

## بررسی مقایسه‌ای تأثیر پیش پالایش آنزیمی و پس پالایش آنزیمی بر ویژگی‌های خمیر و کاغذ بازیافتی OCC

نازبخت حزبی<sup>۱</sup>، الیاس افرا<sup>۲\*</sup> و حسین رسالتی<sup>۳</sup>

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

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

پست الکترونیک: [elyasafra@yahoo.com](mailto:elyasafra@yahoo.com)

۳- استاد گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۲

### چکیده

در این پژوهش تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی شامل پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی با استفاده از اندوگلوکاناز بر کیفیت خمیر کاغذ OCC بررسی شد. ۳ نوع خمیر کاغذ شامل a: نمونه شاهد (بدون افزودن آنزیم)، b: پیش پالایش آنزیمی (تیمار آنزیمی + پالایش)؛ و c: پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی (آنزیم + پالایش + آنزیم) از خمیر کاغذ بازیافتی OCC ساخته شدند. تیمار آنزیمی در شرایط بهینه از پیش تعیین شده (غلظت ۱۵ و مدت زمان ۰/۵ ساعت) در شرایط ثابت فرایندی و پالایش هم با دور ثابت ۲۰۰ انجام شد. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که اعمال پیش تیمار آنزیمی در بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذ مؤثر بوده و در مقایسه با سایر تیمارها، بیشترین مقاومت را نشان داد. استفاده از اندوگلوکاناز در دو مرحله (قبل و بعد از پالایش) موجب بهبود قابلیت آب‌گیری خمیر کاغذ و کاهش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ شد. به طور کلی بیشترین میزان شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذ در حالت پیش پالایش آنزیمی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ OCC، پیش پالایش آنزیمی، پس پالایش آنزیمی، ویژگی‌های مکانیکی.

### مقدمه

آنزیم‌ها به عنوان ترکیبات طبیعی مزیت مهمی در فرایند خمیر و کاغذسازی داشته و به عنوان فرآورده‌های سبز، اثر زیست محیطی بسیار کمی دارند. چندین آزمایش صنعتی در مرکب‌زدایی، بهبود قابلیت زهکش، پالایش خمیر کاغذ و کنترل مواد چسبنده کارآمدی تیمار آنزیمی را در عمل آوری الیاف بازیافتی گزارش کردند. تیمار آنزیمی قبل از پالایش میزان نیازمندی به انرژی ویژه و تولید نرمة را کاهش می‌دهد و تیمار بعد از پالایش قابلیت زهکش خمیر کاغذ بازیافتی را بهبود داده، در نتیجه موجب حرکت پذیری بهتر ماشین کاغذ و مصرف کمتر بخار در بخش خشک‌کن ماشین کاغذ

می‌شود. (Akbarpour, 2010; Verma *et al.*, 2010; Bajpai, 2010)

در فرایند پالایش عمل لیفچه‌ای شدن الیاف صورت گرفت و این عمل با برش الیاف و کوتاه شدن نسبی طول الیاف همراه بود که در بیشتر موارد به ویژه در ارتباط با خمیر کاغذ OCC بسیار نامطلوب تلقی می‌شود. بنابراین ریز لیفچه‌ای شدن الیاف بدون انجام پالایش‌های مکانیکی زیاد اهمیت قابل ملاحظه‌ای دارد، زیرا با وجود چنین نقاط ضعفی، اگر تحت تأثیر پالایش زیاد، میزان ریزه الیاف هم خیلی زیاد شود، نتیجه عمل تولید یک خمیر کاغذ بسیار ضعیف و با خواص آب‌گیری نامطلوب خواهد بود. از این رو برای کاهش یا خنثی نمودن اثرات پالایش می‌توان از

آنزیمی قادر به بهبود قابلیت زهکش خمیر کاغذ می‌باشند. در بیشتر موارد این بهبودی با افت مقاومت کاغذ همراه بوده است، همچنین تأثیر تیمار آنزیمی و پالایش الیاف دست دوم (تیمار الیاف با آنزیم سلولاز تجاری به تنهایی و در ترکیب با مرحله پالایش) بر بهبود خواص خمیر کاغذ بازیافتی جهت تولید کاغذ مقوا نشان داد که سلولاز قابلیت آب‌گیری الیاف بازیافتی را به طور مؤثر بهبود می‌بخشد، اما این بهبودی همراه با اثر جدی بر مقاومت خمیر کاغذ بوده است. این اثر به عمل آنزیم بر روی سطح الیاف، پوست‌کنی خارجی فیبریل‌های سلولزی آب‌دوست، هیدرولیز نرمه‌ها و تغییر خواص سطحی الیاف نسبت داده شده است (Pala et al., 2002).

نتایج بررسی تأثیر دو نوع آنزیم تجاری *Pergalase A40* (مخلوط آنزیم سلولاز و همی سلولاز حاصل از قارچ *Trichoderma reesei* و همچنین *IndiAge Super L* (اندوگلوکاناز خالص III) بر درجه‌روانی خمیر کاغذ و ویژگی‌های مکانیکی کاغذهای بازیافتی نشان داد که آنزیم *IndiAge Super L* در بهبود درجه‌روانی مؤثرتر است. همچنین در اثر تیمار آنزیمی با هر دو نوع آنزیم، شاخص پارگی کاهش یافته، در حالی که نفوذپذیری هوا و مقاومت کششی و ترکیب کاغذ بهبود یافتند (Dienes et al., 2004). نتایج مطالعات آزمایشگاهی استفاده از آنزیم‌های همی سلولاز تجاری در مخلوط خمیر کاغذ پهن برگ رنگ-بری شده صنعتی شامل آکاسیا و مخلوط پهن برگ گرمسیری نشان داد که تیمار آنزیمی موجب صرفه‌جویی در مصرف انرژی (۳۰-۶ درصد) و بهبود درجه‌روانی و ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ می‌شود (Tripathi et al., 2008).

نتایج تأثیر مخلوط آنزیم سلولاز و همی سلولاز بر الیاف خمیر کاغذ OCC، لاینر کرافت و درصد کمی از کاغذ اداری سفید نشان داد که پیش تیمار آنزیمی الیاف بازیافتی درجه-روانی اولیه خمیر کاغذ را بدون کاهش مقاومت کششی افزایش می‌دهد. در بیشتر آزمایش‌های انجام شده با تیمارهای ترکیبی (آنزیم + پالایش)، شاخص مقاومت کششی بیشتر، بهبود معنی‌دار قابلیت زهکش و حداقل مصرف انرژی ویژه پالایش در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد مشاهده شد (Maximino et al., 2010).

ارزیابی‌های انجام شده در مورد تأثیر دو نوع آنزیم تجاری *Celluclast 1.5 L*® (مخلوط سلولاز) و

آنزیم‌ها به‌عنوان یک راهکار مؤثر استفاده نمود و در این رابطه آنزیم‌ها می‌توانند عمل پالایش را با ملایمت بیشتر و در عین حال با حفظ میانگین طول الیاف تأمین کنند. در نتیجه پالایش آنزیمی می‌تواند به‌عنوان کاملاً جایگزین پالایش مکانیکی شود و این امر منجر به کاهش انرژی مصرفی پالایش شده و این در نهایت در توجیه اقتصادی واحدهای تولیدی از ارزش زیادی برخوردار است (Bajpai, 2010).

Yung و همکاران (۲۰۰۰) تیمار آنزیمی (آنزیم غنی از سلولاز<sup>۱</sup>) و تیمار مکانیکی را بر روی خمیر کاغذ شیمیایی در دو نوع ترکیب خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری نشده و خمیر کاغذ کرافت کمی رنگ‌بری شده<sup>۲</sup> انجام دادند. تیمار آنزیمی زمان پالایش را به علت برش زیاد الیاف، کوتاه‌تر نموده و میزان زهکش بهتری را نتیجه داد، بدون این که طول الیاف را به طور معنی‌داری کاهش دهد.

Bajpai و همکاران (۲۰۰۶) مطالعات آزمایشگاهی و صنعتی با مخلوط آنزیم‌های سلولاز و همی سلولاز برای کاهش انرژی مورد نیاز پالایش/کوبیدن در خمیر کاغذهای شامل کرافت پهن برگ، الیاف بلند بامبو، OCC و مخلوط خمیر کاغذ شامل برش‌های دوبل خط تولید کاغذ کرافت<sup>۳</sup> و بخش الیاف بلند خمیر کاغذ بامبو را انجام دادند. در بخش آزمایشگاهی در خمیر کاغذهای مختلف با استفاده از آنزیم-ها، انرژی پالایش ۲۴-۱۸ درصد کاهش یافت. ویژگی‌های مقاومتی با تیمار آنزیمی تحت تأثیر قرار نگرفتند. در آزمایش‌های صنعتی، استفاده از یک فرآورده آنزیمی در تولید کاغذ کرافت با مقاومت بالا، میزان انرژی مورد نیاز را ۲۵ kwh به ازای هر تن خمیر کاغذ کاهش داد. همچنین ذخیره و صرفه‌جویی ۲۰ درصد در مصرف بخار به ازای هر تن کاغذ در بخش‌های مختلف واحد ماشین کاغذ با تیمار آنزیمی نتیجه شد. با استفاده از آنزیم‌ها در واحدهای صنعتی نقطه تنگنای خط تولید سوزنی‌برگان کاهش یافته و تولید حدود ۱۲ درصد افزایش یافت. البته ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ در مطالعات صنعتی تحت تأثیر قرار نگرفتند.

نتایج استفاده از آنزیم‌های تجاری زیادی در ارتقاء کیفیت الیاف بازیافتی OCC نشان داد که تمامی تیمارهای

1- Cellulase-rich enzyme

2- Low bleached kraft pulp (LBKP)

3- Double-lined kraft cuttings (NDLKC)

خمیرکاغذ استفاده شد. پس از مقایسه ویژگی‌های مکانیکی کاغذهای ساخته شده، تیمارهای شامل ۱۰ u آنزیم (مقدار آنزیم مورد نیاز برای تولید یک میکرومول قند احیا شده در مدت زمان ۱ دقیقه تحت شرایط مشخص) و زمان تیمار ۰/۵ ساعت به عنوان تیمارهای بهینه انتخاب شدند.

#### پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی

پس از تعیین شرایط بهینه مقدار آنزیم مصرفی و زمان واکنش در فاز اول، تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی یعنی پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی بر کیفیت خمیرکاغذ OCC ارزیابی شد. برای این منظور سه نمونه خمیرکاغذ OCC به طور جداگانه بشرح زیر تهیه شد:

۱- تیمار شاهد (تیماری که در آن هیچ گونه آنزیم اضافه نشده است).

۲- پیش پالایش آنزیمی (تیمار یک مرحله‌ای): یعنی خمیر کاغذ ابتدا قبل از عمل پالایش تحت تأثیر تیمار آنزیمی در شرایط بهینه تعیین شده قرار گرفت ( $E_1$ ).

۳- پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی (تیمار دو مرحله‌ای): یعنی خمیرکاغذ قبل و بعد از عمل پالایش تحت تأثیر تیمار آنزیمی در شرایط بهینه قرار گرفت ( $E_2$ ).

شرایط تیمار آنزیمی پس پالایش، مشابه تیمار آنزیمی انجام شده قبل از پالایش است. با این تفاوت که تیمار آنزیمی پس پالایش، پس از عمل پالایش مکانیکی انجام شده است. لازم به یادآوری است که کلیه تیمارها در سطح بهینه دور پالایش ۲۰۰۰ انجام گردیده است. در ادامه ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای حاصل بررسی شد و بهترین تیمار آنزیمی به لحاظ داشتن خواص مقاومتی مطلوب انتخاب شدند.

#### پالایش خمیرهای کاغذ تیمار شده با آنزیم

پالایش خمیرکاغذ شاهد و همچنین خمیرهای تیمار شده با آنزیم با دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی PFI mill در دور ثابت ۲۰۰۰ مطابق با استاندارد TAPPI T 247 om-85 انجام شد.

#### اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ

کاغذهای دست ساز استاندارد ۶۰ گرمی مطابق با استاندارد TAPPI T 205 sp-02 ساخته و وزن پایه آنها با

Viscozyme L<sup>®</sup> (مخلوط آنزیم‌های تجزیه کننده کربوهیدرات) بر ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ کرافت رنگ‌بری شده گونه اکالیپتوس گلوبولوس با استفاده از مقادیر مختلف آنزیم و زمان‌های مختلف واکنش نشان داد که تیمار آنزیمی ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ را تحت تأثیر قرار نداده و کمی افزایش اتصال داخلی الیاف مشاهده شد (Gil et al., 2009).

با توجه به افت ویژگی‌های آب‌گیری و مقاومتی خمیرکاغذ بازیافتی OCC ضمن بازیافت، آنزیم سلولاز ابتدا در مقادیر مختلف و همچنین زمان‌های مختلف تیمار آنزیمی استفاده شده و بعد با تعیین شرایط بهینه تیمار آنزیمی در فاز اول، خمیرکاغذهای OCC تیمار شده تحت شرایط بهینه در شرایط مختلف قبل و بعد از پالایش در مقایسه با نمونه شاهد (خمیرکاغذ تیمار نشده با آنزیم) به لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

#### مواد و روش‌ها

##### تهیه خمیرکاغذ از OCC

کارت‌های کنگره‌ای کهنه بازیافتی تهیه شده 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 و به خمیرکاغذ تبدیل شدند. خمیرکاغذ حاصل بر روی غربال با مش ۲۰۰ آب‌گیری شده و بعد با استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز در داخل کیسه‌های پلاستیکی در حمام آب گرم تیمار آنزیمی شدند.

##### تیمار آنزیمی خمیرکاغذ OCC با اندوگلوکاناز

تیمارهای آنزیمی خمیرکاغذ OCC با استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز تجاری انجام شد. این آنزیم از شرکت *Novozymes* تهیه و میکروارگانیزم تولید کننده آن از قارچ *Trichoderma reesei* و فعالیت آن ۷۰۰ EGU/mg بوده است. تیمار آنزیمی در سطوح مختلف (۱u، ۲u و ۳u) و زمان تیمار (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت) در شرایط ثابت درصد خشکی ۵ درصد و محدوده pH=۵ انجام شد. تنظیم pH خمیرکاغذ قبل از افزودن آنزیم با محلول اسید سولفوریک یا محلول سود سوزآور انجام گردید. از پراکسید هیدروژن به میزان ۰/۰۵ درصد (براساس وزن خشک خمیرکاغذ) برای غیرفعال نمودن آنزیم باقیمانده در

کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ انجام گردید.

### نتایج

تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر درجه روانی خمیر کاغذ نتایج به دست آمده از تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی در غلظت بهینه ۱۱۱ از آنزیم سلولاز و زمان تیمار آنزیمی ۰/۵ ساعت بر درجه روانی خمیر کاغذ OCC نشان داد که این مقادیر اختلاف معنی داری را در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ دارند (جدول ۱). همچنین در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، در صورت استفاده از یک مرحله تیمار آنزیمی، مقادیر به دست آمده اختلاف معنی داری را نشان نداده است. آزمون دانکن مقادیر درجه روانی خمیر کاغذ را در ۲ گروه مجزا قرار داده است. بیشترین مقدار درجه روانی مربوط به تیمار E<sub>2</sub> و کمترین آن مربوط به تیمار E<sub>1</sub> می باشد (جدول ۲).

استفاده از استاندارد TAPPI T 410 om-02 اندازه گیری شد. ویژگی های فیزیکی کاغذ شامل ضخامت، بالک و مقاومت به نفوذ هوای کاغذ به ترتیب مطابق با استانداردهای T 536 om-02 و TAPPI T 411 om-05, T 220 sp-01 اندازه گیری شدند. اندازه گیری ویژگی های مکانیکی کاغذ شامل مقاومت کششی، مقاومت به ترکیدن و مقاومت به پاره شدن کاغذ به ترتیب مطابق با شماره استانداردهای T 414 om-04 و T 403 om-02, 404 cm-92 آئین نامه تاپی انجام شد.

### تجزیه و تحلیل آماری

در این تحقیق از طرح کاملاً تصادفی برای مقایسه اطلاعات مربوط به ویژگی های فیزیکی و مکانیکی کاغذهای ساخته شده در مراحل مختلف پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی خمیر کاغذ OCC استفاده شد. آزمون تجزیه واریانس داده ها به روش ANOVA با استفاده از نرم افزار آماری SPSS انجام شده و مقایسه میانگین آنها به

جدول ۱- نتایج آزمون تجزیه واریانس درجه روانی خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
تیمار	۴۹۳۳/۳۳۳	۲	۲۴۶۶/۶۶۷	۱۸/۵۰۰	۰/۰۲۱
خطا	۴۰۰/۰۰۰	۳	۱۳۳/۳۳۳		
کل	۵۳۳۳/۳۳۳	۵			

جدول ۲- نتایج آزمون دانکن درجه روانی خمیر کاغذ در

مراحل مختلف تیمار آنزیمی

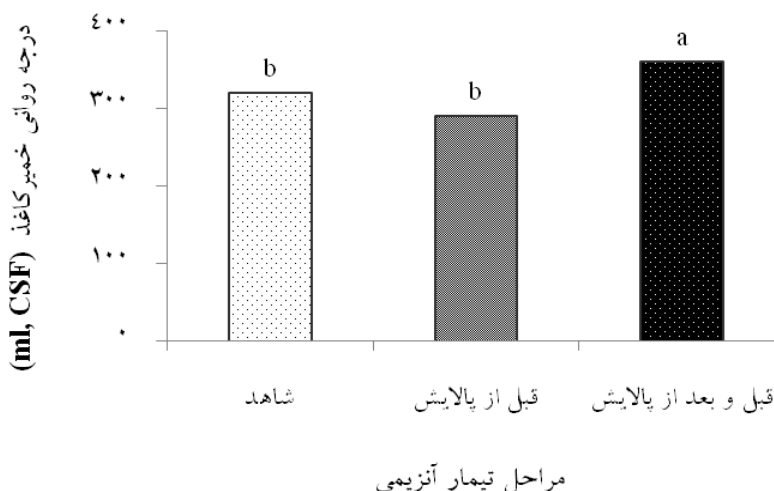
نام تیمار	میانگین درجه روانی (ml,CSF)	گروه بندی
E <sub>2</sub>	۳۶۰	a
شاهد	۳۲۰	b
E <sub>1</sub>	۲۹۰	b

و شکل گیری نرمه ها نسبت داد. از طرفی شواهد به دست آمده از بررسی مراحل مختلف تیمار آنزیمی بیانگر تأثیر معنی دار تیمار آنزیمی دو مرحله ای در بهبود قابلیت آبی گیری می باشد. چون نرمه ها مسئول قابلیت زهکش نامطلوب می باشند، بنابراین کاهش نرمه ها می تواند راه حل

همان طور که مشخص است با اعمال پیش پالایش و پس پالایش آنزیمی به طور مجزا و ترکیبی، درجه روانی خمیر کاغذ ابتدا روندی کاهشی و بعد افزایشی داشته است (شکل ۱). علت کاهش درجه روانی خمیر کاغذ را می توان به تأثیر اصلی آنزیم یعنی فیبرله شدن داخلی و خارجی الیاف

الیاف با آب دوستی کمتر باقی مانده، در نتیجه آسان‌تر زهکش می‌شوند. به‌طور متناوب پیشنهاد شده که آنزیم‌ها اغلب بر روی نرمه‌ها که تمایل زیادی به مسدود کردن منافذ ریز شبکه الیاف دارند، عمل می‌کنند. شواهد فوق با نتایج به‌دست آمده توسط Kamaya (۱۹۹۶) مطابقت دارد.

کلیدی برای بهبود درجه روانی باشد (Dienes *et al.*, 2004). تئوری‌های مختلفی مطرح شده که توصیف می‌کنند بعد از تیمار آنزیمی افزایش درجه روانی رخ می‌دهد. حمله آنزیمی ممکن است شامل مکانیسم لایه‌ای شدن<sup>۱</sup> باشد که فیبریل‌ها و دستجات الیاف را جدا می‌کند که به‌طور طبیعی این ذرات تمایل زیادی به جذب آب دارند. در اثر جداسازی آنها،



شکل ۱- تغییرات درجه روانی خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

آماري ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری ندارند (جدول ۳). براساس آزمون دانکن این مقادیر در یک گروه قرار گرفتند (جدول ۴). با توجه به شکل ۲، تأثیر مراحل تیمار آنزیمی بر حجم ویژه خمیر کاغذ معنی‌دار نیست (شکل ۲).

تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذ حجم ویژه تجزیه واریانس داده‌های به‌دست آمده از مقادیر حجم ویژه کاغذها نشان داد که این مقادیر در سطح اطمینان

جدول ۳- نتایج آزمون تجزیه واریانس حجم ویژه خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

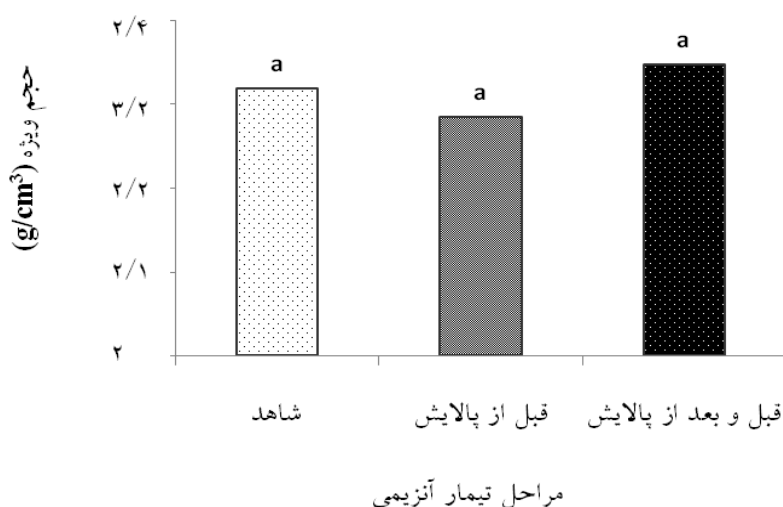
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
تیمار	۰/۰۱۰	۲	۰/۰۰۵	۰/۵۱۵	۰/۶۱۰
خطا	۰/۱۱۱	۱۲	۰/۰۰۹		
کل	۰/۱۲۱	۱۴			

1- Peeling

2 -Interstices

جدول ۴- نتایج آزمون دانکن حجم ویژه خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

نام تیمار	میانگین حجم ویژه (g/cm <sup>3</sup> )	گروه بندی
E <sub>2</sub>	۲/۳۴۷	a
شاهد	۲/۳۱۸	a
E <sub>1</sub>	۲/۲۸۵	a



شکل ۲- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

هوای کاغذهای دست‌ساز اختلاف معنی‌داری را بین تیمار نشان نمی‌دهد (جدول ۶). در شکل ۳ تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که تأثیر تیمار آنزیمی قبل از پالایش و نیز قبل و بعد از پالایش بر مقاومت به عبور هوای کاغذهای حاصل معنی‌دار نیست.

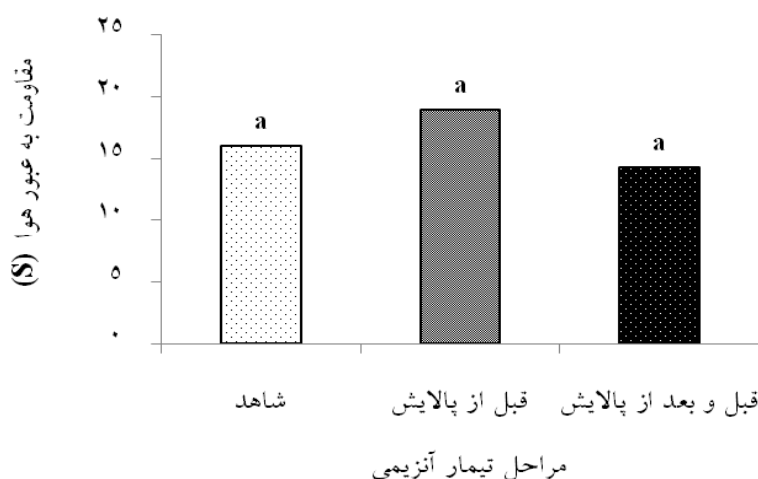
مقاومت به عبور هوا  
مقادیر مقاومت به عبور هوا کاغذهای حاصل از تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی توسط آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد که بین مقادیر به دست آمده در سطح خطای آزمایش ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود ندارد (جدول ۵). مقایسه میانگین‌های مقاومت به عبور

جدول ۵- نتایج آزمون تجزیه واریانس مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
تیمار	۲۱/۸۵۱	۲	۱۰/۹۲۵	۴/۰۵۶	۰/۱۴۰
خطا	۸/۰۸۱	۳	۲/۶۹۴		
کل	۲۹/۹۳۲	۵			

جدول ۶- نتایج آزمون دانکن مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

نام تیمار	میانگین مقاومت به عبور هوا (s)	گروه بندی
E <sub>1</sub>	۱۸/۹	a
شاهد	۱۶	a
E <sub>2</sub>	۱۴/۲۷	a



شکل ۳- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

است که آنزیم سلولاز زنجیره سلولز را در دیواره‌های الیاف می‌شکند. البته وضعیت شکست متناسب با نوع سلولاز مورد استفاده بوده و می‌تواند در انتهای زنجیره سلولز و یا در میانه آن انجام شود. این پدیده منجر به تفکیک لایه‌ای، درهم-ریختگی و لیفچه‌ای شدن دیواره‌های سلولی شده و در واقع همانند فرایندی است که در طی عملیات پالایش مکانیکی الیاف رخ می‌دهد (Tripathi *et al.*, 2008). بدین ترتیب آنزیم‌ها می‌توانند با بهینه‌سازی متغیرهای فرایندی مثل مصرف آنزیم و زمان واکنش و غیره به پالایش الیاف بازیافتی و نیز بهبود این ویژگی مقاومتی کمک کنند. اما انجام تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای منجر به افت ویژگی مقاومتی خمیر کاغذ می‌شود که دلیل عمده آن به آغاز فرایند تخریب سلولی آنزیم و شکست میکروفیبریل‌های آزاد شده از سطح الیاف نسبت داده می‌شود. نتایج این تحقیق با یافته‌های (Dienes *et al.*, 2004 و Gil *et al.*, 2008) مطابقت

تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ

#### مقاومت کششی کاغذ

اثر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت کششی توسط آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد که بین مقادیر به دست آمده در سطح خطای آزمایش ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد (جدول ۷). آزمون دانکن مقادیر شاخص مقاومت کششی اندازه‌گیری شده را در ۲ گروه مجزا قرار داده است. بیشترین و کمترین مقدار شاخص مقاومت کششی به ترتیب به تیمارهای E<sub>1</sub> و E<sub>2</sub> اختصاص دارد که این مقادیر به ترتیب برابر با ۳۱/۸۰۶ و ۲۷/۲۹۹ نیوتن متر بر گرم می‌باشد (جدول ۸؛ شکل ۴). نتایج نشان می‌دهد که اعمال پیش تیمار آنزیمی در بهبود شاخص مقاومت کششی کاغذ مؤثر می‌باشد، به طوری که در مقایسه با سایر تیمارها، بیشترین مقاومت را به خود اختصاص داده است. علت این امر آن

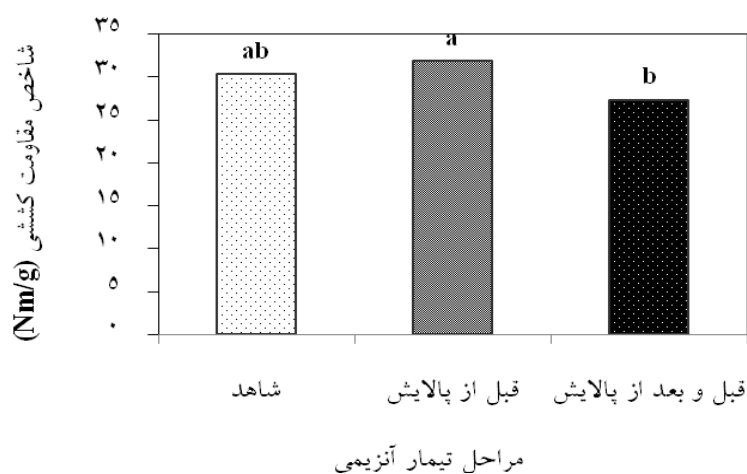
دارد. البته لازم به ذکر است که اختلاف مقادیر آن چنان قابل ملاحظه نمی باشد.

جدول ۷- نتایج آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت کششی خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
تیمار	۳۱/۵۵۲	۲	۱۵/۷۷۶	۵/۴۵۶	۰/۰۴۵
خطا	۱۷/۳۴۹	۶	۲/۸۹۱		
کل	۴۸/۹۰۱	۸			

جدول ۸- نتایج آزمون دانکن شاخص مقاومت کششی خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

نام تیمار	میانگین شاخص مقاومت کششی (Nm/g)	گروه بندی
E <sub>1</sub>	۳۱/۸۰۶	a
شاهد	۳۰/۲۸۵	ab
E <sub>2</sub>	۲۷/۲۹۹	b



شکل ۴- تغییرات شاخص مقاومت کششی خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

دانکن مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن به دست آمده را در ۲ گروه مجزا قرار داده است. تیمار E<sub>1</sub> در مقایسه با سایر تیمارهای انجام شده، مقدار شاخص مقاومت به ترکیدن بیشتری را نتیجه داده است و مقدار آن برابر ۲/۱۴۵ کیلو پاسکال متر مربع بر گرم می باشد (جدول ۱۰؛ شکل ۵). با توجه به شکل ۵، اعمال پیش تیمار آنزیمی موجب بهبود شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ دست ساز شده است. مکانیسم اصلی

مقاومت به ترکیدن کاغذ شواهد به دست آمده از ارزیابی تأثیر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذها نشان داد که این مقادیر در سطح اطمینان آماری ۹۵٪ اختلاف معنی داری دارند (جدول ۹). البته در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، در صورت استفاده از دو مرحله تیمار آنزیمی، مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن به دست آمده اختلاف معنی داری را نشان نداد. آزمون



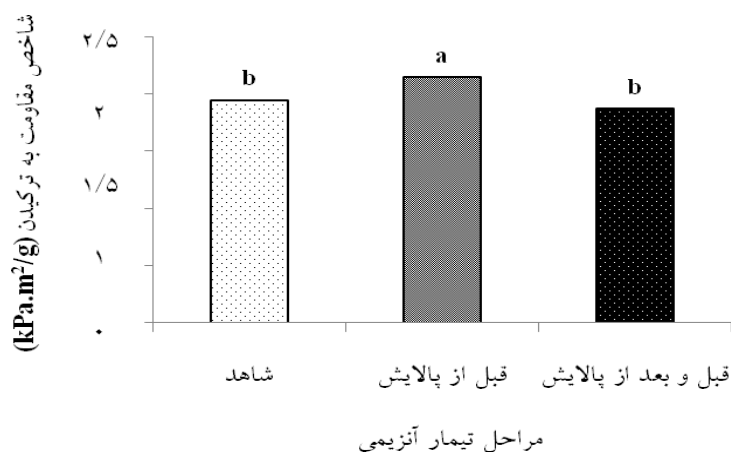
آنزیم قبل از پالایش می‌تواند در اثر افزایش واکشیدگی، آب‌دوستی، فیبریلاسیون و اتصال بین الیاف توصیف شود (Singh et al., 2011). اما با انجام تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای، شاهد افت جزئی مقاومت هستیم. دلیل عمده این امر را احتمالاً می‌توان به زدوده شدن میکروفیبریل آزاد شده از سطح الیاف و تخریب الیاف مربوط دانست (Lecourt et al., 2010). نتایج فوق با نتایج به دست آمده توسط Lecourt و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد.

جدول ۹- نتایج آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
تیمار	۰/۱۲۱	۲	۰/۰۶۰	۹/۲۳۰	۰/۰۱۵
خطا	۰/۰۳۹	۶	۰/۰۰۷		
کل	۰/۱۶۰	۸			

جدول ۱۰- نتایج آزمون دانکن شاخص مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

نام تیمار	میانگین شاخص مقاومت به ترکیدن (KPa.m <sup>2</sup> /g)	گروه‌بندی
E <sub>1</sub>	۲/۱۴۵	a
شاهد	۱/۹۴۵	b
E <sub>2</sub>	۱/۸۷	b



شکل ۵- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

براساس آزمون دانکن این مقادیر در ۲ گروه قرار گرفتند. مطابق با این آزمون بین مقادیر تیمارهای شاهد و E<sub>2</sub> به لحاظ مقاومت به پاره شدن اختلاف معنی‌داری در سطح خطای آزمایش ۵ درصد وجود ندارد. بیشترین شاخص

مقاومت به پاره شدن کاغذ تجزیه واریانس شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذهای دست‌ساز نشان می‌دهد که اثر مراحل مختلف تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت به پاره شدن معنی‌دار است (جدول ۱۱).

مقاومت به پاره شدن ۷/۱۷۵ متر نیوتن متر مربع بر گرم مربوط به تیماری است که در آن تنها از یک مرحله تیمار آنزیمی استفاده شده است (جدول ۱۲). با توجه به شکل ۶، تأثیر مراحل تیمار آنزیمی بر شاخص مقاومت به پاره شدن خمیرکاغذ روندی افزایشی و بعد کاهشی داشته است. بیشترین میزان شاخص مقاومت به پاره شدن در تیمار آنزیمی قبل از پالایش اتفاق افتاده است. نابراین به نظر می‌رسد آنزیم‌ها می‌توانند در غلظت و زمان بهینه تیمار، عمل پالایش خمیرکاغذ را با شدت کمتر همراه با حفظ میانگین طولی الیاف تأمین کنند. در نتیجه ویژگی‌های الیاف کاغذ که

بستگی به میزان فیبریولها دارد، بهبود می‌یابد. اما در تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای، الیاف بیش از حد ممکن است تحت تأثیر قرار گرفته و سطح الیاف از طریق هیدرولیز آنزیمی لایه‌های مکرر الیاف و یا فیبریولها به صورت نواری<sup>۱</sup> شود (Verma et al., 2010). این امر منجر به از دست دادن مقاومت ذاتی الیاف و نیز افت این ویژگی مقاومتی خمیرکاغذ می‌شود (Oksanen et al., 2010 ; Lecourt et al., 1997). نتایج این تحقیق با یافته‌های Gil و همکاران (۲۰۰۹) و Lecourt و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد.

جدول ۱۱- نتایج آزمون تجزیه واریانس شاخص مقاومت به پاره شدن خمیرکاغذ

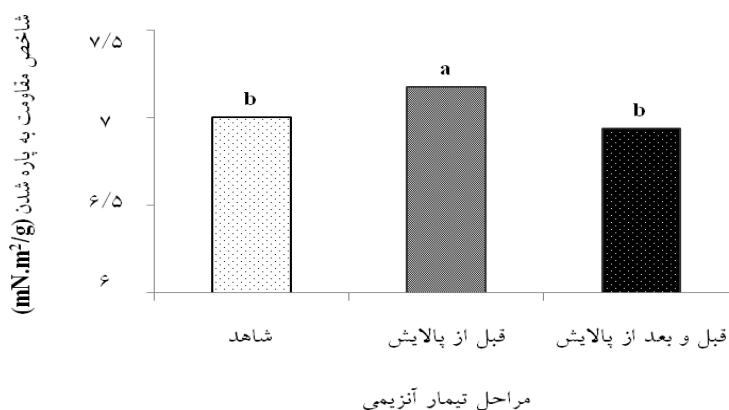
در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
تیمار	۰/۰۶۰	۲	۰/۳۰	۵۴/۱۳۹	۰/۰۰۴
خطا	۰/۰۰۲	۳	۰/۰۰۱		
کل	۰/۰۶۲	۵			

جدول ۱۲- نتایج آزمون دانکن شاخص مقاومت به پاره شدن خمیرکاغذ

در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

نام تیمار	میانگین شاخص مقاومت به پاره شدن (mN.m <sup>2</sup> /g)	گروه‌بندی
E <sub>1</sub>	۷/۱۷۵	a
شاهد	۷/۰۰۱	b
E <sub>2</sub>	۶/۹۳۸	b



شکل ۶- تغییرات شاخص مقاومت به پاره شدن خمیرکاغذ در مراحل مختلف تیمار آنزیمی

## بحث

با توجه به نتایج به دست آمده اعمال پیش تیمار آنزیمی در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، تأثیر معنی‌داری را در کاهش درجه روانی خمیر کاغذ و همچنین بهبود تمامی ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ از جمله مقاومت به عبور هوا، شاخص مقاومت کششی، شاخص مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به پاره شدن داشته است، اما انجام تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای (تیمار آنزیمی قبل و بعد از پالایش) موجب قابلیت آب‌گیری بهتر و کاهش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ البته به صورت جزئی شده است. دلیل عمده این امر آن است که در اثر تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای، الیاف بیش از حد تحت تأثیر قرار گرفته و سطح الیاف از طریق هیدرولیز آنزیمی لایه‌های مکرر الیاف و یا فیبریل‌ها به صورت نواری می‌شود و این منجر به افزایش درجه روانی خمیر کاغذ و کاهش مقاومت ذاتی الیاف و در نتیجه افت ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ می‌شود. بنابراین با توجه به شواهد می‌توان استنباط نمود که تیمار آنزیمی قبل از پالایش ویژگی‌های مقاومتی بهتری را در مقایسه با تیمار شاهد و تیمار آنزیمی دو مرحله‌ای دارد. یکی از مهمترین دستاوردهای این بخش از تحقیقات این است که با اعمال پیش تیمار آنزیمی، بدون افت مقاومت به پارگی، شاهد بهبود سایر ویژگی‌های کاغذ بوده‌ایم. بنابراین به کمک پیش تیمار آنزیمی و در مقایسه با تیمار دو مرحله‌ای با بهینه‌سازی متغیرهای فرایندی مثل مصرف آنزیم و زمان واکنش، می‌توان عملیات پالایش خمیر کاغذ OCC را با شدت کمتر همراه با حفظ میانگین طولی الیاف تأمین کرد و بدین ترتیب امکان تولید کاغذهای با کیفیت بهتر را فراهم نمود.

## منابع مورد استفاده

- 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.
- Bajpai, P.K. 2010. Solving the Problems of Recycled Fiber Processing with Enzymes. *Journal of Bioresources*, 5 (2): 1-15.
- Dienes, D., Egyházi, A., and Réczey, K. 2004. Treatment of Recycled Fiber with Trichoderma Cellulases. *Journal of Industrial Crops and Products*. (20):11-21.
- 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.
- Kamaya, Y. 1996. Role of Endoglucanase in Enzymatic Modification of Bleached Kraft Pulp. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82 (6):549-553.
- 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.
- 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.
- Pala, H., Mota, M., and Gama, F.M. 2002. Refining and Enzymatic Treatment of Secondary Fibers for Paperboard Production: Cyberflex Measurement of Fiber Flexibility. *Cost E20-Wood Fiber Cell Wall Structure*.
- 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.
- Verma, P., Bhardwaj N.K., and Chakraborti S.K. 2010. Enzymatic Upgradation of Secondary Fibers. *Journal of Ippta.*, 22 (4):133-136.
- Yung, B.S., Yoon, C.S., and Yang, J. 2000. Enzymatic and Mechanical Treatment on Chemical Pulp. *Tappi Journal.*, Pp 1-9.

- Akbarpour, I. 1387. Enzymatic deinking of old newspaper. M.Sc., Thesis, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, 121p.

## Comparative investigation of the effect of pre and post - refining enzymatic treatment on OCC pulp properties

Hezbi, N.<sup>1</sup> and Afra, E.<sup>2\*</sup> and H. Resalati<sup>3</sup>

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

3- Prof., Dept. of Pulp and Paper Technology Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Received: Oct., 2013

Accepted: April, 2014

### Abstract

In this research, the effect of different procedures of enzymatic treatment including pre-refining and post-refining enzymatic treatment by Endoglucanase on the quality of OCC pulp was investigated. Three pulps including a; control sample (without enzyme addition), b; pre-refining enzymatic treatment (enzyme treatment + refining) and c; pre and post refining enzymatic treatment (enzyme + refining + enzyme) were made from OCC pulps. First optimum enzymatic treatment conditions was determined (concentration of 1u and time duration of 0.5 hour, under constant process conditions) and then this optimum condition was applied and refining accomplished at 2000 revolutions. The results of this research indicated that applying enzymatic pre-treatment imparts efficient improvement in both physical and mechanical properties of paper and handsheets showed the highest strength than to the other treatments. Using Endoglucanase at two stages (before and after refining) improved pulp drainability and decreased the paper strength properties. In general, the maximum tear index was observed applying pre-refining enzymatic treatment.

**Key words:** OCC pulp, enzymatic treatment, pre-refining, post-refining, mechanical properties.