

بررسی اثر مدت زمان تیمار آنزیمی با اندوگلوکاناز و پالایش در بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ OCC

نازبخت حزبی^۱ و الیاس افرا^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- نویسنده مسئول، استادیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: elyasafra@yahoo.com

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۲

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۱

چکیده

در این تحقیق تأثیر زمان‌های مختلف تیمار آنزیمی با اندوگلوکاناز و همچنین سطوح مختلف پالایش بر ویژگی‌های کیفی خمیر کاغذ OCC بررسی شد. خمیر کاغذ OCC تهیه شده با آنزیم اندوگلوکاناز با مقدار ثابت ۱۵ (به ازای وزن خشک خمیر کاغذ) در زمان‌های مختلف (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت) در شرایط ثابت فرایندی تیمار شد. نتایج به دست آمده نشان داده که تیمار آنزیمی خمیر کاغذ OCC در سطوح مختلف زمانی موجب بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد شده، به طوری که حداکثر بهبود این ویژگی‌ها در مدت زمان ۰/۵ ساعت تیمار آنزیمی مشاهده گردید. طولانی‌تر شدن زمان تیمار آنزیمی تا ۲ ساعت منجر به کاهش معنی‌دار ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ شد. همچنین ارزیابی تأثیر سطوح مختلف زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش اعمال شده نشان داد که کاغذهای ساخته شده از خمیر کاغذ پیش تیمار شده با آنزیم اندوگلوکاناز (مدت زمان ۰/۵ ساعت) در سطوح مختلف پالایش کاغذهای با کیفیت بهتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد نتیجه داده است. این در حالیست که افزودن زمان تیمار آنزیمی به ۲ ساعت کاهش شدید ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ را در سطوح بالاتر پالایش نشان داده است. به طوری که پالایش خمیر کاغذهای OCC پیش تیمار شده با آنزیم و همچنین خمیر کاغذ شاهد، کاغذهای با مقاومت کلی بیشتری را نتیجه داد.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ OCC، آنزیم اندوگلوکاناز، زمان تیمار، ویژگی‌های فیزیکی، ویژگی‌های مکانیکی.

مقدمه

آنزیم‌ها به عنوان مولکول‌های پروتئینی پیچیده در افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. فعالیت آنزیمی به محیط شیمیایی و فیزیکی فرایند (مقدار آنزیم، زمان واکنش، نوع و غلظت ماده زمینه (سوبسترا)، pH تیمار آنزیمی و ...) بستگی دارد (Singh

and Bhardvaj, 2010). در چند سال اخیر، توجه به زمینه

استفاده از آنزیم‌ها به عنوان روش اصلاح ویژگی‌های الیاف برای بهبود قابلیت کوبیدن^۱ و پالایش پذیری^۲ خمیر کاغذ افزایش یافته، به طوری که پالایش آنزیمی^۳ با توجه به

1 - Beatability

2- Refinability

3- Enzymatic refining

با سلوبیوهیدرولاز نوع ۱ (CBH I) و نوع ۲ (CBH II) تأثیری بر توسعه و افزایش ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ در طی پالایش نداشت و کمی کاهش در ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ را نتیجه داد. بعکس، اندوگلوکاناز ۱ (EG I) و اندوگلوکاناز ۲ (EG II) قابلیت کوبیدن خمیر کاغذ (با توجه به مقادیر SR اندازه‌گیری شده)، دانسیته ورقه کاغذ و مقاومت به عبور هوا را بهبود بخشید. اندوگلوکاناز نوع ۲ بیشترین اثر را در بهبود قابلیت کوبیدن داشت. تأثیر منفی آنزیم EG II بر ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ در میزان مشخصی از هیدرولیز سلولز، برجسته‌تر از EG I بود و پیشنهاد شده که به جای این که انعطاف‌پذیری بهتر الیاف ایجاد شود، عمدتاً شکست الیاف و تشکیل نرمه‌ها بیشتر رخ داده است (Oksanen, et al., 2000).

نتایج تیمار آنزیمی خمیر کاغذ روزنامه بازیافتی در شرایط ثابت فرایندی در غلظت‌های مختلف ۰/۰۲۵، ۰/۱، ۰/۲ و درصد آنزیم سلولاز نشان داد که آنزیم سلولاز در مرکب‌زدایی کاغذ روزنامه باطله در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد در مجموع منجر به افزایش درجه‌روشنی و زردی و کاهش ماتی کاغذ شد. با افزایش غلظت آنزیم سلولاز از ۰/۰۲۵ به ۰/۰۵ درصد، درجه‌روشنی به بیشترین میزان ۴۷/۵ درصد ایزو بهبود یافت و زردی کاغذ به کمترین میزان ۱۱/۰۳ درصد ایزو کاهش یافت. این در حالیست که در غلظت‌های بیشتر از ۰/۰۵ درصد سلولاز، درجه‌روشنی کاهش یافته و به زردی کاغذ افزوده شد. نتایج مقایسه ویژگی‌های فیزیکی کاغذهای ساخته شده نشان داد که استفاده از آنزیم سلولاز در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد منجر به کاهش ضخامت، مقاومت به عبور هوا و دانسیته کاغذ و بهبود درجه‌روانی خمیر کاغذ شد

پیشرفت‌های اخیر در تکنولوژی‌های صنعت خمیر و کاغذ، به‌عنوان یکی از مراحل پیشرو در ساخت کاغذ با کیفیت خوب^۱ همراه با ذخیره انرژی فرایندی معرفی شده است (Singh and Tripathi, et al., 2008; Bhardvaj, 2010).

آنزیم‌های سلولاز و همی‌سلولاز آنزیم‌های عمده برای پالایش خمیر کاغذ بوده و به‌ترتیب بر روی سلولز و همی‌سلولز عمل می‌کنند. در مخلوط آنزیمی، آنزیم‌های سلولاز به جای رسیدن به الیاف بلند، ترجیحاً به نرمه‌ها حمله می‌کنند، در نتیجه این وضعیت الیاف بلند را از شرایط هیدرولیز شدید^۲ محافظت می‌کند (Bajpai, 2006). آنزیم سلولاز زنجیره سلولز را در دیواره الیاف می‌شکند، البته وضعیت شکست متناسب با نوع سلولاز مورد استفاده می‌تواند در انتهای زنجیره سلولز و یا در وسط آن انجام شود. این پدیده منجر به تفکیک لایه‌ای، فروریزی و لیفچه‌ای شدن دیواره‌های سلولی می‌شود که در واقع همانند فرایندی است که در طی عملیات پالایش مکانیکی الیاف رخ می‌دهد (Tripathi, et al., 2008). البته سازوکار دقیقی که به واسطه آن فیبریلایون آنزیمی رخ می‌دهد، هنوز مشخص نشده و تحقیقات پایه‌ای در این بخش در حال انجام است. اما به نظر می‌رسد که سازوکار اصلی آنزیم در پالایش می‌تواند در افزایش واکنشیدگی و آب‌دوستی الیاف، فیبریلایون و اتصال بین الیاف توصیف شود (Singh and Bhardvaj, 2010).

بررسی تأثیر آنزیم‌های سلولاز و همی‌سلولاز حاصل از *Trichoderma reesei* بر ویژگی‌های کاغذ کرافت رنگ‌بری شده هرگز خشک نشده^۳ نشان داد که پیش‌تیمار

1- Good quality paper

2- Severe hydrolysis conditions

3- Never-dried bleached kraft pulp

نتایج تأثیر مخلوط آنزیم سلولاز و همی سلولاز بر لیاف خمیر کاغذ OCC، لاینر کرافت و درصد کمی از کاغذ اداری سفید نشان داد که پیش تیمار آنزیمی لیاف بازیافتی درجه روانی اولیه خمیر کاغذ را بدون کاهش مقاومت کششی افزایش می دهد. در بیشتر آزمایش های انجام شده با تیمارهای ترکیبی (آنزیم + پالایش)، شاخص مقاومت کششی بیشتر، بهبود معنی دار قابلیت زهکش و حداقل مصرف انرژی ویژه پالایش در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد مشاهده شد (Maximino, et al., 2011).

همان طور که اشاره شد، آنزیم ها در شرایط بهینه فرایندی می توانند موجب بهبود ویژگی های خمیر کاغذ شوند. مدت زمان تیمار آنزیمی یکی از پارامترهای مهم در اثربخشی تمامی آنزیم می باشد. در این تحقیق تأثیر زمان های مختلف تیمار آنزیمی با استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز و همچنین دوره های مختلف پالایش بر میزان بهبود ویژگی های فیزیکی و مقاومتی خمیر کاغذ OCC در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد بررسی شده و زمان بهینه تیمار آنزیمی تعیین خواهد شد.

مواد و روشها

خمیر کاغذ سازی از OCC

کارتن های کنگره ای کهنه بازیافتی از فروشگاه های مواد غذایی جمع آوری شده و پس از خیساندن در آب (به مدت ۲۴ ساعت) در دستگاه پراکنده ساز به مدت ۵ دقیقه با تعداد دور ۲۶۵۰ و درصد خشکی ۵ درصد دفیبره شدند. خمیر کاغذ حاصل بر روی غربال با اندازه منفذ ۲۰۰ مش آب گیری شده و بعد با استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز در داخل کیسه های پلاستیکی در حمام آب گرم تیمار آنزیمی شدند.

(اکبرپور و رسالتی، ۱۳۹۰). همچنین نتایج مقایسه ویژگی های ظاهری کاغذ روزنامه مرکب زدایی شده به دو روش شیمیایی و آنزیمی نشان داد که به کمک آنزیم سلولاز می توان به کاغذ های با ویژگی های ظاهری مشابه با روش شیمیایی دست یافت (اکبرپور و همکاران، ۱۳۸۹).

ارزیابی های انجام شده در مورد تأثیر دو نوع آنزیم تجاری Celluclast 1.5 L[®] (مخلوط سلولاز) و Viscozyme L[®] (مخلوط آنزیم های تجزیه کننده کربوهیدرات^۱) بر ویژگی های مقاومتی خمیر کاغذ کرافت رنگبری شده گونه اکالیپتوس گلوبولوس با استفاده از مقادیر مختلف آنزیم و زمان های مختلف واکنش نشان داد که تیمار آنزیمی ویژگی های مقاومتی خمیر کاغذ را تحت تأثیر قرار نداده و کمی افزایش اتصال داخلی لیاف مشاهده شد (Gil, et al., 2009).

بررسی به عمل آمده در مورد استفاده از آنزیم های سلولاز و زایلاناز جهت بهبود قابلیت زهکش خمیر کاغذ APMP گونه صنوبر نشان داد که سلولاز و زایلاناز می توانند به طور مؤثر موجب بهبود قابلیت زهکش و ویژگی های مقاومتی خمیر کاغذ شوند. البته مقدار نرمة های خمیر کاغذ بعد از تیمار آنزیمی کاهش یافته، مقدار لیاف بلند به طور نسبی افزایش و همچنین زبری لیاف نیز افزایش یافته است. شرایط بهینه تیمار سلولاز مصرفی ۰/۳ IU/g، درصد خشکی ۱٪، pH=۴/۵، درجه حرارت ۴۵ °C، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و شرایط بهینه تیمار زایلاناز شامل مصرف ۱/۵ IU/g، درصد خشکی ۰/۵٪، pH=۷، درجه حرارت: ۴۵ °C و زمان واکنش ۳۰ دقیقه به دست آمد (Wu, et al., 2009).

دورپالایش به‌عنوان یکی دیگر از عوامل متغیر این تحقیق در نظر گرفته شد) مطابق استاندارد TAPPI T 247 om-85 به‌طور جداگانه پالایش شدند تا تأثیر پالایش بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ حاصل از خمیر کاغذهای OCC پیش تیمار شده با آنزیم در زمان‌های مختلف ارزیابی شود.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ

کاغذهای دست‌ساز استاندارد ۶۰ گرمی مطابق با استاندارد TAPPI T 205 sp-02 ساخته شده و وزن پایه آنها با استفاده از استاندارد TAPPI T 410 om-02 اندازه‌گیری شدند. ویژگی‌های فیزیکی کاغذ شامل ضخامت، بالک و مقاومت به نفوذ هوای کاغذ به‌ترتیب مطابق استانداردهای T220 sp-01، TAPPI T 411 om-05 و TAPPI T 536 om-02 اندازه‌گیری گردیدند. اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی کاغذ شامل مقاومت کششی، مقاومت به ترکیدن و مقاومت به پاره شدن کاغذ به‌ترتیب مطابق با شماره استانداردهای T 404 cm-92، T 403 om-02 و T 414 om-04 آئین‌نامه TAAPI انجام شد.

تجزیه و تحلیل آماری

به‌منظور مقایسه داده‌های حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی در سطوح مختلف مصرف آنزیم و زمان تیمار از طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. آزمون تجزیه واریانس داده‌ها به روش ANOVA با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شده و مقایسه میانگین آنها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ انجام گردید.

پیش تیمار خمیر کاغذ OCC با آنزیم اندوگلوکاناز

تیمارهای آنزیمی خمیر کاغذ OCC با استفاده از آنزیم سلولاز تجاری (از نوع اندوگلوکاناز) انجام شد. این آنزیم از شرکت Novozymes تهیه، میکروارگانسیم تولید کننده آن از قارچ *Trichoderma reesei* و فعالیت آن ۷۰۰ EGU/mg بوده است. تیمار آنزیمی در سطوح مختلف زمان تیمار شامل ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت (به‌عنوان یکی از عوامل متغیر این تحقیق) در شرایط ثابت مصرف ۱u آنزیم (به ازای وزن خشک خمیر کاغذ)، دمای حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد، درصد خشکی ۵ درصد و pH=۵ در داخل حمام آب گرم انجام شد. در طی انجام تیمار آنزیمی، محتویات کیسه برای پراکنش بهتر محلول آنزیم به‌طور متناوب هم زده شد. لازم به یادآوری است که u واحد بین‌المللی ارزیابی فعالیت آنزیمی بوده و ۱u معادل مقدار آنزیم مورد نیاز برای آزادسازی یک میکرومول قند احیا شده در زمان ۱ دقیقه در شرایط مشخص است (براساس استاندارد IUPAC). تنظیم pH خمیر کاغذ قبل از افزودن آنزیم با محلول اسید سولفوریک یا محلول سودسوزآور انجام شد. از پراکسید هیدروژن به میزان ۰/۰۵ درصد (براساس وزن خشک خمیر کاغذ) برای غیرفعال نمودن آنزیم باقیمانده در خمیر کاغذ استفاده شد. تأثیر زمان‌های مختلف تیمار با اندوگلوکاناز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خمیر کاغذ OCC در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد (خمیر کاغذ تیمار نشده با آنزیم) ارزیابی شد.

پالایش خمیرهای کاغذ تیمار شده با آنزیم

خمیر کاغذ شاهد و خمیرهای پیش تیمار شده با آنزیم در زمان‌های مختلف با دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی PFI mill با تعداد دورهای مختلف ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۵۰۰ و ۲۰۰۰

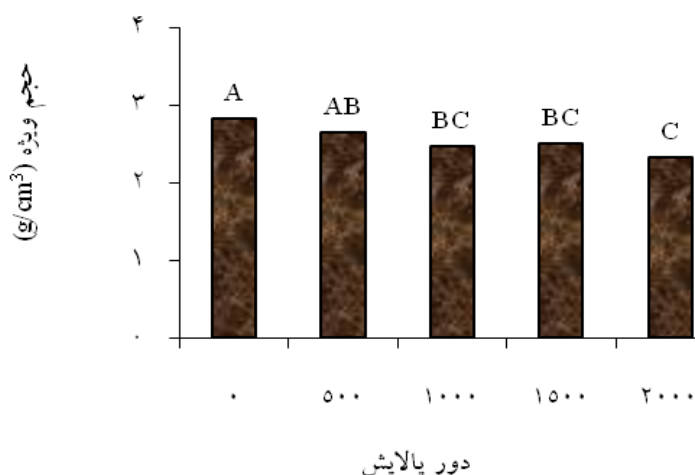
نتایج

تأثیر پالایش بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذ

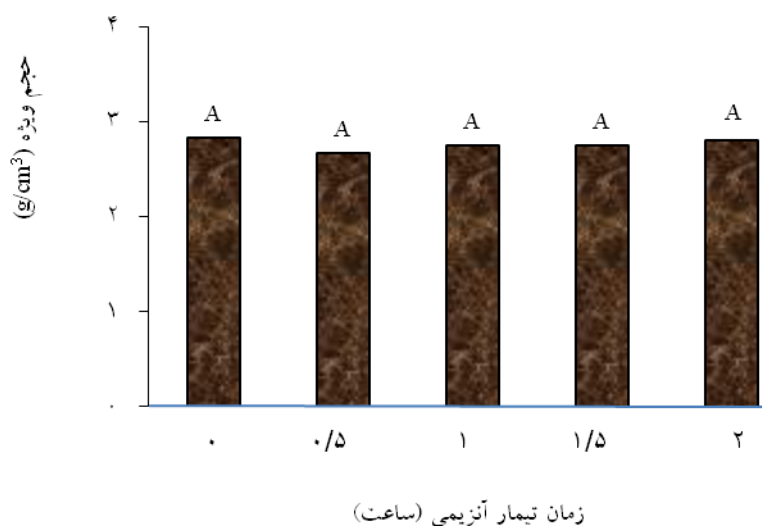
حجم ویژه کاغذ

نتایج آزمون تجزیه واریانس حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز در سطوح مختلف پالایش نشان داد که این مقادیر در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری

دارند. البته گروه‌بندی دانکن مقادیر حجم ویژه در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، پالایش خمیر کاغذ OCC موجب کاهش حجم ویژه کاغذهای تولید شده می‌شود که دلیل عمده آن می‌تواند بهبود اتصال بین الیاف باشد.



شکل ۱- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ در دوره‌های مختلف پالایش



شکل ۲- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ پالایش نشده در زمان‌های مختلف تیمار

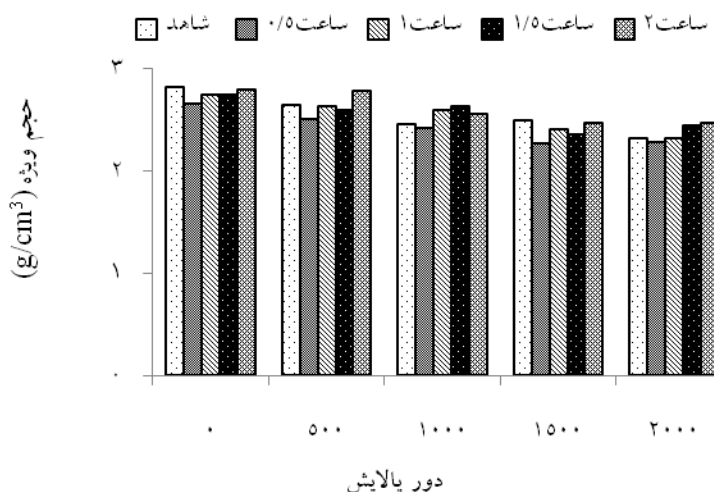
است. براساس داده‌های شکل ۳ در مجموع تیمار آنزیمی در تمام سطوح زمانی و سطوح پالایش موجب کاهش حجم ویژه کاغذ در مقایسه با مقادیر کاغذ شاهد شد. خمیر کاغذ تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در تمام سطوح پالایش به دلیل پالایش پذیری بهتر و بهبود شبکه پیوند بین لیفی، الیاف آن فشرده‌تر شده در نتیجه حجم ویژه کاهش می‌یابد. با طولانی شدن زمان واکنش و افزایش لایه‌برداری و تخریب الیاف منجر به کاهش اتصالات در نتیجه افزایش حجم ویژه کاغذ شده است. علاوه بر این مشاهده می‌شود که در سطوح پالایش بیشتر، پیش تیمار آنزیمی در مدت زمان‌های بیشتر نتایج مؤثرتری را در کاهش حجم ویژه کاغذهای حاصل داشته است.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر حجم ویژه کاغذ

نتایج بررسی مقادیر حجم ویژه کاغذهای حاصل از تأثیر زمان‌های مختلف تیمار به کمک آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین مقادیر به دست آمده در سطح خطای آزمایش ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود ندارد؛ و مقایسه میانگین‌های حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز اختلاف معنی‌داری را بین تیمارها نشان نمی‌دهد (شکل ۲).

تأثیر زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش بر حجم ویژه کاغذ

تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی در شکل ۳ نشان داده شده



شکل ۳- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی

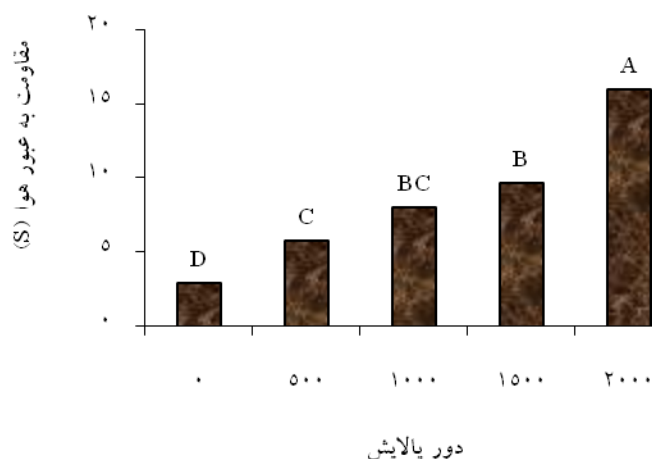
داد که در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، سطوح مختلف دورپالایش تأثیر معنی‌داری را در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ در مقادیر مقاومت به عبور هوا ایجاد کرده است. البته

تأثیر دورپالایش بر مقاومت به عبور هوای کاغذ

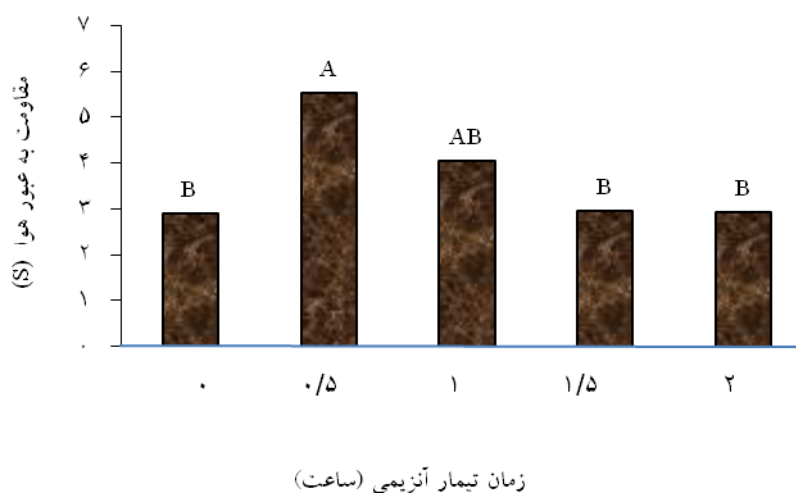
نتایج به دست آمده از تأثیر افزایش دورپالایش تا ۲۰۰۰ دور بر مقاومت به عبور هوا کاغذهای ساخته شده نشان

به‌طور کلی در اثر پالایش خمیر کاغذ OCC، مقاومت به عبور هوای کاغذ نیز افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش پیوند بین الیاف است (شکل ۴).

بین تیمارهای شامل ۵۰۰ و ۱۰۰۰ دور و همچنین تیمارهای شامل ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ دور به لحاظ مقاومت به عبور هوا اختلاف معنی‌داری مشاهده نشده است. نتایج گروه‌بندی دانکن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در دوره‌های مختلف پالایش

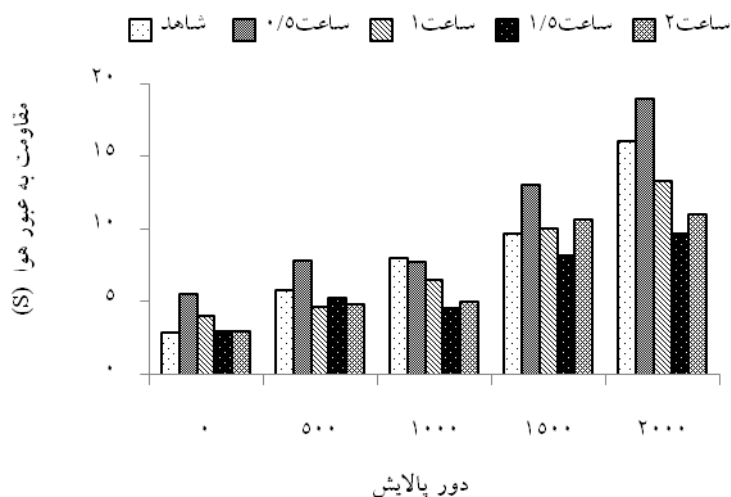


شکل ۵- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ پالایش نشده در زمان‌های مختلف تیمار

نتایج حاصل از تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی در شکل ۶ نشان داده شده است. خمیرهای کاغذ تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در هر دو حالت پالایش نشده و پالایش شده مقاومت به عبور هوای بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد دادند (شکل ۶). زیرا آنزیم‌ها می‌توانند در زمان بهینه تماس به واسطه فیبریله شدن مناسب داخلی و خارجی الیاف و نیز افزایش سطح ویژه کل قابل دسترسی برای پیوندیابی بین الیاف، یک ورقه پیوندیافته متراکم‌تر با مقاومت به عبور هوای بیشتر را به وجود آورند. با طولانی شدن زمان تیمار آنزیمی از ۰/۵ تا ۲ ساعت در کلیه سطوح پالایشی خمیر، کاهش قابل ملاحظه‌ای در مقاومت به عبور هوای کاغذهای حاصل مشاهده شده است.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر مقاومت به عبور هوای کاغذ تجزیه واریانس مقاومت به عبور هوای کاغذهای دست‌ساز نشان می‌دهد که اثر زمان تیمار آنزیمی بر مقاومت به عبور هوا در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ معنی‌دار است. بر اساس آزمون دانکن این مقادیر در ۲ گروه مجزا قرار گرفتند (شکل ۵). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اعمال تیمار آنزیمی به‌ویژه در بازه زمانی ۰/۵ ساعت افزایش محسوسی را در مقاومت به عبور هوای کاغذ ایجاد کرده است (شکل ۵). به‌طوری‌که تیمار ۰/۵ ساعت آنزیمی در مقایسه با سایر تیمارها، حداکثر مقاومت به عبور هوا را به خود اختصاص داده است.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش بر مقاومت به عبور هوای کاغذ



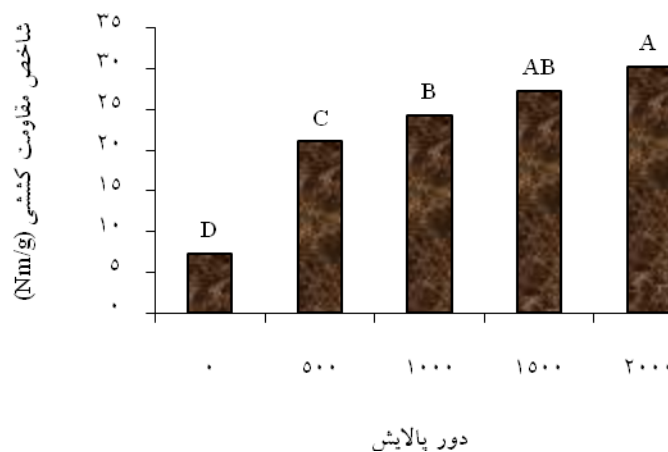
شکل ۶- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی

تأثیر دورپالایش و زمان تیمار آنزیمی بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ

تأثیر دورپالایش بر مقاومت کششی کاغذ

شواهد به دست آمده از ارزیابی تأثیر سطوح مختلف دورپالایش بر شاخص مقاومت کششی کاغذها نشان داد که این مقادیر در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری دارند. گروه‌بندی مقادیر شاخص مقاومت

کششی کاغذها طبق آزمون دانکن در شکل ۷ آمده است. چنانچه در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، با افزایش دورپالایش، شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز بهبود می‌یابد. با توجه به آنچه در بخش قبلی بیان شد، پالایش با فیبریله کردن داخلی و خارجی الیاف باعث افزایش اتصالات و افزایش سطح ویژه فیبر شده است، که این دو عامل بهبود مقاومت کششی هستند.



شکل ۷- تغییرات شاخص مقاومت کششی خمیر کاغذ در دوره‌های مختلف پالایش

تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر مقاومت کششی کاغذ

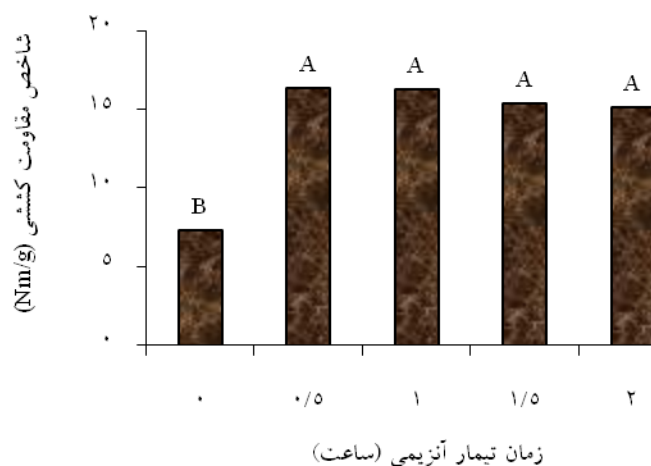
نتایج حاصل از تأثیر زمان‌های مختلف تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز نشان داد که در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. البته افزایش مدت زمان تیمار آنزیمی از ۲-۰/۵ ساعت تأثیر معنی‌داری را در مقادیر شاخص مقاومت کششی کاغذها نداشته است (شکل ۸). همان‌طور که مشخص است با اعمال تیمار آنزیمی در سطوح زمانی

مختلف، شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز افزایش یافته است. البته دلیل این پدیده را می‌توان به تأثیر مثبت تیمار آنزیمی در فیبریلاسیون مناسب الیاف و هیدرولیز نرمه‌ها و در نتیجه توسعه شبکه پیوند بین لیفی در ساختار کاغذ نسبت داد.

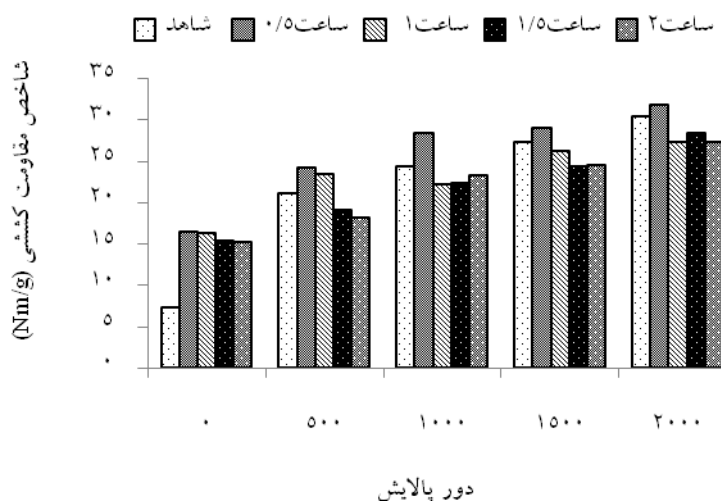
زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش بر مقاومت کششی کاغذ

(شکل ۹). البته در خمیرکاغذ پالایش نشده، تیمار آنزیمی در تمام سطوح زمانی موجب بهبود مقاومت‌ها شده است. همچنین با افزایش میزان پالایش، پس از تیمار آنزیمی ۰/۵ ساعت و با افزایش زمان تیمار شاهد کاهش مقاومت‌ها را در پی داشته است.

نتایج حاصل از تأثیر زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف دورپالایش بر شاخص مقاومت کششی خمیرکاغذ در شکل ۹ نشان داده شده است. بر اساس شواهد حاصل استنباط می‌شود که تیمار ۰/۵ ساعت آنزیمی در بهبود شاخص مقاومت کششی هر دو خمیرکاغذ پالایش نشده و پالایش شده در تمام سطوح پالایش مفید واقع شده است



شکل ۸- تغییرات شاخص مقاومت کششی خمیرکاغذ پالایش نشده در زمان‌های مختلف تیمار

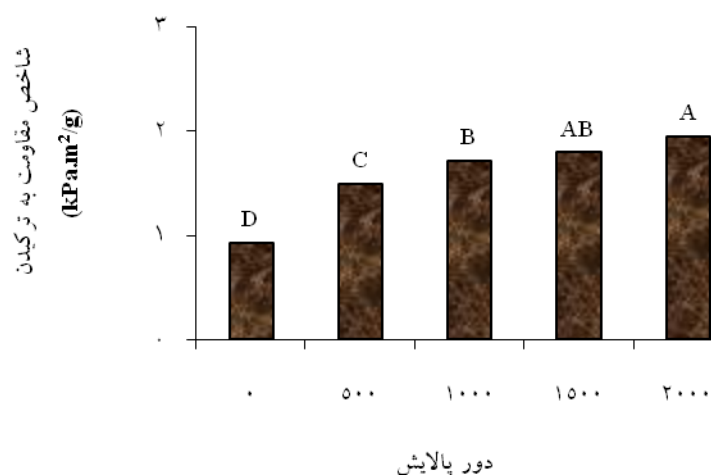


شکل ۹- تغییرات شاخص مقاومت کششی خمیرکاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی

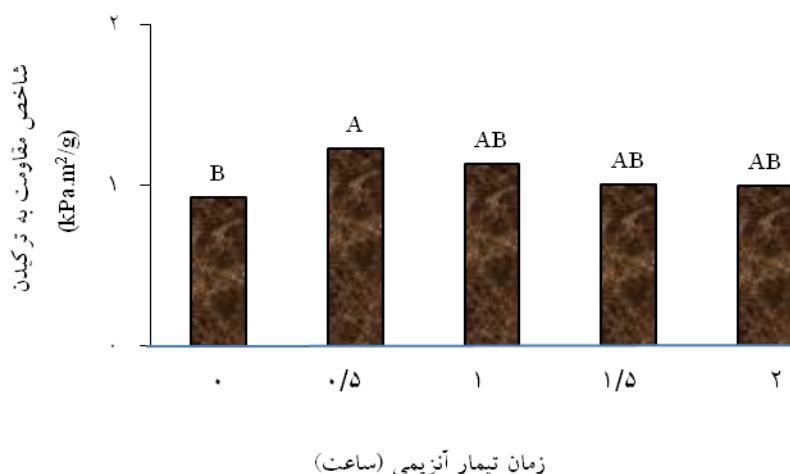
تأثیر دورپالایش بر مقاومت به ترکیدن کاغذ

تجزیه واریانس مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن به دست آمده از خمیرهای بازیافتی در سطوح مختلف دورپالایش نشان داد که در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد، افزودن دورپالایش تأثیر معنی داری را در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ در شاخص مقاومت به ترکیدن ایجاد کرده است. بین تیمارهای شامل ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ دور و همچنین

تیمارهای شامل ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ دورپالایش به لحاظ شاخص مقاومت به ترکیدن اختلاف معنی داری مشاهده نشده است. نتایج گروه بندی آزمون دانکن در مورد مقادیر مقاومت به ترکیدن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به آنچه ذکر شد، افزایش نواحی پیوندیابی فیبر به فیبر و بهبود قدرت اتصال بین الیاف، شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ را افزایش می دهد.



شکل ۱۰- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ در دوره‌های مختلف پالایش



شکل ۱۱- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ پالایش نشده در زمان‌های مختلف تیمار

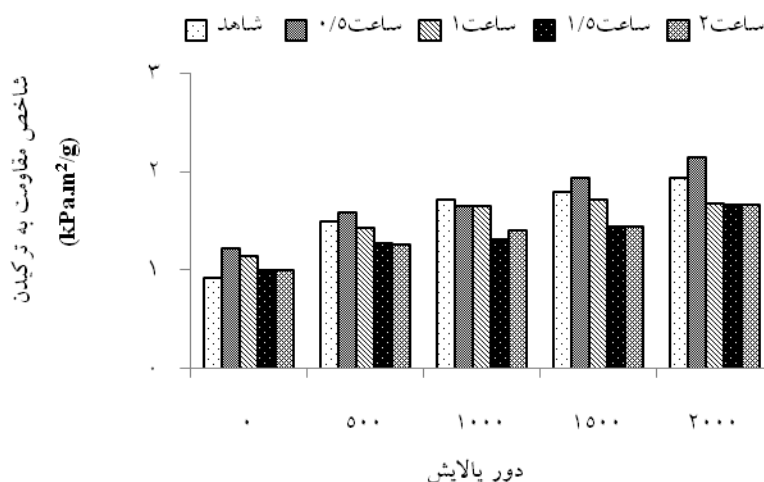
نشان داده شده است. نتایج حکایت از آن داشت که شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرهای کاغذ تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در سطوح مختلف پالایش با خمیرکاغذ شاهد افزایش یافته است. دلیل عمده این امر احتمالاً آن است که آنزیم‌ها در زمان بهینه تماس مسئول اثر پالایش هستند. به این معنی که آنها بدون پالایش مکانیکی، قادر به فیبریلاسیون خارجی بر روی الیاف می‌باشند. در نتیجه ویژگی‌های کاغذ را بهبود می‌بخشند و این بهبود بستگی به میزان فیبریل خمیرکاغذ دارد. البته با طولانی شدن زمان تیمار آنزیمی در کلیه سطوح پالایشی خمیرکاغذ، آنزیم اندوگلوکاناز تأثیر مثبتی بر روی افزایش مقاومت نشان نداد.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر مقاومت به ترکیدن کاغذ

شواهد به دست آمده از آزمون تجزیه واریانس مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن نشان داد که این مقادیر در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری دارند. آزمون دانکن مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن به دست آمده از کاغذهای ساخته شده را در ۲ گروه مجزا قرار داده است که بیشترین مقدار شاخص مقاومت به ترکیدن مربوط به زمان تیمار ۰/۵ ساعت و کمترین مقدار شاخص مقاومت به ترکیدن به خمیرکاغذ شاهد اختصاص دارد (شکل ۱۱).

تأثیر زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش بر مقاومت به ترکیدن کاغذ

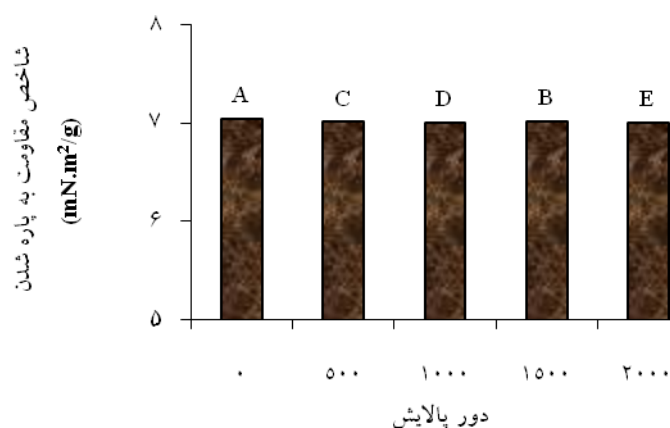
تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی در شکل ۱۱



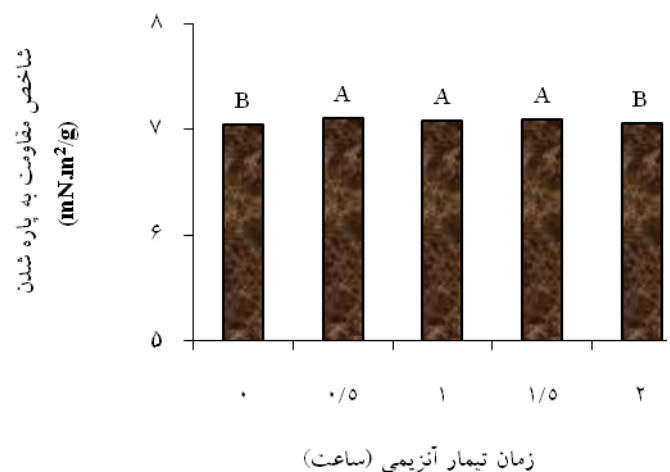
شکل ۱۲- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی

شکل ۱۳ آمده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش میزان پالایش خمیر کاغذ OCC، شاخص مقاومت به پاره شدن به پاره شدن به‌طور تدریجی کاهش معنی‌داری از خود نشان داده است.

تأثیر دور پالایش بر مقاومت به پاره شدن کاغذ مقادیر شاخص مقاومت به پاره شدن به‌دست آمده از خمیر کاغذ OCC در سطوح مختلف پالایش اختلاف معنی‌داری را در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ نشان دادند. گروه‌بندی دانکن مقادیر شاخص مقاومت به پاره شدن در



شکل ۱۳- تغییرات شاخص مقاومت به پاره شدن خمیر کاغذ در دوره‌های مختلف پالایش



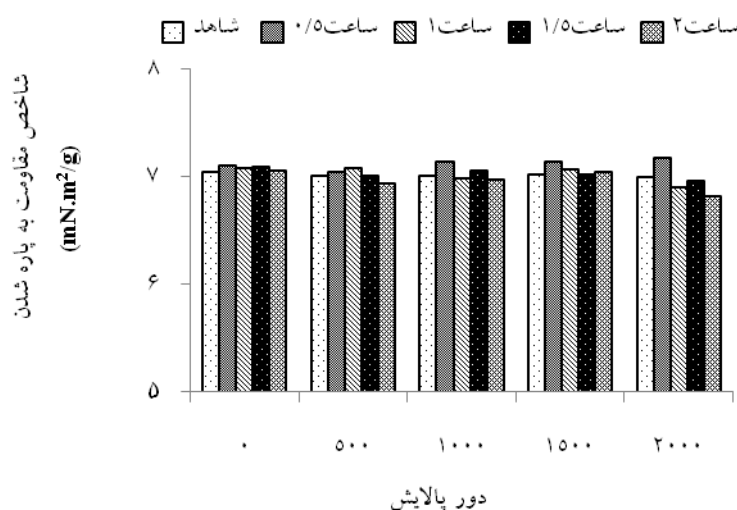
شکل ۱۴- تغییرات شاخص مقاومت به پاره شدن خمیر کاغذ پالایش نشده در زمان‌های مختلف تیمار

پارگی کاغذ شده است. خمیرهای کاغذ تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در تمام سطوح دورپالایش شاخص مقاومت به پاره شدن بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد داشته است و این اثر در مورد افزودن آنزیم‌های سلولاز از این حقیقت ناشی می‌شود که بیشتر آنزیم‌ها دیواره سلولی سطح الیاف را تخریب می‌کنند و این تخریب ظاهراً منجر به افزایش سطوح در دسترس بیشتر^۱ می‌شود (Gil et al., 2009). در ابتدا بهبود مقاومت پارگی به بهبود فیبرله شدن نسبت داده می‌شود، در ادامه با افزایش بیشتر آنزیم روند کاهش مقاومت پارگی به دلیل این است که مقادیری از فیبریل‌های ایجاد شده توسط سلولاز از سطح الیاف کنده شده و این می‌تواند منجر به کاهش پارگی کاغذ شود. بنابراین با افزایش سطوح پالایش، پیش تیمار آنزیمی در سطح زمانی ۰/۵ ساعت (براساس سازوکار حذف خرده‌های لیفی) با بالا بردن متوسط طول الیاف موجب بهبود قابل ملاحظه مقاومت به پارگی شده است اما مقادیر بیشتر زمان تیمار آنزیمی (براساس سازوکار تخریب الیاف) موجب کاهش مقاومت به پارگی شده است.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر مقاومت به پاره شدن کاغذ
 نتایج به دست آمده از تأثیر افزایش زمان تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذهای ساخته شده نشان داد که در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، زمان‌های مختلف تیمار آنزیمی تأثیر معنی‌داری را در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ ایجاد کرده است. گروه‌بندی دانکن این مقادیر در شکل ۱۴ آمده است. نتایج مقایسه میانگین‌ها نشانگر آن است که خمیرهای کاغذ تیمار شده با آنزیم در تمام سطوح زمانی، شاخص مقاومت به پاره شدن بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد دارند.

تأثیر زمان تیمار آنزیمی در سطوح مختلف پالایش بر مقاومت به پاره شدن کاغذ

ارزیابی تأثیر زمان تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت به پاره شدن دو خمیر کاغذ پالایش نشده و پالایش شده در شکل ۱۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۵ مشخص است، پیش تیمار آنزیمی در کل موجب بهبود مقاومت به



شکل ۱۵- تغییرات شاخص مقاومت به پاره شدن خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی

1- Greater exposed surface

بحث

تأثیر پالایش و زمان تیمار آنزیمی بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذ

پالایش خمیرکاغذ OCC در سطوح مختلف موجب کاهش حجم ویژه و مقاومت بیشتر کاغذ به عبور هوا شده است. پالایش خمیرکاغذ به دلیل فیبریله شدن بهتر الیاف و افزایش قابلیت درهم‌رفتگی بیشتر الیاف موجب بهبود اتصال بین الیاف و در نتیجه کاهش حجم ویژه و افزایش مقاومت به عبور هوا می‌شود. تغییرات حجم ویژه خمیرکاغذ در سطوح مختلف پالایش نشان می‌دهد که خمیرکاغذ تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در تمام سطوح پالایش به دلیل پالایش‌پذیری بهتر و بهبود شبکه پیوند بین لیفی، الیاف آن فشرده‌تر شده در نتیجه حجم ویژه کاهش می‌یابد. اما با طولانی شدن زمان واکنش و افزایش لایه-برداری و تخریب الیاف، اتصالات کمتری ایجاد می‌شود. همچنین اعمال تیمار آنزیمی به‌ویژه در بازده زمانی ۰/۵ ساعت افزایش محسوسی را در مقاومت به عبور هوای کاغذ ایجاد کرده است. دلیل عمده این است که در تیمار ۰/۵ ساعت آنزیمی، فیبریله شدن الیاف بهتر صورت گرفته است. در نتیجه با افزایش آب‌دوستی الیاف، اتصال بین الیاف بهبود و مقاومت به عبور هوا افزایش می‌یابد. اما با ادامه روند پیش تیمار آنزیمی، شاهد افت شبکه پیوندی و کاهش مقاومت به عبور هوا هستیم که علت این امر را احتمالاً می‌توان به هیدرولیز لایه‌های بیرونی الیاف و افت ساختاری و در نتیجه کاهش شبکه پیوندی بین الیاف مربوط دانست. به‌طوری‌که آنزیم‌ها به‌واسطه فیبریله شدن مناسب داخلی و خارجی الیاف و نیز افزایش سطح ویژه کل قابل دسترسی برای پیوندیابی بین الیاف، یک ورقه پیوندیافته متراکم‌تر با مقاومت به عبور هوای بیشتر را

به‌وجود آورند. با افزودن زمان تیمار آنزیمی از ۰/۵ تا ۲ ساعت، کاهش قابل ملاحظه مقاومت به عبور هوای کاغذهای حاصل مشاهده شده و دلیل عمده آن می‌تواند به کاهش مقدار نرمه‌ها و افت پتانسیل پیوندیابی بین الیاف نسبت داده شود.

تأثیر پالایش و زمان تیمار آنزیمی بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ

به‌طورکلی افزایش دورپالایش در خمیرکاغذ OCC موجب بهبود ویژگی‌های مقاومتی شامل مقاومت کششی و مقاومت ترکیدن کاغذ و کاهش مقاومت به پاره شدن کاغذ شده است. در پالایش به دلیل اثر فیبریله شدن داخلی و خارجی، اتصال‌پذیری و سطح ویژه الیاف برای اتصال به همدیگر افزایش یافته در نتیجه مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ بهبود می‌یابد. کاهش مقاومت به پاره شدن کاغذ را در اثر پالایش می‌توان به اثر نامطلوب پالایش یعنی شکست الیاف نسبت داد، به‌طوری‌که با کاهش متوسط طول الیاف، مقاومت به پاره شدن کاغذ کاهش می‌یابد (Kang, 2007).

اعمال تیمار آنزیمی در تمام سطوح زمانی مختلف در خمیرکاغذ پالایش نشده، موجب بهبود مقاومت کششی شده است. اما با افزایش میزان پالایش، پس از تیمار آنزیمی ۰/۵ ساعت و با افزایش زمان تیمار شاهد کاهش مقاومت کششی مشاهده شده است. دلیل اصلی این است که الیاف خمیرهایی که بیشتر تحت تنش‌های مکانیکی قرار گرفته‌اند دارای سطحی توسعه یافته بوده و بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های تخریبی آنزیم در زمان‌های بیشتر قرار گرفته‌اند. نتایج این تحقیق با یافته‌های Gil و

نتایج مقایسه ویژگی پارگی کاغذهای ساخته شده نشان می‌دهد که تیمار ۰/۵ ساعت آنزیمی دارای شاخص مقاومت به پاره شدن بیشتری نسبت به سایر تیمارهاست. دلیل عمده آن کاهش خرده‌های لیفی در سطوح کم دز مصرفی آنزیم و کمک آن به افزایش میانگین طولی الیاف بوده که در نتیجه موجب بهبود مقاومت به پارگی شده است. با افزایش زمان تیمار آنزیمی، این ویژگی مقاومتی افت می‌یابد. علت کاهش مقاومت به پاره شدن را می‌توان به اثرات تخریبی آنزیم سلولاز نسبت داد. دستاورد بسیار ارزشمند این تحقیق این است که می‌توان تیمار آنزیمی را به‌عنوان یک راهکار مناسب در بهبود شبکه پیوند بین لیفی، بدون اعمال تیمار مکانیکی پالایش و کاهش میزان طول الیاف در مقادیر کم دز مصرفی و مدت زمان کمتر تیمار آنزیمی تلقی نمود. با ادامه روند پیش تیمار آنزیمی، آنزیم‌های اندوگلوکاناز به مناطق نامنظم (آمورف) حمله می‌کند، بنابراین الیاف را حساس به آسیب در اثر تیمار مکانیکی می‌کند (Oksanen *et al.*, 2000). این امر منجر به کاهش بیشتر مقاومت ذاتی الیاف در نتیجه افت ویژگی پارگی کاغذ می‌شود (Lecourt *et al.*, 2010). بنابراین تعیین بهینه زمان تیمار آنزیمی نقش کلیدی در بهبود کیفیت خمیرکاغذ دارد. نتایج این تحقیق با یافته‌های Wu و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد.

همکاران (۲۰۰۹) و Wu و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد. نتایج بررسی تغییرات مقاومت به ترکیدن کاغذ در سطوح مختلف زمان تیمار با اندوگلوکاناز نشان می‌دهد که در مدت زمان ۰/۵ ساعت تیمار آنزیمی، فیبریل‌ها شدن الیاف باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه ایجاد اتصالات قوی‌تر الیاف به الیاف و در نهایت تولید کاغذ مقاوم‌تر می‌شود. اما با ادامه روند پیش تیمار آنزیمی، شاهد افت مقاومت‌ها هستیم. بنابراین به نظر می‌رسد زدودن میکروفیبریل‌های سطحی و هیدرولیز نرمه‌ها در اثر تیمار آنزیمی موجب کاهش اتصالات و در نهایت کاهش جزئی مقاومت به ترکیدن می‌شود. همچنین تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ OCC در سطوح مختلف پالایش و زمان تیمار آنزیمی حکایت از آن داشت که شاخص مقاومت به ترکیدن خمیرهای تیمار شده به مدت ۰/۵ ساعت در سطوح مختلف پالایش در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد افزایش یافته است. دلیل عمده این امر احتمالاً آن است که آنزیم‌ها در زمان بهینه تماس مسئول اثر پالایش هستند؛ به این معنی که آنها بدون پالایش مکانیکی، قادر به فیبریلاسیون خارجی بر روی الیاف می‌باشند. در نتیجه ویژگی‌های کاغذ را بهبود می‌بخشند و این بهبود بستگی به میزان فیبریل خمیرکاغذ دارد. اما با طولانی شدن زمان تیمار آنزیمی در کلیه سطوح پالایشی خمیرکاغذ، آنزیم اندوگلوکاناز تأثیر مثبتی بر روی افزایش مقاومت نداشت. بنابراین به نظر می‌رسد که پالایش بیشتر به جای اینکه میزان انعطاف‌پذیری بهتری را نتیجه دهد، شکست بیشتر الیاف و تشکیل نرمه‌ها را افزایش می‌دهد (Oksanen *et al.*, 2000). نتایج فوق با نتایج به‌دست آمده توسط Oksanen و همکاران (۱۹۹۷) مطابقت دارد.

منابع مورد استفاده

- Maximino, M.G., Taleb, M.C., Adell, A.M. and Formento, J.C. 2011. Application of Hydrolitic Enzymes and Refining on Recycled Fibers. *Journal of Cellulose Chemistry and Technology*. 45(5-6): 397-403.
- Oksanen, T., Pere, J., Buchert, J., and Viikari, L. 1997. The Effect of *Trichoderma Reesei* Cellulases and Hemicellulases on the Paper Technical Properties of Never-Dried Bleached Kraft Pulp. *Journal of Cellulose*, 4:329-339.
- Oksanen, T., Pere, J., Paavilainen, L., J Buchert, J., and Viikari, L. 2000. Treatment of Recycled Kraft Pulps with *Trichoderma Reesei* Hemicellulases and Cellulases. *Journal of Biotechnology*. 78:39-48.
- Singh, R., and Bhardvaj. 2011. Enzymatic treatment of recycled fibers for improving of drainage: An overview, *IPPTA j.*, 23(2):121-126.
- Tripathi, S., Nirmal, Sh., Mishra, O., Bajpai, P., and Bajpai, P.K. 2008. Enzymatic Refining of Chemical Pulp. *Journal of Ippta*. 20(3):129-132.
- Wong, K., Richardson, J., and Mansfield, Sh. 2000. Enzymatic Treatment on Mechanical Pulp Fibers for Improving Papermaking Properties. *Journal of Biotechnol. Prog.* 16:1025-1029.
- Wu, Q., Chen, J., Yang, G., Wang, Sh., Kong, F., and Dong, Yi. 2010. Improvement of drainability of poplar APMP pulp by enzymes treatment. [www.tappi.org/ Downloads/ Conference-Papers/10PAP137.aspx](http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/10PAP137.aspx).
- اکبریور، ا.، و رسالتی، ح. ۱۳۹۰. تأثیر غلظت‌های مختلف آنزیم سلولاز بر ویژگی‌های نوری و فیزیکی خمیر کاغذ روزنامه مرکب زدایی شده. *مجله صنایع چوب و کاغذ ایران*، ۲ (۱): ۱-۱۵.
- اکبریور، ا.، رسالتی، ح.، و سرائیان، ا. ۱۳۸۹. بررسی ویژگی‌های ظاهری کاغذ روزنامه باطله جوهرزدایی شده با آنزیم سلولاز در مقایسه با روش متداول شیمیایی. *نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب*، *مجله منابع طبیعی ایران*، ۶۳ (۴): ۳۳۱-۳۴۱.
- Bajpai, P., Mishra, Sh.P., Mishra, O.P., Kumar, S., and Bajpai, P.K. 2006. Use of Enzymes for Reduction in Refining Energy-Laboratory Studies. *Journal of Tappi*. 5(11):25-32.
- Gil, N., Gil, C., Amaral, M.E., Costa, A.P., and Duarte, A.P. 2009. Use of Enzymes to Improve the Refining of a Bleached *Eucalyptus Globulus* Kraft Pulp. *Biochemical Engineering Journal*. 46: 89-95.
- Kang, T. 2007. Role of External Fibrillation in Pulp and Paper Properties. *Journal of P.A.J.*, 53(3): Pp 199.
- Lecourt, M., Sigoillot, J., and Petit-Conil, M. 2010. Cellulose-Assisted Refining of Chemical Pulp: Impact of Enzymatic Charge and Refining Intensity Consumption and Pulp Quality. *Journal of Process Biochemistry*, 45:1274-1278.

Investigation on the effect of endoglucanase enzyme treatment time and refining to improve OCC pulp properties

Hezbi, N.¹ and Afra, E.^{2*}

1- M.Sc., Pulp and Paper Technology Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

2*- Corresponding Author, Assist. Prof., Dept. of Pulp and Paper Technology Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email:elyasafra@yahoo.com

Received: Oct., 2012

Accepted: June, 2013

Abstract

The present study analyzed the effect of different enzymatic treatment times using endoglucanase and refining levels to improve the properties of OCC pulp. The OCC pulps were treated by endoglucanase enzyme at a constant dosage of 1u (on o.d. pulp) at different reaction times (0.5, 1, 1.5 and 2 hours) under constant process conditions. Based on the results, enzymatic treatment of OCC pulp at different time levels improved the physical and mechanical properties, compared with the control pulp, and the highest improvement level was observed at 0.5 hour reaction time. Longer enzymatic reaction time (up to 2 hours) led to a significant decrease in the physical and mechanical properties of the pulp. Evaluation of different enzymatic treatment times and different refining levels indicated that the papers produced from endoglucanase pre-treated pulp (for 0.5 hour treatment time) showed better quality at different refining levels. However, increasing enzymatic treatment times up to 2 hours showed severe decrease both the physical and mechanical properties at higher refining levels. In general, refining enzyme pre-treated pulp and also the control pulp resulted in a higher strength property of the paper.

Key words: OCC pulp, endoglucanase enzyme, treatment time, physical properties, mechanical properties.