

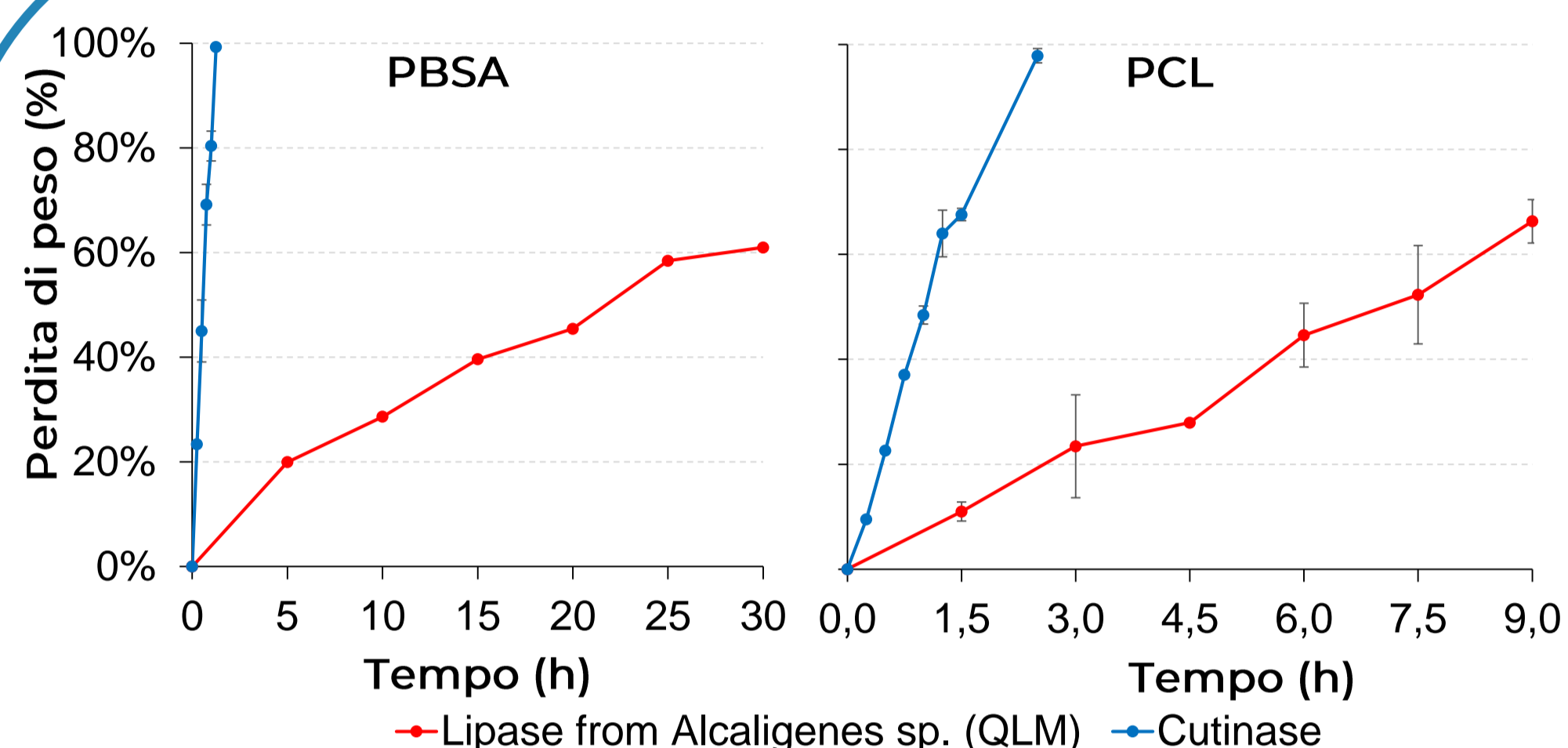
Angela Romano, Antonella Rosato, Grazia Totaro, Annamaria Celli, Laura Sisti, Giulio Zanaroli

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italia  
angela.romano6@unibo.it

## INTRODUZIONE

Tra le plastiche biodegradabili, i poliesteri alifatici risultano essere i più suscettibili all'attacco di enzimi idrolitici e microrganismi. Il poli(butilene succinato-co-adipato) (PBSA) è un copolimero semicristallino del poli(butilene succinato) (PBS), con l'acido adipico come co-monomero. Il poli( $\epsilon$ -caprolattone) (PCL) è un poliesteri alifatico semicristallino che oltre a essere biodegradabile è anche biocompatibile. Questo studio indaga la degradazione enzimatica di PBSA e PCL e il meccanismo d'azione degli enzimi cutinasi da *Fusarium solani* e lipasi da *Alcaligenes sp.* (QLM).

## DEGRADAZIONE DI FILM POLIMERICI



- La cutinasi degrada completamente PBSA e PCL in breve tempo (meno di 3 h), mentre la lipasi QLM degrada circa il 60% di entrambi i polimeri in un tempo più lungo (30 h per il PBSA, 9 h per il PCL).
- L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  dei film degradati mostra un incremento dei gruppi terminali alcolici nel tempo.
- Analisi GPC: il peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ) di entrambi i polimeri diminuisce di circa il 20% all'inizio della degradazione enzimatica, successivamente non varia in modo significativo.

- Le proprietà termiche dei film degradati rimangono pressoché invariate. Piccole variazioni sono osservabili nella  $T_c$  di entrambi i polimeri, e nella  $T_g$  del PBSA, probabilmente a causa della diminuzione del peso molecolare.

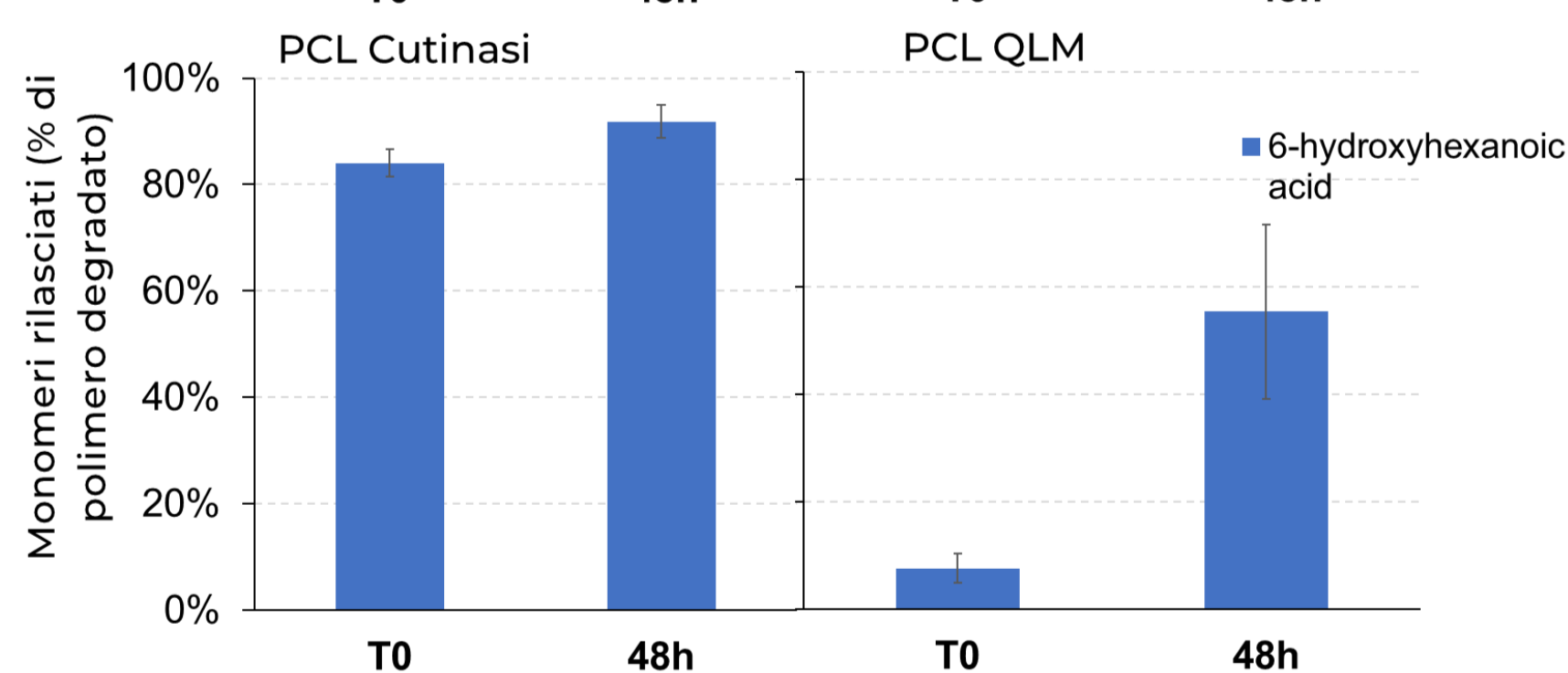
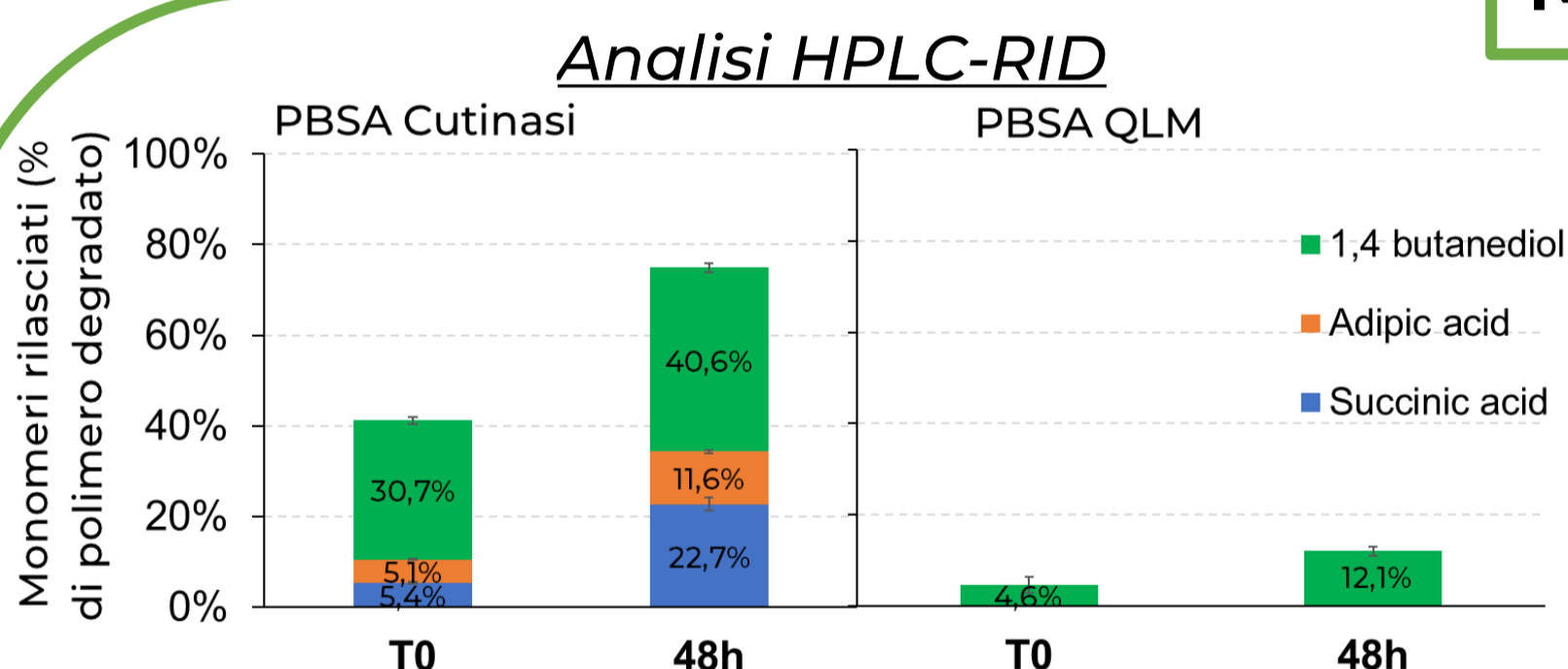
- I risultati delle caratterizzazioni non hanno un andamento lineare nel tempo, poichè ottenuti da campioni sacrificali, che possono essere diversi per peso e spessore.

	Tempo (h)	Perdita di peso (%)	Analisi molecolare				Analisi termica (DSC)				
			Terminali $\text{OH}^a$ (mol%)	$M_n^b$ ( $\times 10^3$ g/mol)	$M_w^b$ ( $\times 10^3$ g/mol)	$\text{PD}^b$	$T_c^c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c^c$ (J/g)	$T_g^d$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m^d$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m^d$ (J/g)
PBSA	-	-	1.1	81	195	2.4	43	39	-45	86	37
PBSA-Cutinasi	0.5	45	1.6	68	166	2.4	46	36	-48	85	33
PBSA-Cutinasi	1	80	2.2	72	177	2.5	39	39	-48	85	37
PBSA-QLM	10	29	1.6	63	160	2.6	41	40	-49	86	29
PBSA-QLM	30	61	1.9	60	164	2.7	41	41	-48	86	30
PCL	-	-	0.5	102	153	1.5	30	55	nr	56	57
PCL-Cutinasi	0.5	23	0.8	87	133	1.6	25	54	nr	56	54
PCL-Cutinasi	1.5	68	1.6	81	130	1.6	27	55	nr	56	57
PCL-QLM	3	23	1.2	80	122	1.5	31	54	nr	58	54
PCL-QLM	9	66	1.7	78	118	1.5	31	53	nr	58	54

nr= non rilevabile

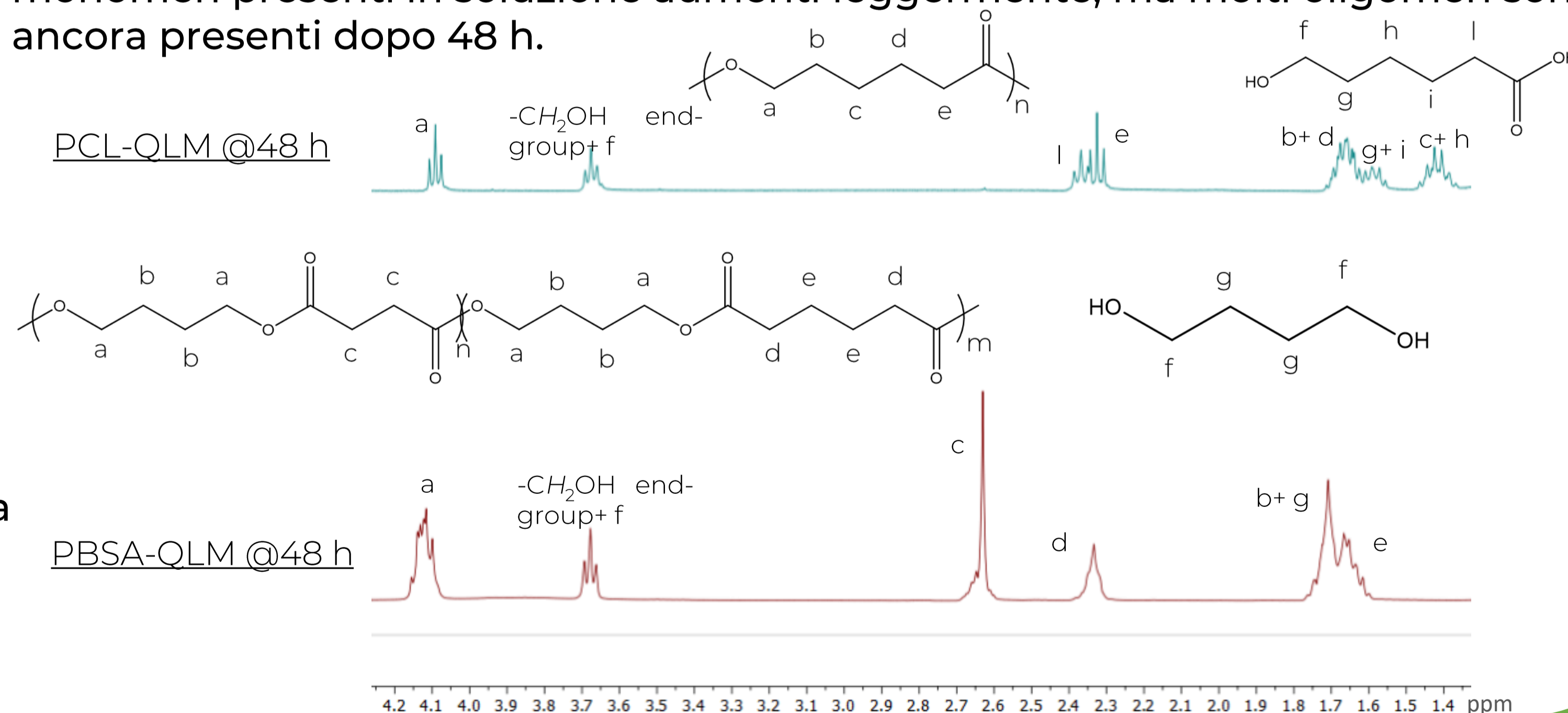
a) determinati tramite  $^1\text{H-NMR}$ ; b) determinati tramite GPC; c) misurati in DSC in scansione di raffreddamento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; d) misurati in DSC in seconda scansione di riscaldamento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

## MECCANISMO DI AZIONE DEGLI ENZIMI



- La cutinasi idrolizza entrambi i polimeri a monomeri con un meccanismo di tipo eso. La lipasi QLM agisce con un meccanismo di tipo endo (formazione prevalentemente di oligomeri).

- I film di PBSA e PCL sono stati incubati con gli enzimi. Dopo aver raggiunto una perdita di peso minore del 50%, i film sono stati rimossi dalla soluzione enzimatica e metà del liquido è stata analizzata (T0). L'altra metà è stata incubata per altre 48 h e analizzata (48h).
- L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  ha mostrato come, nel caso della lipasi QLM, la quantità di monomeri presenti in soluzione aumenti leggermente, ma molti oligomeri sono ancora presenti dopo 48 h.



## CONCLUSIONI

La degradazione enzimatica avviene in modo omogeneo sulla superficie dei film polimerici tramite erosione superficiale. La cutinasi idrolizza PBSA e PCL nei rispettivi monomeri tramite meccanismo di tipo eso, mentre la lipasi QLM idrolizza entrambi i polimeri in oligomeri tramite meccanismo di tipo endo.

Questo progetto è stato finanziato dal programma di ricerca e innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea nell'ambito degli accordi di sovvenzione n° 814400 (Terminus).