapsulacije i obradu različitim reagensima. Ove metode i postupci mogu dovesti do potpune depolimerizacije PET-a do monomera, ili djelomične (parcijalne) depolimerizacije do oligomera i drugih kemijskih čestica. Kod recikliranja se razgradnja može provoditi do monomera, dok se kod površinske modifikacije PET materijala modificira samo površina vlakana [7, 24, 35, 38-41]. Fizikalne metode uključuju korona pražnjenje, laser, zračenje elektrona, neutrona i ionskih zraka [42]. Posljednjih godina istražuju se različiti enzimi za modifikaciju površine, pri čemu produženo vrijeme hidrolize dovodi do potpune razgradnje što doprinosi biorazgradnji, tj. recikliranju [19-23, 25, 29-34, 39, 40, 43-68].

Hidroliza je topokemijska reakcija PET-a vodom u kiselom, alkalnom ili neutralnom mediju koja vodi do potpune depolimerizacije do monomera – TPA i EG. Pri potpunoj razgradnji, vrijeme reakcije varira od nekoliko do 30 minuta na visokoj temperaturi i pod visokim tlakom i nema potrebe za dodatkom pomoćnih sredstava poput katalizatora ili neutralizatora. Za površinsku modifikaciju tekstila uvjeti obrade ovise o učincima koji se žele postići [7, 71-73].

### 2.1. Alkalna hidroliza PET-a

Alkalna hidroliza poliesterskog vlakna može se odvijati s NaOH i KOH koncentracije 4-20 %, a koristi se za kemijsku modifikaciju njihove površine u svrhu dobivanja tekstilnog ma-

terijala koji je izgledom i opipom sličan prirodnoj svili. Ova obrada je imala široku primjenu sve do pojave generacije novih poliesterskih vlakana, odnosno mikrovlakana finoće manje od 1 dtex. Alkalna hidroliza PET-a s NaOH odvija se hidrolizom iona na karbonilnoj skupini u poliesterskom lancu (sl.1). Alkalno djelovanje je ograničeno na površinu PET-a jer visoko ionizirane komponente poput otopine natrijevog hidroksida ne mogu difundirati u masu zbog izrazito nepolarnih karakteristika PET-a [7, 35, 40, 45, 73-80, 82]. Obradom dolazi do pojave kratera ili oštećenja na površini, smanjuje se promjer vlakna i gubi masa materijala, postiže veća hidrofilnost, bolja apsorpcijska i bojadisarska svojstva te smanjuje nabijanje statičkim elektricitetom. Nedostatci alkalne hidrolize su visoke temperature za vrijeme postupka, upotreba jakih lužina koje uzrokuju nepovratna oštećenja (gubitak čvrstoće, požućenje materijala) ako se postupak ne provodi pod strogo kontroliranim uvjetima te visok stupanj opterećenja okoliša [29, 31, 32, 35, 37, 52, 70, 82-84]. Neki kationski tenzidi su se pokazali kao dobri katalizatori ili akceleratori alkalne hidrolize [78-80, 85].

Budući da alkalna hidroliza poboljšava hidrofilnost uz negativan učinak na čvrstoću PET materijala, sve više dolazi do primjene enzima u modifikaciji površine. Enzimatska modifikacija poboljšava hidrofilnost bez smanjenja čvrstoće PET materijala [20-23, 25, 27, 43, 68, 69].

## 2.2. Enzimatska hidroliza PET-a

Enzimi su biološki katalizatori koji ubrzavaju kemijske reakcije. Reakcija se odvija uz nižu energiju aktivacije, a postiže se nastajanjem međuprodukta (intermedijera) enzim-supstrat. Enzimi se vežu za supstrat vodikovim, ionskim i van der Waalsovima vezama te cijepaju karakterističnu vezu supstrata. Svaki enzim katalizira određenu reakciju, a budući da iz reakcije izlazi nepromijenjen može ponovno sudjelovati u sljedećoj bio-

kemijskoj reakciji sve dok se njegovo djelovanje ne zaustavi [86].

Ovisno o tipu kemijske reakcije kojom djeluju, enzimi se dijele na šest glavnih skupina: oksidoreduktaze (EC 1), transferaze (EC 2), hidrolaze (EC 3), liaze (EC 4), izomeraze (EC 5) i ligaze (EC 6). Većina enzima korištenih u tekstilnoj industriji pripadaju razredu hidrolaza, npr.  $\alpha$ -amilaze u procesu odškrobljavanja, pektinaze u iskuhavanju i drugo [87-89].

Za modifikaciju površine PET materijala može se primijeniti više vrsta enzima, kategoriziranih na sljedeći način [21, 36, 65, 83, 87, 89]:

- EC 3 – hidrolaze,
- EC 3.1 – esteraze,
- EC 3.1.1 – hidrolaze karboksilnih estera,
- EC 3.1.1.3 – triacilglicerol lipaze,
- EC 3.1.1.74 – kutinaze,
- EC 3.1.1.101 – PETaze (PET hidrolaze),
- EC 3.1.1.102 – MHETaze (MHET hidrolaze, mono(etilen tereftalat) hidrolaze).

Među hidrolitičkim enzimima, osim esteraza i lipaza, enzimi poput kutinaza ili polihidroksialkanoata djeluju na prirodne poliestere i mogu imati depolimerizirajući potencijal [44]. Za enzimatsku hidrolizu PET-a primjenjuju se enzimi iz skupine hidrolaza, od kojih su najznačajnije esteraze, lipaze i kutinaze [88]. Zbog svoje veličine, enzimi su aktivni samo na površini gdje se povećava broj hidroksilnih i karboksilnih skupina, a glavna karakteristika vlakana ostaje nepromijenjena [20, 22, 29, 32, 33, 37, 43-45, 52, 66, 90, 91]. Zanimljivo je da čak i unutar jednog razreda enzima (npr. kutinaze), pojedinačni predstavnici pokazuju značajno drugačije aktivnosti na PET-u. Primjeri su komercijalno dostupni enzimi *Evo Hydrolase* (Evocatal GmbH) i NS 29061 (Novozymes) koji daju bolje rezultate na svojstva hidrofilnosti PET vlakana u usporedbi s enzimima TfCut2 (*Thermobifida fusca* kutinaza) i Texazym PES (Inotex), koji daju rezultate hidrofilnosti slične konvencionalnoj NaOH obradi. Dobivena

hidrofilnost se može postići u znatno blažim uvjetima i u kraćem vremenu bez korištenja kemikalija. Unatoč pripadnosti ova četiri enzima istoj skupini, hidrolaze, izvor, način djelovanja i reaktivnost supstrata su drugačiji [29, 34].

Prilikom enzimatske razgradnje PET-a, mora se obratiti pozornost na [92]:

1. temperaturu reakcije (po mogućnosti oko T<sub>g</sub>),
2. apsorptivnost vode, visoko povećana s temperaturom, kristaliničnošću i orijentacijom polimernih lanaca,
3. kristaliničnost,
4. orijentaciju polimernih lanaca,
5. površinsku topologiju, ovisno o kristaliničnosti i orijentaciji polimernih lanaca.

Dakle, enzim koji hidrolizira PET bi morao biti enzimatski aktivan i termički stabilan iznad 67 °C (temperatura staklišta, T<sub>g</sub> PET 80-110 °C) jer tada PET ima dovoljnu pokretljivost molekula - veće amplitude vibracija, translacije i unutarnje rotacije [93].

Na tržištu se nalazi široki spektar enzima, međutim samo neki od njih se koriste za hidrolizu PET-a. Aktivni enzimi na PET supstratu uključuju: kutinaze, lipaze, karboksilesteraze, amilaze, celulaze, proteaze, esteraze, nitrilaze, katalaze, peroksidaze, lakaze i enzime koji razgrađuju pektin. Osim navedenih enzima, enzim koji se primjenjuje za poboljšanje hidrofilnosti vlakana je i papain za degradaciju alifatskih poliestera. Papain pokazuje amidaznu i esteraznu aktivnost te ima široku industrijsku primjenu, uključujući primjenu u farmaceutskoj industriji, preradi hrane, kozmetici, papirima i tekstilu [1, 20, 22, 23, 25, 30-32, 37, 39, 44, 47, 48, 50, 54-57, 60-62, 64, 65, 67, 72, 86, 94, 95].

Najčešće enzime sposobne za razgradnju PET-a izlučuju različite gljivice i bakterije. Visoku aktivnost pokazuju enzimi uglavnom izlučeni iz termofilnih mikroorganizama poput *Thermomyces insolens* i nekoliko vrsta *Thermobifida* [96, 97].

### 2.2.1. Esteraze

Esteraze su enzimi iz kategorije hidrolaza (EC 3.1) koji kataliziraju reakciju esterske veze, ali se smatra da imaju manji potencijal od kutinaza i lipaza [48]. Imaju sposobnost cijepanja polimera PET-a, čime se poboljšava hidrofilnost, vezanje kationskog bojila i kvašenje. Ova svojstva poboljšavaju uklanjanje masnih zaprljanja i pilinga u odnosu na neobrađena PET vlakna [64].

Površinska modifikacija PET-a odvija se esterazama dobivenim iz mikroorganizama vrsta *Nocardia*, *Thermomonospora fusca* KW3b, *Melanocarpus albomyces steryl* i *Bacillus*. Nespecifična esteraza, karboksilesteraza, razgrađuje molekule vode karboksilestera u njegove komponente - alkohol i karboksilnu kiselinu [21].

### 2.2.2. Lipaze

Lipaze (EC 3.1.1.3) su enzimi hidrolaze koje mogu hidrolizirati estersku vezu u PET-u. Otkrio ih je C. Bernard 1856. godine u gušterači kao enzime koji hidroliziraju vodonetopljive kapi ulja i pretvaraju ih u vodotopljive produkte. Danas se dobivaju iz bakterija i gljivica, a broj dostupnih lipaza (triacilglicerol hidrolaza) je značajno porastao od 1980. godine kao rezultat kloniranja i izlučivanja enzima iz mikroorganizama. Lipaze su netoksični obnovljivi biokatalizatori. Imaju dobru stabilnost i aktivni su u širokom rasponu organskih kapljevine te im ne treba dodavati pomoćna sredstva [96, 98-100]. Reakcije katalizirane lipazama se mogu odvijati u blagim uvjetima, uglavnom na niskim temperaturama, pri neutralnom pH, pod uobičajenim tlakom. Koriste se za hidrolitičku razgradnju masti (triacilgliceridi) u glicerol i masnu kiselinu u raznim industrijskim područjima, poput tekstila, papira, deterdženata, kozmetike, farmaceutskih preparata. Lipaze mogu katalizirati i hidrolizu estera u vodenoj otopini i sintezu estera u nevodenom mediju [21, 22, 101]. Imaju dodatni mali peptidni segment koji pokriva centar aktivnosti, a upravo ta aktivna

strana postaje dostupna supstratu [33, 52, 102].

Lipaze za hidrolizu PET-a dobivaju se iz [34, 37, 45, 48, 51, 53, 64]: *Candida cylindracea*, *Pseudomonas sp.*, *Aspergillus oryzae* CCUG 33812, *Egyptian bacillus*, *Humilica insolens*, *Fusarium solani*, *Thermomyces lanuginosus*, *Candida antarctica*, *Burkholderia sp.*, *Triticum aestivum*, *Humicola sp.*, *Candida sp.*, *Penicillium roqueforti*.

Istražena je biorazgradnja aromatskih i alifatskih poliestera lipazama dobivenih iz *Candida cylindracea* i *Pseudomonas* vrsta. Uočeno je da u slučaju alifatske supstance dolazi do postupnog povećanja stupnja degradacije s porastom koncentracije enzima do granične vrijednosti. Nakon granične vrijednosti daljnji porast koncentracije enzima nema učinka jer je cijela polimerna površina adsorbirala proteine (enzime) te se suvišni proteini više ne mogu akumulirati. U ovom slučaju se degradacija izravno odnosi na razgradnju esterskih veza. Obrada lipazama rezultira u poboljšanju bojadisarskih svojstava, poboljšanju kvašenja te apsorpcijskih svojstava PET tkanina [21, 64].

### 2.2.3. Kutinaze

Prva izolirana kutinaza iz *Fusarium solani* je pročišćena 1970. godine. Kutinaze (EC 3.1.1.74) su izvanstanični hidrolitički enzimi, najmanji članovi obitelji  $\alpha/\beta$  hidrolaza, koji razgrađuju kutin, poliester sastavljen od hidroksi i epoksi masnih kiselina. Sadrže tipičnu Ser-His-Asp katalitičku trijadu aminokiselina koja se nalazi i kod lipaza, esteraza, proteaza i amidaza. Kutinaze kataliziraju reakcije hidrolize estera u vodenom mediju, ali se koriste i za esterifikaciju i transesterifikaciju (nevodeni uvjeti) velikih i malih molekula. Stoga, predloženi su kao alternativni katalizatori za lipaze, posebno za široko primjenjive lipaze B od *C. antarctica* (CaLB). Zanimljivo je da kutinaze hidroliziraju ne samo kutin, već i vodonetopljive trigliceride, vodotopljive estere poput *p*-nitrofenil butirata

(*p*NPB), umjetna vlakna (poli(etilen-tereftalat) – PET; polilaktidna - PLA), i dr. Radi toga se kutinaze smatraju međuproduktima (intermedijerima) između lipaza i esteraza [11, 21, 23, 63, 98, 99, 103-108].

Kutinaze se mogu koristiti u deterdžentima za pranje rublja i posuđa kao lipolitički enzim za uklanjanje masti. Kutinaza iz *Fusarium solani pisi* je učinkovitija u uklanjanju masti u usporedbi s deterdžentom koji sadrži lipazu *Lipolazom*. Kutinaze se također koriste u deterdžentima koji uz pranje poliesterskih materijala imaju učinak na smanjenje pilinga. Kao sastojak deterdženta, kutinaze dodatno smanjuju redepoziciju zaprljanja pri pranju proizvoda od PET vlakana, ako se koriste u višestrukim ciklusima pranja. Reakcije hidrolize i sinteze katalizirane kutinazama imaju potencijalnu primjenu u mnogim područjima, npr.: hidroliza mliječne masti, oleokemijska industrija, sinteza strukturiranih triglicerida, polimera i tenzida, bio pranje i sinteza kiralnih spojeva [34, 63, 109]. Kutinaze se koriste i za recikliranje PET-a [91, 110, 111].

*Fusarium solani pisi* kutinaze mogu degradirati različite ftalate, poput difenil ftalata, butil benzil ftalata i di-(2-etilheksil)-ftalat hidrolizom estera. U tekstilnoj industriji kutinaze se primjenjuju za hidrolizu ostataka kutina na prirodnim vlaknima npr. pamuka i lana. Uklanjanje kutina poboljšava sposobnost kvašenja vlakna koji zatim pospješuje postizanje jednolikosti obojenja i oplemenjivanja. Kutinaze iz *Pseudomonas mendocina*, *Fusarium solani pisi* i *Thermobifida fusca* su istraživane za ovu namjenu [63]. Osim iz bakterija i gljivica, kutinaze se proizvode i iz biljaka. Najčešće korištene PET kutinaze su modificirani divlji oblici ili već optimizirani mutanti izolirani iz bakterijskih sojeva *Pseudomonas mendocina* (prethodno *Pseudomonas putita*), *Thermobifida fusca* te eukariotski sojevi *Fusarium solani* i *Thermomyces insolens*. Modificirana kutinaza hidrolizira monoestere masnih kiselina

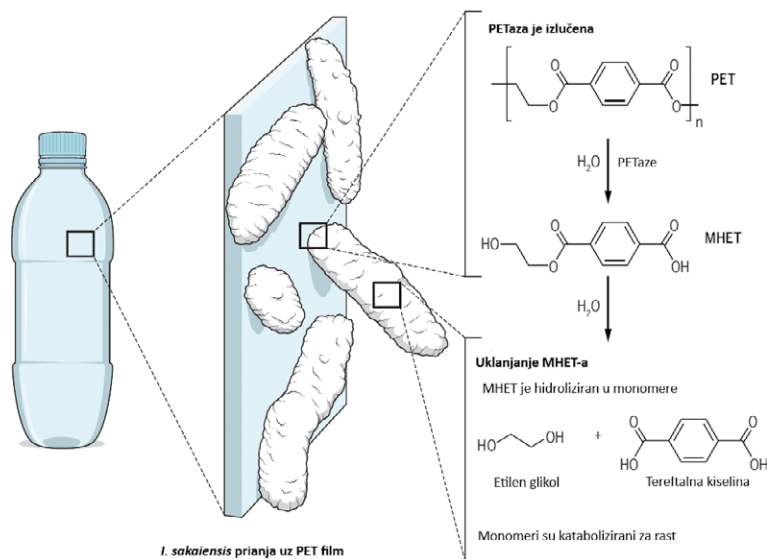
različitih dužina acilnog lanca, a veću sklonost ima kratkolančanim supstratima. Aktivnost kutinaza iz biljaka je veća nego kod kutinaza iz bakterija i gljivica [21].

Kutinaze za hidrolizu PET-a [20, 31, 33, 34, 37, 38, 49, 51, 53, 58, 59, 63, 64, 66, 94] mogu biti iz: *Humilica insolens*, *Pseudomonas mendocina*, *Fusarium solani*, *Thermobifida cellulolytica*, *Fusarium oxysporum*, *Thermobifida alba*, *Thermobifida fusca*, *Thermomyces lanuginosus*, *Saccharomonospora viridis*, *Fusarium solani pisi*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium citrinum*, *Thielavia terrestris*. Kutinaza iz *F. solani* najčešći je enzim za razgradnju PET-a [21].

Prva enzimska obrada PET tekstila provedena je 1988. godine s *P. mendocina* kutinazom tvrtke Genencor International. Kutinaza je povećala svojstva kvašenja i apsorpcije nekih vrsta PET-a, Dacrona 54 (PET homopolimer), Dacrona 64 (sulfonirani PET, SPET) i Micromattique® (mikrodenier PET) [21].

Kutinaze iz različitih *Thermobifida* sojeva (*Thermobifida cellulolytica*, *Thermobifida fusca*, *Thermobifida alba*) pokazuju sposobnost hidrolize PET-a, no i unutar soja razlikuju se prema kodu, primjerice *Tfu\_0882* i *Tfu\_0883*, te daju različite učinke. Pokazalo se da dijele sličnu temperaturnu ovisnost i termostabilnost, ali prikazuju viši temperaturni optimum i veću termostabilnost u usporedbi s gljivičnim kutinazama. Iako i bakterijske i gljivične kutinaze pripadaju u  $\alpha/\beta$  hidrolaze, bakterijske sekvence su značajno duže i ne pokazuju sličnosti s gljivičnim sekvencama te se bakterijski i gljivični enzimi klasificiraju na prokariotske i eukariotske podobitelji kutinaza [37, 63, 103].

*Humicola insolens* kutinaze pokazuju visoku hidrolitičku aktivnost zbog stabilnosti nakon prolongirane inkubacije na 70 °C, što odgovara optimalnoj temperaturi hidrolize koja je vrlo blizu  $T_g$  PET-a. Na ovoj temperaturi dolazi do veće mobilnosti poliesterskih lanaca u amorfnom dijelu, povećavajući dostupnost enzima



Sl.2 Enzimska razgradnja PET-a bakterijom *I. sakaiensis* [115]

esterskim vezama. Najčešće korišteni uvjeti su koncentracija enzima između 2 i 5  $\mu\text{mol/l}$  i T u temperaturnom rasponu od 50 do 70 °C, ovisno o termičkoj stabilnosti enzima [63].

Kutinaza iz *Fusarium solani pisi* je izvanstanični enzim koji je prirodno dizajniran za katalizu hidrolize kutina, poliestera u strukturi kutikule biljaka. Međutim, modificirana kutinaza L182A je pokazala veći afinitet i veću učinkovitost u hidrolizi poliestera nego nemođificirana (prirodna) kutinaza. Također, novija istraživanja su usporedila hidrolitičku aktivnost *F. solani* eukariotske kutinaze (40 °C) i bakterijske kutinaze *T. fusca* (60 °C). Pokazalo se da se primjenom eukariotske kutinaze oslobađa više produkata razgradnje u usporedbi s bakterijskom kutinazom [21, 43, 112].

Za razliku od lipaza, kutinaze ne pokazuju međupovršinsku aktivaciju jer ništa ne blokira aktivnu stranu. Imaju slične kinetičke karakteristike kao i lipaze (hidroliza vodonetopljivih supstrata) i kataliziraju hidrolizu esterske veze. Međutim, kutinaze pokazuju i neka svojstva esteraza (hidroliza vodonetopljivih supstrata). U odnosu na esteraze, kutinaze imaju određene prednosti. Prvo, većina vanjskih aminokiselinskih ostataka kutinaza je hidrofobna i interakcija enzima i vlakna može se poboljšati. Drugo, kutinaze su poznate kao nespecifične

esteraze koje mogu djelovati na nekoliko vrsta vodonetopljivih i vodonetopljivih estera [10, 21, 23, 33, 64, 67, 113].

#### 2.2.4. PETaze i mono(etilen tereftalat) hidrolaze

Mikroorganizmi koji mogu degradirati plastiku (mikroplastiku, bioplastiku i sl.) su lakaze iz *Staphylococcus epidermis* i PETaze iz *Ideonella sakaiensis*. Poznati mikroorganizmi za biorazgradnju mikroplastike uglavnom uključuju bakterijske vrste: *Enterobacter asburiae*, *Bacillus sp.*, *Exiguobacterium sp.*, *Ideonella sakaiensis*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Nocardia asteroides*, *Streptomyces badius*, *Comamonas acidovorans*, *Rhodococcus ruber*, *Clostridium thermocellum* i gljivice: *Phanerochaete chrysosporium*, *Engyodontium album*, *Cladosporium cladosporoides*, *Pycnoporus cinnabarinus* i *Mucor rouxii* [114].

Bakterija *Ideonella sakaiensis* koristi dvije važne hidrolaze za razgradnju PET-a: PET hidrolaze (*IsPETaze*) i mono(2-hidroksietil) tereftalat hidrolaze (*IsMHETaze*) (sl.2). Pokazalo se da PETaze hidroliziraju PET u MHET, monomer, na umjerenoj temperaturi (30 °C), dok MHETaze dalje razgrađuju MHET u etilen glikol i tereftalat [28, 33, 36, 47, 50, 65, 94, 115, 116]. *I. sakaiensis* 201\_F6 može

na 30 °C u 6 tjedana razgraditi plastiku [115]. Sposobnost sustava PETaze/MHETaze je 120, 5.5 i 88 puta veća nego od *Thermobifida fusca* (TfH), LC kutinaze (LCC) i *Fusarium solani pisi* (FsC). PETaze pokazuju veću učinkovitost na visoko kristaliničnom PET-u, no stabilnost IsPETaze je relativno niska jer *I. sakaiensis* raste samo u blagim uvjetima [64, 65, 94, 113, 115, 116].

Trenutno je u fokusu istraživanja razvijanje biorazgradive plastike upotrebom kutinaza i lipaza, koje imaju ograničenja zbog niskog stupnja razgradnje PET-a i primjena viših temperatura za završetak reakcije. Nešto drugačija primjena bi bila površinska obrada PET vlakana za poboljšanu teksturu i bojadisanje u tekstilnoj industriji što bi također spriječilo ispiranje mikrovlakana u okoliš.

Navedeni mikroorganizmi predstavljaju potencijal za primjenu u području tekstila (npr. kod otpuštanja mikroplastike za vrijeme pranja, otpuštanja čestica trošenjem sintetskih tekstilnih vlakana, otpadne vode iz industrijskih postrojenja i slično), ali se za njega trenutno ne koriste.

### 3. Zaključak

Kontrolirana modifikacija površine PET-a, a ne njegova potpuna razgradnja vrlo je važna za primjenu u tekstilnoj industriji. Enzimatska hidroliza esterazama, lipazama i kutinazama predstavlja ekološki prihvatljiv proces jer se smanjuje zagađenje vode, reakcija se odvija u neutralnom mediju, pri niskim temperaturama i uz kraće vrijeme reakcije, a smanjuje se oštećenje materijala zbog specifičnog djelovanja enzima na određenu vezu u supstratu. Kutinaze imaju slične kinetičke karakteristike kao i lipaze (hidroliza vodonetopljivih supstrata) i kataliziraju hidrolizu esterske veze. Međutim, kutinaze imaju i neka svojstva esteraza (hidroliza vodotopljivih supstrata) pa mogu djelovati na neke vrste vodotopljivih i vodonetopljivih estera. Enzimatske hidrolize imaju potencijal primjene i na drugim po-

družjima u skladu sa smjernicama održivog razvoja.

#### Zahvala



Rad je sufinanciran iz „Projekta razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ-DOK-2018-09-4254). Mišljenja, nazivi i zaključci ili preporuke navedene u ovom materijalu isključiva su odgovornost autora i ne odražavaju nužno stajališta Hrvatske zaklade za znanost.

Ovaj rad dio je istraživanja u okviru bilateralnog znanstveno-istraživačkog projekta „Bio-inovirani poliesteri“ između Hrvatske i Srbije.

Rad je sufinancirala HRZZ projektom UIP-2017-05. 8780, „Bolničke zaštitne tekstilije“.

#### Literatura:

[1] UREDBA (EU) br. 1007/2011 Europskog parlamenta i Vijeća od 27. rujna 2011. o nazivima tekstilnih vlakana i povezanom označivanju i obilježavanju sirovinskog sastava tekstilnih proizvoda i o stavljanju izvan snage Direktive Vijeća 73/44/EEZ te direktiva 96/73/EZ i 2008/121/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, dostupno na: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=C\\_ELEX:32011R1007&from=HR](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=C_ELEX:32011R1007&from=HR)

[2] BISFA Terminology of man made fibres, 2017; dostupno na: <https://www.bisfa.org/wp-content/uploads/2018/06/2017-BISFA-Terminology-final.pdf>

[3] Textile Exchange: Preferred Fiber & Materials Market Report 2018, dostupno na: [https://www.ecotlc.fr/ressources/Documents\\_site/2018-Preferred-Fiber-Materials-Market-Report.pdf](https://www.ecotlc.fr/ressources/Documents_site/2018-Preferred-Fiber-Materials-Market-Report.pdf)

[4] IHS Markit: PET Polymer; dostupno na: <https://ihsmarkit.com/products/pet-polymer-chemical-economics-handbook.html>

[5] Polyester Properties, Production, Price; Market and Uses; dostupno na: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyester/>

[6] Das J. et al.: Alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of a phase transfer catalyst, Indian Journal of Chemical Technology 14 (2007) 3, 173-177

[7] Spaseka D., M. Civkaroska: Alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from the postconsumer soft-drink bottles, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 45 (2010) 4, 379-384

[8] Nerland, I. L. et al.: Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects, NIVA 6754 (2014)

[9] Čunko R., M. Andrassy: Vlakna, Zrinski d.d., Čakovec 2005., ISBN 953-155-089-1

[10] Feder D.: Humicola Insolens Cutinase; A novel catalyst for polymer synthesis reactions, Dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy (biomedical engineering) at the Polytechnic institute of New York university, 2013

[11] NIIR board of consultants & engineers: The complete technology book on expanded plastics, polyurethane, polyamide and polyester fibres, ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2006

[12] Hearle J.W.S. et al.: Yarn Texturing Technology, Woodhead publishing limited, Cambridge England, 2001

[13] Mitić J. i sur.: Modifikacija strukture poliesterskih vlakana primjenom organskih otopina, Tekstil 65 (2016.) 5-6, 190-195

[14] Čunko R., D. Raffaelli: Određivanje površinskih i ukupnih oligomera u poliesterskim vlaknima gravimetrijskom metodom, Tekstil 29 (1980.) 10, 711-720

[15] Čunko R., D. Raffaelli: UV-spektroskopska metoda određivanja oligomera u poliesterskim vlaknima, Tekstil 30 (1981.) 6, 305-312

[16] Čunko R., D. Raffaelli: Utjecaj hidrotermičkih obrada poliesterskih vlakana na migraciju oligomera, Tekstil 31 (1982.) 9, 589-600

[17] Čunko R., D. Raffaelli: Migracija oligomera za vrijeme termičke obrade poliesterskih vlakana, Tekstil 33 (1984.) 8, 529-538

[18] Kawai F. et al.: Enzymatic hydrophilization of polyester fabrics us-

- ing a recombinant cutinase cut 190 and their surface characterization, *J. Fiber Sci. Technol.* 73 (2017), 8-18
- [19] Kardas I. et al.: The influence of PET fibres surface enzymatic modification on the selected properties, *AUTEX Research Journal* 14 (2014) 9
- [20] Donelli I. et al.: Enzymatic surface modification and functionalization of PET: A water contact angle, FTIR, and fluorescence spectroscopy study, *Biotechnology and Bioengineering* 103 (2009) 8
- [21] Billig S.: Abbau von Polyethyleneterephthalat mit PET-Hydrolasen aus *Thermobifida fusca* KW3, Von der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz, (2011) 9
- [22] Kim H.R., W.S. Song: Optimization of enzymatic treatment of polyester fabrics by lipase from Porcine Pancreas, *Fibers Polym.* 9 (2008), 423-430
- [23] Lee S.H., W.S. Song: Surface modification of polyester fabrics by enzyme treatment, *Fibers Polym.* 11 (2010), 54-59
- [24] Venkatachalam S. et al.: Degradation and recyclability of poly(ethylene terephthalate), Chapter from the book *Polyester*, INTECH 2012
- [25] Kim H.R., W.S. Song: Optimization of papain treatment for improving the hydrophilicity of polyester fabrics, *Fibers and Polymers* 11 (2010) 1, 67-71
- [26] Heumann S. et al.: New model substrates for enzymes hydrolysing polyethyleneterephthalate and polyamide fibres, *J. Biochem. Biophys. Methods* 39 (2006) 89-99
- [27] Kim H.R., W.S. Song: Lipase treatment of polyester fabrics, *Fibers and Polymers* 7 (2006) 4, 339-343
- [28] Glaser J.A.: Polymer recycling using microbes, *Clean Techn Environ Policy* (2017) 19, 1817-1823
- [29] Zimmermann W. et al.: Biokatalytische Modifikation von Polyesterfaser-Oberflächen zur Herstellung innovativer Textilien, *Projektentblatt der Deutschen Bundestiftung Umwelt, Leipzig* 2015
- [30] Abo El-Ola S. M. et al.: Optimum conditions for surface modification of PET by lipase enzymes produced by Egyptian bacilli in comparison with standard one, *Indian J. Fibre Text. Res.* 38 (2013), 165-172
- [31] Nimchua T. et al.: Screening of topical fungi producing polyethylene terephthalate-hydrolyzing enzyme for fabric modification, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* (2008) 35, 843-850
- [32] Wang X. et al.: Preparation of a PET-hydrolyzing lipase from *Aspergillus oryzae* by the addition of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate to the culture medium and enzymatic modification of PET fabrics, *Eng. Life Sci.* 3 (2008) 8, 268-276
- [33] Biundo A. et al.: Surface engineering of polyester-degrading enzymes to improve efficiency and tune specificity, *Applied Microbiology and Biotechnology* 102 (2018), 3551-3559
- [34] Acero E. H. et al.: Enzymatic surface hydrolysis of PET: Effect of structural diversity on kinetic properties of cutinases from *Thermobifida*, Article in *Macromolecules* (2011)
- [35] Grancarić A.M. i sur.: Modifikacija polieterskog vlakna alkalnom hidrolizom, *Polimeri* 12 (1991.), 141-146
- [36] Machado de Castro A. et al.: Screening of commercial enzymes for poly(ethylene terephthalate) (PET) hydrolysis and synergy studies on different substrate sources, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* (2017) 44, 835-844
- [37] Silva C. et al.: Enzymatic biofinishes for synthetic textiles, *Functional Finishes for Textiles* (2014) 153-191
- [38] Yang S. et al.: A low molecular mass cutinase of *Thielavia terrestris* efficiently hydrolyzes polyesters, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 40 (2013) 217-226
- [39] Joo S. et al.: Structural insight into molecular mechanism of poly(ethylene terephthalate) degradation, *Nature Communications* 9 (2018) 382
- [40] Grancarić A.M., A. Tarbuk: EDA modified PET fabric treated with activated natural zeolite nanoparticles, *Materials Technology* 1 (2009) 24
- [41] Paszun D., T. Spychaj: Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4
- [42] Jaswal P., A. Preet: Surface modification of fibre an aspect of comfort properties of fabric, *Latest Trends in Textile & Fashion Designing* 2 (2018) 3
- [43] Vertommen M. A. M. E. et al.: Enzymatic surface modification of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Biotechnology* 120 (2005), 376-386
- [44] Fischer-Colbrie G. et al.: New enzymes with potential for PET surface modification, *Biocatalysis and Biotransformation* 22 (2004), 341-346
- [45] Tarbuk A. et al.: Eco surface modifications of PET fabric, *Book of Proceedings of 7<sup>th</sup> International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, October 5<sup>th</sup> to 08<sup>th</sup> 2014, Dubrovnik, Croatia*, 250-255
- [46] Barth M. et al.: A dual enzyme system composed of a polyester hydrolase and a carboxylesterase enhances the biocatalytic degradation of polyethylene terephthalate films, *Biotechnology Journal* (2016) 11, 1082-1087
- [47] Han X. et al.: Structural insight into catalytic mechanism of PET hydrolase, *Nature Communications* 8 (2016) 2106
- [48] Ribitsch D. et al.: A new esterase from *Thermobifida halotolerans* hydrolyses polyethylene terephthalate (PET) and polylactic acid (PLA), *Polymers* (2012) 4, 617-629
- [49] Fecker T. et al.: Active site flexibility as a hallmark for efficient PET degradation by *I. sakaiensis* PETase, *Biophysical Journal* 114 (2018) 1302-1312
- [50] Yoshida S. et al.: A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate), *Science* 351 (2016) 6278, 1196-1199
- [51] Carniel A. et al.: Lipase from *Candida antarctica* (CALB) and cutinase from *Humicola insolens* act synergistically for PET hydrolysis to terephthalic acid, *Process Biochemistry* 59 (2017), 84-90
- [52] Eberl A. et al.: Enzymatic surface hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and bis(benzoyloxyethyl) terephthalate by lipase and cutinase in the presence of surface

- active molecules, *J. Biotechnol.* 143 (2009) 3, 207-212
- [53] Ribitsch D. et al.: Characterization of a new cutinase from *Thermobifida alba* for PET-surface hydrolysis, *Biocatalysis and Biotransformation* (2011) 1-8
- [54] Araújo R. et al.: Application of enzymes for textile fibres processing, *Biocatalysis and Biotransformation* 26 (2008) 5, 332-349
- [55] Cavaco-Paulo A., G. Gübitz: Catalysis and processing, in: *Textile processing with enzymes* (A. Cavaco-Paulo, G. Gübitz), Washington 1<sup>st</sup> ed., 2003, 89-99
- [56] Brueckner T. et al.: Enzymatic and chemical hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) fabrics, *Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry* 46 (2008) 6435-6443
- [57] Alisch-Mark M. et al.: Increase of the hydrophilicity of polyethylene terephthalate fibres by hydrolases from *Thermomonospora fusca* and *Fusarium solani* f. sp. pisi, *Biotechnol. Lett.* 28 (2006), 681-685
- [58] Silva C. M. et al.: Cutinase - A new tool for biomodification of synthetic fibers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 43 (2005) 2448-2450
- [59] Nimchua T. et al.: Comparison of the hydrolysis of polyethylene terephthalate fibers by a hydrolase from *Fusarium oxysporum* LCH I and *Fusarium solani* f. sp. pisi, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 361-364
- [60] Kardas I. et al.: The influence of enzymatic treatment on the surface modification of PET fibers, *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011), 3117-3126
- [61] Billig S. et al.: Hydrolysis of cyclic poly(ethylene terephthalate) trimers by a carboxylesterase from *Thermobifida fusca* KW3, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87 (2010) 1753-1764
- [62] Araújo R. et al.: Tailoring cutinase activity towards polyethylene terephthalate and polyamide 6,6 fibers, *Journal of Biotechnology* 128 (2007) 849-857
- [63] Ferrario V. et al.: Nature Inspired Solutions for Polymers: Will Cutinase Enzymes Make Polyesters and Polyamides Greener?, *Catalysts* 6 (2016) 205
- [64] Koshti R. et al.: Biological recycling of polyethylene terephthalate: A mini-review, *Journal of Polymers and the Environment* (2018) 26, 3520-3529
- [65] Liu C. et al.: Structural and functional characterization of polyethylene terephthalate hydrolase from *Ideonella sakaiensis*, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 508 (2019), 289-294
- [66] Kanelli M. et al.: Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*, *Process Biochem.* 2015
- [67] Wu J. et al.: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment, *Applied Surface Science* 295 (2014), 150-157
- [68] Guebitz G.M., A. Cavaco-Paulo: Enzymes go big: surface hydrolysis and functionalisation of synthetic polymers, *Trends in Biotechnology* 26 (2008) 32-38
- [69] Hsieh Y.-L., L.A. Cram: Enzymatic hydrolysis to improve wetting and absorbency of polyester fabrics, *Textile Res. J.* 68 (1998) 5, 311-319
- [70] Kallay N. et al.: Kinetics of polyester fiber dissolution, *Textile Research Journal*, 1990
- [71] Achilias D.S., G.P. Karayannidis: The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4 (2004) 385-396
- [72] Güçlü G. et al.: Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 404 (2003) 193-205
- [73] Carta D. et al.: Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 6, 390-394
- [74] Sinha V. et al.: PET waste management by chemical recycling: A review. *J. Polym. Environ.* 18 (2010) 1, 8-25
- [75] Getnet M., R.B. Chavan: Catalyzation of Alkaline Hydrolysis of Polyester by Oxidizing Agents for Surface Modification, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* 22 (2015) 2, 232-252
- [76] Quartinello F. et al.: Synergistic chemo-enzymatic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) from textile waste, *Microbial Biotechnology* 10 (2017) 6, 1376-1383
- [77] Tarbuk, A. et al.: Cutinase hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) fabric, 8<sup>th</sup> Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Zagreb, September 16<sup>th</sup> - 18<sup>th</sup> 2015, p. 97-102
- [78] Grancarić A.M., N. Kallay: Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants, *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993) 1, 175-181
- [79] Grancarić A.M. et al.: Topochemical Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers: Kinetic of Fiber Alkaline Hydrolysis, *World Textile Conference 3<sup>rd</sup> AUTEX Conference Civiltex 2003*, Gdansk, Poland, 25.-27.06.2003., Lodz: Technical University of Lodz, 2003, 29-33
- [80] Demirović O. et al.: EDA modified polyester fabric for better UV protection, 12<sup>th</sup> International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology“ TMT 2008, Istanbul, Turkey, 26-30 August, 2008
- [81] Bartolome L. et al.: Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, *Mater Recycl - Trends Perspect* (2012), 65-84
- [82] Donelli I. et al.: Surface structure and properties of poly(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), 1542-1550
- [83] Silva C., A. Cavaco-Paulo: Biotransformations in synthetic fibres, *Biocatal. Biotransformation* 26 (2009) 5, 350-356
- [84] Grancarić A.M. i sur.: Utjecaj obrade na efekte alkalne hidrolize poliestera, *Tekstil* 37 (1988.) 12, 689-694
- [85] Grancarić A.M. i sur.: Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranoga prirodnog zeolita (TMAZ), *Polimeri*, 28 (2007.) 4, 219-224
- [86] Gong J. et al.: Depolymerization and assimilation of Poly(Ethylene



- Terephthalate) by whole-cell bioprocess, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 394 (2018)
- [87] Peran J., T. Pušić: Enzimi – bioinovatori u pranju rublja, *Tekstil* 62 (2013.), 329-337
- [88] Peran J. i sur.: Značenje katalaza u procesima oplemenjivanja tekstila, *Tekstil* 65 (2016.), 410-416
- [89] Enzyme Nomenclature, dostupno na: <https://www.qmul.ac.uk/sbcs/iubmb/enzyme/EC3/cont3aa.html>
- [90] O'Neill A., A. Cavaco-Paulo: Monitoring biotransformations in polyesters, *Biocatalysis and Bio-transformation* 22 (2004) 5/6, 353-356
- [91] Mueller R.-J.: Biological degradation of synthetic polyesters - Enzymes as potential catalysts for polyester recycling, *Process Biochem.* 41 (2006) 10, 2124-2128
- [92] Kawai F. et al.: Current knowledge on enzymatic PET degradation and its possible application to waste stream management and other fields, *Applied Microbiology and Biotechnology* 103 (2019)
- [93] Hirakawa S., N. Hiramatsu: Melting Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Crystallized and Annealed under Elevated Pressure, *Polym. J.* 12 (1980) 2, 105-111
- [94] Liu B. et al.: Protein crystallography and site-directed mutagenesis analysis of the poly(ethylene terephthalate) hydrolase PETase from *Ideonella sakaiensis*, *ChemBioChem* 19 (2018), 1471 – 1475
- [95] Doshi R., V. Shelke: Enzymes in textile industry - An environment-friendly approach, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 26 (2001), 202-205
- [96] Hasan F. et al.: Industrial applications of microbial lipases, *Enzyme and Microbial Technology* 39 (2006), 235-251
- [97] Senthil Raja K.: Use of bacterial lipase for scouring of cotton fabrics, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 37 (2012) 9, 299-302
- [98] Nierstrasz V. A. et al.: Biotechnological modification of polyester surfaces, *Chem. Fibers Int.* 60 (2010) 3, 167-168
- [99] Liu X. et al.: The effects of Lipase and Cutinase Enzyme Surface Treatments on Light Reflectance and Colour Changes in Non-Circular Cross-Sectional Polyester Fibres, *Tekstilec* 58 (2015) 1, 33-46
- [100] Bornscheuer U. T. et al.: Optimizing lipases and related enzymes for efficient application, *Trends in Biotechnology* 20 (2002) 10
- [101] Kobayashi S.: Lipase-catalyzed polyester synthesis – A green polymer chemistry, *Proc. Jpn. Acad.* 86 (2010)
- [102] Fojan P. et al.: What distinguishes an esterase from a lipase: A novel structural approach, *Biochimie* 82 (2000), 1033-1041
- [103] Chen S. et al.: Biochemical characterization of the cutinases from *Thermobifida fusca*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 63 (2010) 121-127
- [104] Dutta K. et al.: Production, characterization and applications of microbial cutinases, *Process Biochemistry* 44 (2009) 127-134
- [105] Chen S. et al.: Identification and characterization of bacterial cutinase, *J. Biol. Chem.* 283 (2008) 38, 25854-62
- [106] Carvalho C.M.L. et al.: Cutinase structure, function and biocatalytic applications, *Electronic Journal of Biotechnology* 1 (1998) 3
- [107] Nyssölä A.: Which properties of cutinases are important for applications?, *Appl Microbiol Biotechnol* 99 (2015), 4931-4942
- [108] Chen C.-C. et al.: Structural studies reveal the molecular mechanism of PETase, *The FEBS Journal* 285 (2018), 3717-3723
- [109] Carvalho C. M. L. et al.: Cutinase: From molecular level to bioprocess development, *Biotechnology and Bioengineering* 66 (1999) 1, 17-34
- [110] Marten E. et al.: Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003), 485-501
- [111] Marten E. et al.: Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters II. Aliphatic-aromatic copolyesters, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005), 371-381
- [112] O'Neill A. et al.: Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres, *Enzyme and Microbial Technology* 40 (2007), 1801-1805
- [113] Shen M. et al.: Can biotechnology strategies effectively manage environmental (micro) plastics?, *Science of the Total Environment* 697 (2019) 134200
- [114] Seo H. et al.: Production of extracellular PETase from *Ideonella sakaiensis* using sec-dependent signal peptides in *E.coli*, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 508 (2019), 250-255
- [115] Bornscheuer U.T.: Feeding on plastic, *Science* 351 (2016) 6278, 1154-1155
- [116] Son H. F. et al.: Rational protein engineering of thermo-stable PETase from *Ideonella sakaiensis* for highly efficient PET degradation, *ACS Catalysis* (2019) 9, 3519-3526

## SUMMARY

### Enzymatic hydrolysis of polyesters

*I. Čorak, T. Pušić, A. Tarbuk*

The paper systematically deals with the enzymatic hydrolysis of polyester as an environmentally friendly process that takes place at atmospheric pressure, moderate temperatures and mild pH conditions, reducing production costs and energy consumption, increasing environmental awareness and improving product quality and functionality. The advantages of enzymatic treatment on textile substrates compared to alkaline hydrolysis are improved surface appearance, reduced tendency to pilling, improved handle and softness. According to the literature, cutinases would be the best choice for surface hydrolysis of polyester materials as they have similar properties to lipases (hydrolysis of insoluble substrates) and esterases (hydrolysis of soluble substrates), allowing them to act on different types of soluble and insoluble esters.

**Keywords:** textile, polyethylene terephthalate, hydrolysis, enzymes, lipases, cutinases, esterases

*University of Zagreb*

*Faculty of Textile Technology*

*Zagreb, Croatia*

*e.mail: anita.tarbuk@tf.unizg.hr*

*Received June 1, 2019*

### Enzymatische Hydrolyse von Polyester

Der Artikel beschäftigt sich systematisch mit der enzymatischen Hydrolyse von Polyester als einem umweltfreundlichen Prozess, der bei atmosphärischem Druck, moderaten Temperaturen und milden pH-Bedingungen abläuft, die Produktionskosten und den Energieverbrauch senkt, das Umweltbewusstsein stärkt und die Produktqualität und -funktionalität verbessert. Die Vorteile der enzymatischen Behandlung auf textilen Substraten gegenüber der alkalischen Hydrolyse sind verbessertes Aussehen der Oberfläche, geringere Neigung zu Pilling, verbesserter Griff und Weichheit. Der Literatur zufolge wären Cutinasen die beste Wahl für die Oberflächenhydrolyse von Polyester-materialien, da sie ähnliche Eigenschaften wie Lipasen (Hydrolyse unlöslicher Substrate) und Esterasen (Hydrolyse löslicher Substrate) aufweisen, wodurch sie auf verschiedene Arten von löslichen und unlöslichen Estern wirken können.