

ارزیابی تاثیر پالایش آنزیمی اندوگلوکاناز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ تولیدی از خمیر کاغذ OCC

چکیده

در این پژوهش تاثیر پالایش آنزیمی با اندوگلوکاناز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ به دست آمده از خمیر کاغذ OCC بررسی شد. خمیر کاغذ OCC جمع‌آوری شده با استفاده از دزهای مختلف آنزیم اندوگلوکاناز (۱u، ۲u و ۳u به ازای وزن خشک خمیر کاغذ) در شرایط ثابت فرآیندی پیش تیمار شده و پس از آن در دوره‌های مختلف پالایش شدند. تاثیر مقادیر مختلف آنزیم اندوگلوکاناز و دوره‌های مختلف پالایش به طور جداگانه بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد (خمیر کاغذ تیمار نشده با آنزیم) ارزیابی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که در خمیر کاغذ پالایش نشده، افزودن آنزیم تا ۱u موجب بهبود معنی‌دار (سطح اعتماد ۰/۹۵) ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد شد، اما کاربرد بیش از ۱u آنزیم اندوگلوکاناز، کاهش معنی‌دار ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ را نتیجه داد. نتایج به دست آمده از تاثیر مقادیر مختلف آنزیم در سطوح مختلف پالایش نشان داد که در خمیر کاغذهای پالایش شده، افزایش زیاد آنزیم موجب حجیم‌تر شدن کاغذ و کاهش ویژگی‌های مکانیکی کاغذ شد. به طور کلی در سطوح مختلف پالایش اعمال شده، بهترین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی با مصرف ۱u اندوگلوکاناز به دست آمد.

واژگان کلیدی: خمیر کاغذ OCC، آنزیم اندوگلوکاناز، پالایش خمیر کاغذ، ویژگی‌های فیزیکی، ویژگی‌های مکانیکی.

الیاس افرا^{۱*}
ایمان اکبرپور^۲

استادیار و دانشجوی دکتری گروه صنایع
خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی
و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:
elyasafra@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۵/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۱

مقدمه

بهبود ویژگی‌های خمیرهای بازیافتی مطرح شده و کاربرد آنزیم‌ها اهمیت بیشتری یافته است. به طوری که انجام تیمارهای آنزیمی می‌تواند با حذف نرمة‌های الیاف و همچنین بهبود لیفچه‌ای (فیبریله) شدن الیاف خمیرهای کاغذ بازیافتی، موجب بهبود قابلیت آب‌گیری خمیر کاغذ، افزایش سرعت تولید ماشین کاغذ و بهبود ویژگی‌های

خمیر کاغذهای بازیافتی به ویژه کارتن‌های کنگره‌ای کهنه (OCC)^۱ دارای قابلیت زه‌کشی و سرعت آب‌گیری ضعیف و همچنین مقاومت کم در مقایسه با خمیر کاغذ دست اول می‌باشند. در این رابطه، روش‌های مختلفی برای

^۱ Old Corrugated Container

همچنین شاخص پارگی بر اثر تیمار آنزیمی با هر دو نوع آنزیم کاهش یافته در حالی که نفوذپذیری هوا و مقاومت کششی و ترکیب‌گی کاغذ بهبود یافتند [۵]. نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی مربوط به کاربرد آنزیم‌های همی سلولاز تجاری در مخلوط خمیر کاغذ پهن برگ رنگ‌بری شده صنعتی شامل آکاسیا و مخلوط پهن برگ گرمسیری نشان داد که تیمار آنزیمی موجب صرفه جویی در مصرف انرژی (۳۰-۶ درصد) و بهبود درجه‌روانی و ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ می‌شود [۶].

بررسی به عمل آمده در مورد کاربرد آنزیم‌های سلولاز و زایلاناز برای بهبود قابلیت زه‌کش خمیر کاغذ APMP گونه صنوبر نشان داد که سلولاز و زایلاناز می‌توانند به طور مؤثر موجب بهبود قابلیت زه‌کش و ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ شوند. مقدار نرمه‌های خمیر کاغذ پس از تیمار آنزیمی کاهش یافته، مقدار الیاف بلند به طور نسبی افزایش و زبری الیاف نیز افزایش یافت، در نتیجه ویژگی‌های فیزیکی کاغذ تولیدی بهبود یافتند. به طور کلی کارآمدی تیمار آنزیمی سلولاز بهتر از زایلاناز دیده شد. شرایط بهینه تیمار سلولاز مصرفی 0.3 IU/g ، درصد خشکی 1.1% ، $\text{pH}=4.5$ ، دمای 45°C ، زمان واکنش 60 دقیقه و شرایط بهینه تیمار زایلاناز شامل مصرف 1.5 IU/g ، درصد خشکی 1.5% ، $\text{pH}=7$ ، دمای 45°C و زمان واکنش 30 دقیقه به دست آمد [۷].

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 دیده شد [۸].

ارزیابی‌های انجام شده در مورد تأثیر دو نوع آنزیم تجاری $\text{Celluclast } 1.5 \text{ L}^\circ$ (مخلوط سلولاز) و Viscozyme L° (مخلوط آنزیم‌های تجزیه کننده کربوهیدرات) بر ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ کرافت

مقاومتی کاغذ به دست آمده شود [۱]. در صورتی که آنزیم در شرایط بهینه فرآیندی استفاده شود، می‌تواند در حل مشکلات مربوط به کاربرد الیاف بازیافتی مؤثر واقع شود [۲]. به عنوان مثال تیمار آنزیمی پیش از پالایش، میزان نیازمندی به انرژی ویژه و تولید نرمه را کاهش می‌دهد و تیمار پس از پالایش قابلیت زه‌کش خمیر کاغذ بازیابی شده را بهبود داده، در نتیجه موجب حرکت پذیری بهتر ماشین کاغذ، مصرف کمتر بخار در بخش خشک کن ماشین کاغذ و کاهش مشکلات مربوط به مواد چسبیده می‌شود. آنزیم-ها می‌توانند پالایش خمیر کاغذ را با ملایمت بیشتر و در عین حال با حفظ میانگین طول الیاف تأمین کنند. لذا پالایش آنزیمی به عنوان یک فرآیند جدید می‌تواند به طور کامل جایگزین پالایش مکانیکی شود و این امر منجر به کاهش انرژی مصرفی پالایش شده و در توجیه اقتصادی واحدهای تولیدی دارای ارزش زیادی است [۱ و ۲].

نتایج کاربرد آنزیم‌های تجاری مختلف در ارتقاء کیفیت الیاف بازیافتی OCC نشان داد که همه‌ی تیمارهای آنزیمی به کار گرفته شده قادر به بهبود قابلیت زه‌کشی خمیر کاغذ بودند. در بیشتر موارد این بهبودی با افت مقاومت کاغذ همراه بود. به کارگیری زنجیرهای اتصال دهنده سلولز^۱ افزایش هم‌زمان قابلیت زه‌کشی و مقاومت خمیر کاغذ را نتیجه داد [۳]. همچنین تأثیر تیمار آنزیمی و پالایش الیاف دست دوم (تیمار الیاف با آنزیم سلولاز تجاری به تنهایی و در ترکیب با مرحله پالایش) را بر بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ بازیافتی برای تولید کاغذ مقوا نشان داد که سلولاز قابلیت آب‌گیری الیاف بازیافتی را به طور مؤثر بهبود می‌بخشد، اما این بهبودی همراه با اثرگذاری جدی بر مقاومت خمیر کاغذ بوده است. این اثرگذاری به عمل آنزیم بر روی سطح الیاف، پوست‌کنی خارجی لیفچه‌های (فیبریل‌های) سلولزی آب‌دوست، هیدرولیز نرمه‌ها و تغییر ویژگی‌های سطحی الیاف نسبت داده شده است [۴].

نتایج بررسی تأثیر دو نوع آنزیم تجاری Pergalase A40 (مخلوط آنزیم سلولاز و همی سلولاز به دست آمده 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.

¹ Cellulose-binding domains

² Carbohydrolases

تیمارهای آنزیمی، از پروکسید هیدروژن (به میزان ۰/۰۵ درصد وزن خشک خمیر کاغذ به مدت زمان ۱۰ دقیقه) برای غیرفعال نمودن آنزیم باقی مانده در خمیر کاغذ استفاده شد. تاثیر مقادیر مختلف آنزیم اندوگلوکاناز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خمیر کاغذ OCC ارزیابی شد.

پالایش خمیرهای کاغذ تیمار شده با آنزیم

خمیر کاغذ شاهد و خمیر کاغذهای تیمار شده با آنزیم (زمان‌های مختلف تیمار آنزیمی) با دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی PFI mill در سطوح مختلف (تعداد دورهای ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰) طبق استاندارد T 247 om در 85 آئین نامه تاپی^۱ پالایش شدند تا تاثیر پالایش در سطوح مختلف تیمار آنزیمی ارزیابی شود.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ

دست ساز

کاغذهای دست ساز استاندارد ۶۰ گرمی طبق آیین نامه TAPPI T 205 sp-02 ساخته شده و وزن پایه آنها با آیین نامه TAPPI T 410 om-02 اندازه‌گیری شدند. ویژگی‌های فیزیکی کاغذ شامل ضخامت و مقاومت به عبور هوای کاغذ به ترتیب طبق آیین‌نامه‌های T 411 om-05 و TAPPI T 536 om-02 اندازه‌گیری شدند. همچنین حجم ویژه کاغذها نیز طبق روابط بین ضخامت و وزن پایه کاغذ محاسبه شد. ویژگی‌های مکانیکی کاغذ شامل مقاومت کششی، مقاومت به ترک‌شدن و مقاومت به پاره شدن کاغذ به ترتیب طبق آیین‌نامه‌های T 414 om-04، T 403 om-02، T 404 cm-92 آیین‌نامه تاپی اندازه‌گیری شدند.

تجزیه و تحلیل آماری

به منظور مقایسه داده‌های به دست آمده 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 به کمک نرم افزار آماری SPSS انجام شده و مقایسه میانگین‌ها آنها به کمک آزمون دانکن در سطح اعتماد ۹۵٪ صورت گرفت.

رنگ‌بری شده گونه اکالیپتوس گلوبولوس با مصرف مقادیر مختلف آنزیم و زمان‌های مختلف واکنش نشان داد که تیمار آنزیمی ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ را تحت تاثیر قرار نداده و کمی افزایش اتصال درونی الیاف دیده شد [۹]. با توجه به اهمیت روزافزون آنزیم‌ها در بهبود ویژگی‌های کاغذسازی، در این پژوهش تاثیر مصرف آنزیم اندوگلوکاناز در سطوح مختلف و همچنین زمان‌های مختلف واکنش ارزیابی شده و با ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی خمیر کاغذ شاهد (خمیر کاغذ تیمار نشده با آنزیم) مقایسه شدند.

مواد و روش‌ها

تهیه ماده اولیه و خمیرسازی مجدد

کارتن‌های کنگره‌ای کهنه بازیافتی (کارتن‌های بسته-بندی قهوه‌ای فرآورده‌های چی‌توز از فروشگاه‌های مواد غذایی) جمع‌آوری شده و به دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان منتقل شدند. کارتن‌های کنگره‌ای کهنه تهیه شده پس از خیساندن در آب به مدت ۲۴ ساعت، در دستگاه پراکنده‌ساز به مدت ۵ دقیقه با تعداد دور ۲۶۵۰ و درصد خشکی ۵ درصد دفییره شدند. خمیر کاغذ به دست آمده پس از آب‌گیری بر روی غربال با مش ۲۰۰، با آنزیم در شرایط موردنظر در درون کیسه‌های پلاستیکی در حمام آب گرم تیمار شدند.

تیمار آنزیمی اندوگلوکاناز

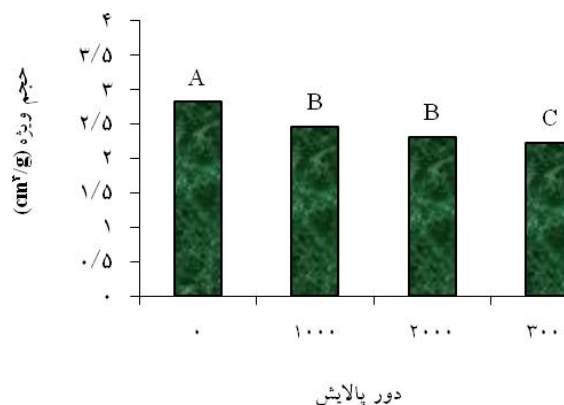
تیمارهای آنزیمی خمیر کاغذ OCC با آنزیم سلولاز تجاری (از نوع اندوگلوکاناز) انجام شد. این آنزیم از شرکت Novozymes تهیه شده و میکروارگانیسم تولید کننده آن از قارچ *Trichoderma reesei* و با فعالیت ۷۰۰ EGU/mg بوده است. همه‌ی پیش تیمارهای آنزیمی در سطوح مختلف ۱u، ۲u و ۳u (بر پایه وزن خشک خمیر کاغذ) در شرایط درصد خشکی ۵ درصد و محدوده pH=۵ در مدت زمان ۱ ساعت به خمیر کاغذ افزوده شد. لازم به یادآوری است که شاخص u واحد بین المللی برای ارزیابی فعالیت آنزیم بوده و ۱u معادل مقدار آنزیم موردنیاز برای آزادسازی یک میکرومول قند احیا شده در زمان ۱ دقیقه در شرایط مشخص است (بر پایه استاندارد IUPAC). تنظیم pH خمیر کاغذ پیش از افزودن آنزیم با محلول اسید سولفوریک یا محلول سود سوزآور انجام شد. در پایان

^۱ TAPPI

نتایج و بحث

تأثیر دور پالایش بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذ

نتایج به‌دست آمده از تأثیر افزایش دور پالایش تا ۳۰۰۰ دور بر حجم ویژه کاغذهای ساخته شده نشان داد که در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، سطوح مختلف دور پالایش تأثیر معنی‌داری را بر مقادیر حجم ویژه در سطح اعتماد ۹۵٪ نشان داده است. برپایه آزمون دانکن این مقادیر در ۳ گروه قرار گرفته و تنها بین مقادیر حجم ویژه در تیمارهای شامل ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ دور پالایش اختلاف معنی‌دار آماری در سطح اعتماد ۹۵٪ وجود ندارد. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که تیمارهای شاهد و تیمار شامل ۳۰۰۰ دور، به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار حجم ویژه را دارند (شکل ۱).



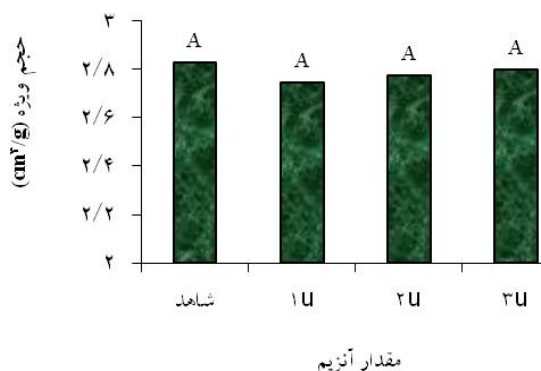
شکل ۱- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ پالایش نشده در دورهای مختلف پالایش

با توجه به شکل ۱، حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز با افزایش درجه پالایش کاهش یافته است. پالایش خمیر کاغذ به مقدار زیادی سطح الیاف را افزایش داده و موجب قرار گرفتن بیشتر الیاف بر روی یکدیگر در نقاط تماس و ایجاد ساختاری با پیوندهای بیشتر و در نهایت کاهش حجم ویژه کاغذ می‌شود.

تأثیر مقدار آنزیم بر حجم ویژه کاغذ

تجزیه واریانس حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز نشان می‌دهد که تأثیر مقدار آنزیم بر حجم ویژه معنی‌دار نیست. برپایه آزمون دانکن مقادیر حجم ویژه در یک گروه قرار گرفتند. بیشترین مقدار حجم ویژه مربوط به خمیر کاغذ شاهد و کمترین آن مربوط به تیمار شامل ۱U آنزیم

می‌باشد (شکل ۲).

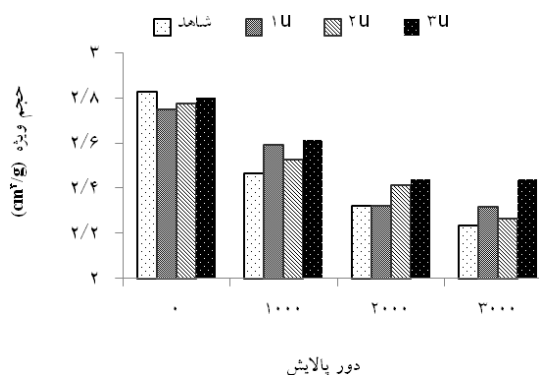


شکل ۲- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم

تأثیر مقدار آنزیم در سطوح مختلف پالایش بر

حجم ویژه کاغذ

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص می‌باشد، با افزایش میزان پالایش، تأثیر افزایش مقدار آنزیم در افزایش حجم ویژه بیشتر به چشم می‌خورد. افزایش حجم ویژه موید کاهش سطح پیوند شبکه الیاف و تولید کاغذ حجیم‌تر و متخلخل‌تر می‌باشد. با افزایش پالایش، افزایش تولید نرمه، افزایش لیفچه‌ای شدن (فیبریلاسیون) الیاف و کاهش میانگین طول الیاف رخ می‌دهد که برخی موجب بهبود و برخی موجب کاهش مقاومت‌ها می‌شوند [۱۰].



شکل ۳- تغییرات حجم ویژه خمیر کاغذ پالایش نشده در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم

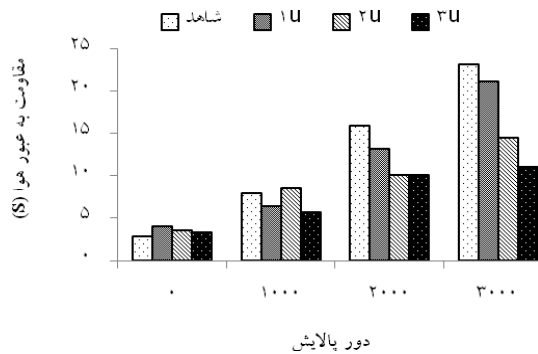
تأثیر دور پالایش بر مقاومت به عبور هوای کاغذ

شواهد به‌دست آمده از ارزیابی تأثیر سطوح مختلف دور پالایش بر مقاومت به عبور هوا کاغذها نشان داد که این مقادیر در سطح اعتماد ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری دارند.

نتایج مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار آنزیم، مقاومت به عبور هوای کاغذها در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، در آغاز روندی افزایشی و پس از آن کاهش را به شکل جزئی داشته است (شکل ۵). به نظر می‌رسد تیمار آنزیمی به واسطه هیدرولیز گزینشی نرمه‌ها و ریزه الیاف موجود در خمیر کاغذ بازیافتی، میزان الیاف بلند و میانگین طول الیاف را به طور نسبی افزایش می‌دهد. الیاف بلند برای مقاومت کاغذ مناسب بوده و در قابلیت انعطاف‌پذیری، نیروی اتصال و مقاومت سطحی کاغذ تاثیرگذار است [۷].

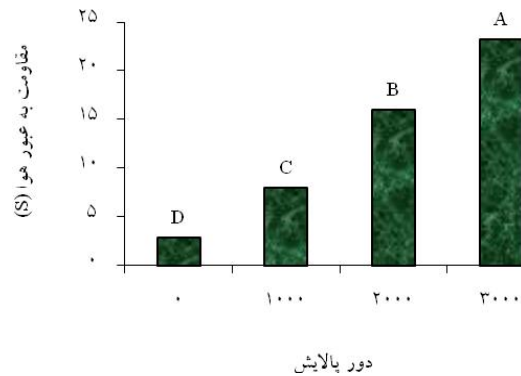
تاثیر مقدار آنزیم در سطوح مختلف پالایش بر مقاومت به عبور هوای کاغذ

نتایج به دست آمده از تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم نشان می‌دهد که در خمیر کاغذ پالایش نشده و حتی خمیرهای با پالایش ملایم (دور پالایش ۱۰۰۰) افزودن آنزیم موجب بهبود نسبی مقاومت به عبور هوا گردیده که دلیل آن را می‌توان به هیدرولیز انتخابی نرمه‌ها و توسعه لیفچه‌ای ابتدایی الیاف نسبت داد (شکل ۶). اما در سطوح پالایش بیشتر (۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ دور پالایش) با افزایش تنش‌های مکانیکی در حین پالایش، ساختار الیاف بیشتر متاثر از عملکرد آنزیم شده و تیمار آنزیمی جای خود را به تخریب ساختار الیاف به واسطه عملکرد آنزیم داده و در نهایت موجب افت شبکه پیوندی الیاف در ساختار کاغذ می‌شود. نتایج فوق با نتایج به دست آمده توسط Dienes و همکاران (۲۰۰۴) و Gil و همکاران (۲۰۰۹) همخوانی دارد [۹ و ۵].



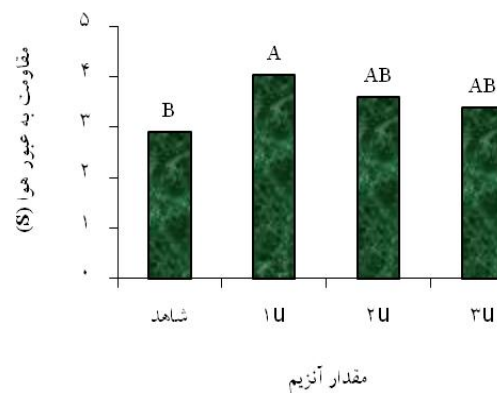
شکل ۶- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ پالایش نشده در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم

آزمون دانکن مقادیر مقاومت به عبور هوا را در ۴ گروه جداگانه قرار داده به طوری که تیمار شامل ۳۰۰۰ دور پالایش دارای بیشترین مقدار مقاومت به عبور هوا می‌باشد در حالی که خمیر کاغذ شاهد کمترین مقدار مقاومت به عبور هوا را دارد (شکل ۴).



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

تاثیر مقدار آنزیم بر مقاومت به عبور هوای کاغذ نتایج به دست آمده از آزمون تجزیه واریانس مقادیر مقاومت به عبور هوا نشان داد که این مقادیر در سطح اعتماد ۹۵٪ اختلاف معنی‌داری دارند. مقادیر مقاومت به عبور هوا طبق آزمون دانکن در ۲ گروه جداگانه قرار گرفته‌اند. به طوری که با افزایش آنزیم در سطح ۱U شاهد افزایش مقاومت به عبور هوا و با افزایش مقدار آنزیم در سطوح ۲U و ۳U شاهد کاهش معنی‌دار این مشخصه دیده شد (شکل ۵).

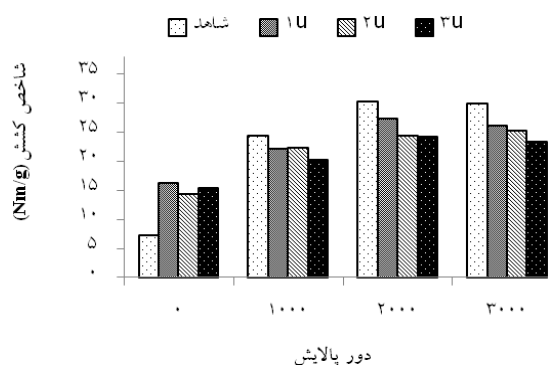


شکل ۵- تغییرات مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم

شکل ۸ نشان می‌دهد که خمیر کاغذهای تیمار شده با آنزیم شاخص کشش بیشتری نسبت به خمیر کاغذ شاهد دارند و این بیانگر آن است که در بخش تیمار آنزیمی، بخش عمده ذرات نرمه خارج شده و لیفچه‌ای شدن جزئی الیاف رخ داده است. در مقاومت به کشش هم مقاومت اتصال بین الیاف و خود الیاف تحت کشش قرار می‌گیرند. لذا طول بلندتر الیاف و اتصال‌های قوی‌تر بین الیاف به بهبود این مقاومت کمک می‌کند [۱۱]. البته همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، مصرف ۱۰ آنزیم تأثیر مثبتی بر روی شاخص کشش داشته است، اما در غلظت بیشتر از ۱۰ این مقادیر به‌طور معنی‌داری کاهش یافتند. دلیل این امر احتمالاً می‌تواند افت گرانیروی (ویسکوزیته) و درجه پلیمریزاسیون خمیر کاغذ و همچنین شکست زنجیره سلولزی باشد [۱۲ و ۲].

تأثیر مقدار آنزیم در سطوح مختلف پالایش بر شاخص کشش کاغذ

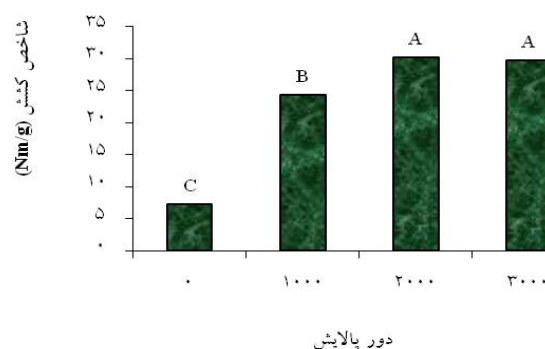
شواهد به دست آمده از تأثیر افزودن آنزیم در سطوح مختلف بر شاخص کشش کاغذ در خمیرهای کاغذ پالایش نشده و پالایش شده در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که به کارگیری آنزیم در خمیر کاغذ پالایش نشده در بهبود شاخص کشش کاغذ موثر بوده است. دلیل عمده می‌تواند به هیدرولیز گزینشی نرمه‌ها و توسعه لیفچه‌ای شدن آغازین الیاف نسبت داده شود اما در سطوح پالایش بیشتر با افزایش تنش‌های مکانیکی در حین پالایش، ساختار الیاف بیشتر متأثر از عملکرد آنزیم شده است [۵].



شکل ۹- تغییرات شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش نشده در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم

تأثیر دور پالایش بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ شاخص کشش

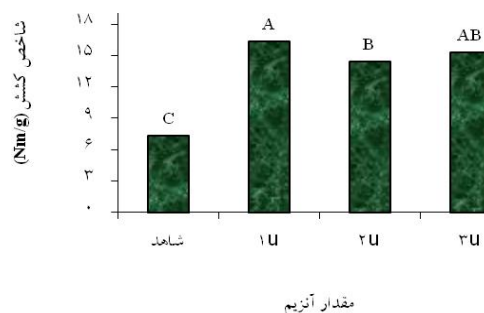
نتایج تجزیه واریانس شاخص کشش کاغذ نشان می‌دهد که تأثیر دور پالایش بر شاخص کشش در سطح اعتماد ۹۵٪ معنی‌دار است. نتایج به دست آمده از مقایسه میانگین مقادیر شاخص کشش کاغذ با آزمون دانکن نشان داد که این مقادیر در ۳ گروه جداگانه قرار دارند. پالایش با ۳۰۰۰ دور در مقایسه با دیگر تیمارهای انجام شده، شاخص کشش بیشتری را نشان داد (شکل ۷).



شکل ۷- تغییرات شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش نشده در دورهای مختلف پالایش

تأثیر مقدار آنزیم بر شاخص کشش کاغذ

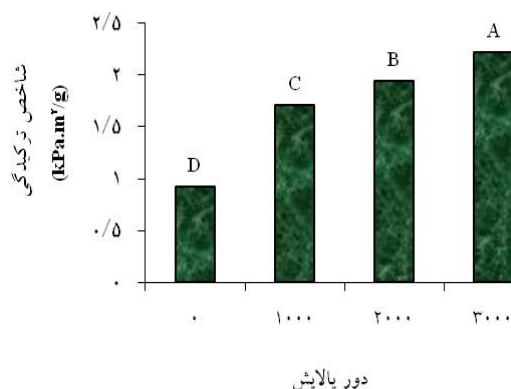
تجزیه واریانس مقادیر شاخص کشش به دست آمده از خمیرهای بازیافتی با غلظت‌های مختلف از آنزیم سلولاز نشان داد که افزودن مقدار مصرف آنزیم تأثیر معنی‌داری را در سطح اعتماد ۹۵٪ بر شاخص کشش دارد. آزمون دانکن مقادیر شاخص کشش کاغذها را در ۳ گروه جداگانه قرار داده که در بین تیمارهای انجام شده، بیشترین مقدار شاخص کشش به مصرف ۱۰ آنزیم و کمترین مقدار شاخص کشش به خمیر کاغذ شاهد اختصاص دارد. این مقادیر به ترتیب ۱۶/۳۱۱ و ۷/۳۱۴ نیوتن متر بر گرم می‌باشند (شکل ۸).



شکل ۸- تغییرات شاخص کشش خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم

تاثیر دور پالایش بر شاخص ترکیبگی کاغذ

مقادیر شاخص ترکیبگی به دست آمده از خمیر کاغذ OCC در سطوح مختلف پالایش اختلاف معنی داری را در سطح اعتماد ۹۵٪ نشان دادند. آزمون دانکن مقادیر شاخص ترکیبگی کاغذ را در ۴ گروه جداگانه قرار داده است. بیشترین شاخص ترکیبگی مربوط به تیمار شامل ۳۰۰۰ دور پالایش است که مقدار آن برابر با ۲/۲۲۰ کیلو پاسکال متر مربع بر گرم می باشد. در حالی که کمترین شاخص ترکیبگی به خمیر کاغذ شاهد اختصاص دارد که مقدار آن برابر با ۰/۹۲۷ کیلو پاسکال متر مربع بر گرم است (شکل ۱۰).



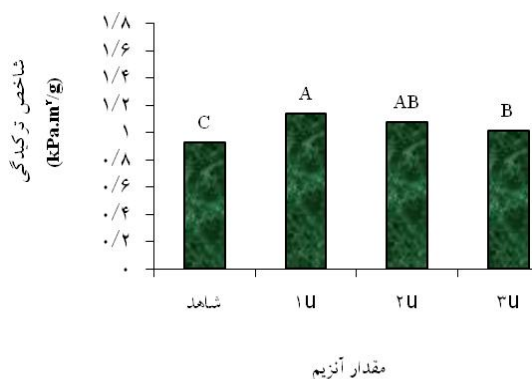
شکل ۱۰- تغییرات شاخص ترکیبگی خمیر کاغذ پالایش نشده در دوره‌های مختلف پالایش

همان طور که در شکل ۱۰ مشخص می باشد، در اثر پالایش خمیر کاغذ OCC، بهبود قابل توجه و معنی داری در شاخص ترکیبگی کاغذها صورت گرفته است زیرا سطوح الیاف در جریان پالایش خمیر کاغذ OCC در نتیجه لیفچه‌ای شدن درونی و بیرونی گسترش می یابد. با افزایش سطح ویژه کل قابل دسترس برای پیوندیابی، میل به اتصال های بالقوه لیفی نیز بیشتر شده و در نهایت باعث بهبود این ویژگی مقاومتی کاغذ دست ساز می شود [۴].

تاثیر مقدار آنزیم بر شاخص ترکیبگی کاغذ

تاثیر مقادیر مختلف آنزیم بر شاخص ترکیبگی توسط آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد که بین مقادیر به دست آمده در سطح اعتماد ۹۵٪ اختلاف معنی داری وجود دارد. برپایه آزمون دانکن این مقادیر در ۳ گروه قرار گرفتند. بین تیمارهای ۱U و ۲U و همچنین تیمارهای ۲U و ۳U به لحاظ شاخص ترکیبگی اختلاف

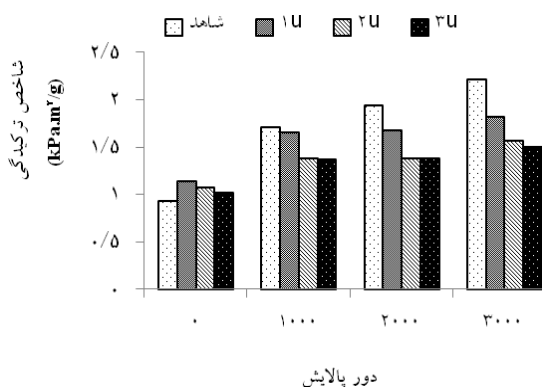
معنی داری دیده نشده است (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- تغییرات شاخص ترکیبگی خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم

تاثیر مقدار آنزیم در سطوح مختلف پالایش بر شاخص ترکیبگی کاغذ

تغییرات شاخص ترکیبگی خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم در شکل ۱۲ نشان داده شده است همان طور که دیده می شود استفاده از آنزیم در خمیر کاغذ پالایش نشده، به لحاظ بهبود شاخص ترکیبگی دارای عملکرد بهتر و موثرتری می باشد.

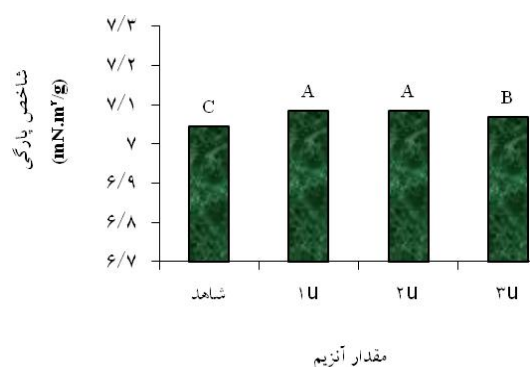


شکل ۱۲- تغییرات شاخص ترکیبگی خمیر کاغذ پالایش نشده در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم

تاثیر دور پالایش بر شاخص پارگی کاغذ

تاثیر سطوح مختلف دور پالایش بر شاخص پارگی خمیر کاغذ OCC توسط آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد که اختلاف معنی دار آماری بین مقادیر به دست آمده در سطح اعتماد ۹۵٪ وجود دارد. البته با افزایش دور پالایش از ۱۰۰۰ به ۲۰۰۰ دور در مقادیر

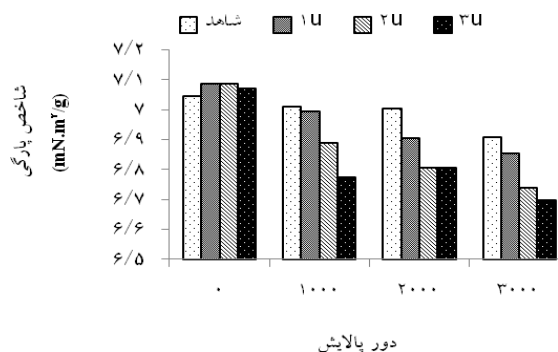
در دوغاب خمیر کاغذ بیشتر شده و این موجب می‌شود تا آنزیم به آسانی با الیاف تماس داشته و در نتیجه نرمه‌ها را به‌طور مستقیم هیدرولیز کند. هنگامی که مصرف آنزیم از مقدار مشخص خود بیشتر شود، آنزیم بخشی از الیاف بلند را نیز تخریب می‌کند [۷].



شکل ۱۴- تغییرات شاخص پارگی خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم

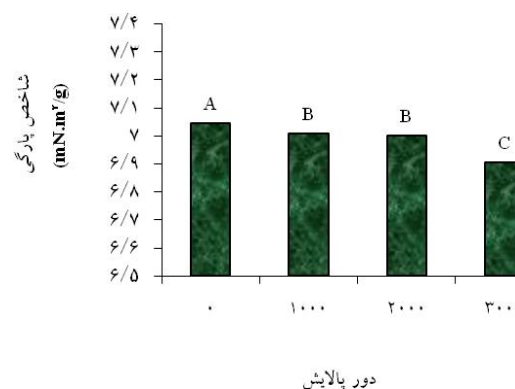
تأثیر مقدار آنزیم در سطوح مختلف پالایش بر شاخص پارگی کاغذ

نتایج به‌دست آمده از تغییرات شاخص پارگی خمیر کاغذ در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم در شکل ۱۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در بخش پیشین گفته شد، افزایش طول الیاف و بهبود قدرت اتصال منجر به افزایش شاخص پارگی خمیر کاغذ پالایش نشده در مقادیر مختلف آنزیم شده است. اما با افزایش مقدار آنزیم در خمیر کاغذ پالایش شده، شاخص پارگی روند کاهشی داشته است.



شکل ۱۵- تغییرات شاخص پارگی خمیر کاغذ پالایش نشده در سطوح مختلف پالایش و مقدار آنزیم

شاخص پارگی اختلاف معنی‌دار آماری دیده نشده است. آزمون دانکن مقادیر شاخص پارگی کاغذهای ساخته شده را در ۳ گروه جداگانه قرار داده است. حداکثر شاخص پارگی طبق آزمون دانکن به خمیر کاغذ شاهد اختصاص دارد (شکل ۱۳).



شکل ۱۳- تغییرات شاخص پارگی خمیر کاغذ پالایش نشده در دوره‌های مختلف پالایش

همان‌طور که دیده می‌شود، پالایش خمیر کاغذ OCC در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد منجر به کاهش شاخص پارگی کاغذهای نهایی شد. زیرا در جریان پالایش بر اثر عمل برشی برآمدگی‌ها و شیارهای دیسک پالاینده، همیشه تا حدودی شکستن و کوتاه شدن الیاف رخ می‌دهد. شکسته شدن الیاف به‌طور معمول پدیده نامناسبی به‌شمار می‌آید، چون سبب کاهش استحکام الیاف به ویژه مقاومت به پارگی کاغذ می‌شود [۱۳ و ۱۴].

تأثیر مقدار آنزیم بر شاخص پارگی کاغذ

شواهد به‌دست آمده از ارزیابی تأثیر مقدار آنزیم بر شاخص پارگی کاغذهای ساخته شده نشان داد که در مقایسه با خمیر شاهد، افزودن آنزیم تأثیر معنی‌داری را در سطح اعتماد ۹۵٪ در شاخص پارگی ایجاد کرده است. به‌طور کلی خمیر کاغذهای تیمار شده با آنزیم مقدار شاخص پارگی بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد نشان دادند. نتایج به‌دست آمده از مقایسه میانگین مقادیر شاخص پارگی با آزمون دانکن نشان داد که این مقادیر در ۳ گروه جداگانه قرار دارند. بیشترین مقدار شاخص پارگی مربوط به غلظت ۱U و کمترین مقدار پس از خمیر کاغذ شاهد مربوط به خمیر کاغذهای تیمار شده با ۳U آنزیم می‌باشد (شکل ۱۴). با افزایش مصرف آنزیم، غلظت آنزیم

نتیجه‌گیری

تأثیر دور پالایش و سطوح مختلف آنزیم بر

ویژگی‌های فیزیکی خمیر کاغذ

پالایش مهم‌ترین تیمار فیزیکی انجام شده بر روی خمیر کاغذ پیش از کاغذسازی بوده و از مهم‌ترین اثرگذاری آن بر ویژگی‌های ساختاری کاغذ می‌توان به بهبود ویژگی‌های فیزیکی کاغذ اشاره کرد. نفوذپذیری هوا به عنوان یک شاخص غیر مستقیم در تعیین درجه پالایش، مقایسه الیاف و نوع و مقدار پرکننده‌ها می‌باشد. در بیشتر کاغذها نفوذپذیری هوا با ویژگی‌های مقاومتی کاغذ مانند مقاومت به کشش، ترکیدگی و تاخوردگی رابطه معکوس و با ماتی رابطه مستقیم دارد [۱۵]. دلیل عمده اختلاف مقادیر مقاومت کاغذ به عبور هوا را در دوره‌های مختلف پالایش می‌توان به تأثیر اصلی عمل پالایش یعنی لیفچه‌ای شدن درونی و بیرونی الیاف و ایجاد نرمة نسبت داد. از طرفی، نرمة‌های تولید شده از پالایش و بیشتر لیفچه‌های آزاد شده از سطح الیاف، به دلیل سطح ویژه بسیار بالا در مقایسه با الیاف پالایش نشده، منجر به افزایش پیوند بین الیاف کاغذ و در نتیجه کاهش حجم ویژه و افزایش مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ بازیافتی شده است [۱۶]. استفاده از آنزیم در خمیر کاغذ پالایش نشده، در بهبود مقاومت به عبور هوای کاغذ بسیار موثر بوده و هنگامی که مصرف آنزیم از مقدار مشخص خود بیشتر شود (۲u و ۳u) موجب تخریب مقاومت الیاف و کاهش ویژگی مقاومتی کاغذ و مقاومت به عبور هوا می‌شود [۱۷]. افزایش مقدار آنزیم در دوره‌های بیشتر پالایش موجب هیدرولیز لیفچه‌های جدا شده از الیاف و در نهایت افت بیشتر شبکه پیوندی ساختار کاغذ شده و حجم ویژه بیشتر کاغذ را نتیجه می‌دهد. نتایج این تحقیق با یافته‌های اکسانن و همکاران [۱۸] ۱۹۹۷ همخوانی دارد. به طور کلی آنزیم در خمیر کاغذ پالایش نشده و حتی خمیرهای کاغذ با پالایش ملایم (۱۰۰۰ دور پالایش) موجب بهبود نسبی مقاومت به عبور هوا شده که دلیل آن را می‌توان به هیدرولیز گزینشی نرمة‌ها و توسعه لیفچه‌ای شدن آغازین الیاف نسبت داد. اما در سطوح پالایش بیشتر (۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ دور پالایش) با افزایش تنش‌های مکانیکی ضمن پالایش، ساختار الیاف بیشتر متاثر از عملکرد آنزیم شده و این موجب افت شبکه پیوندی الیاف در ساختار

کاغذ می‌شود. نتایج فوق با نتایج دینز و همکاران (۲۰۰۴) و گیل و همکاران (۲۰۰۹) همخوانی دارد.

تأثیر دور پالایش و سطوح مختلف آنزیم بر

ویژگی‌های مکانیکی خمیر کاغذ

شاخص مقاومت کششی مشخصه ارزیابی مناسب‌تری برای پیوندهای بین الیاف بوده و در واقع ترکیبی از دیگر مقاومت‌ها است [۱۴]. پالایش خمیر کاغذ OCC موجب بهبود قابل توجه شاخص کشش و ترکیدگی کاغذ شده و علت این بهبود به دلیل بهبود لیفچه‌ای شدن و ظرفیت واکنشیدگی الیاف در اثر نیروهای کششی، فشاری، برشی و خمشی پالایش و افزایش انعطاف‌پذیری الیاف است [۴]. در تیمارهای آنزیمی، مصرف ۱u آنزیم تأثیر مثبت بر روی شاخص مقاومت کششی و ترکیدگی کاغذ داشته است، اما در غلظت بیشتر از ۱u این مقادیر به‌طور معنی‌داری کاهش یافته و دلیل این امر به احتمال زیاد می‌تواند افت گرانروی و درجه پلیمریزاسیون خمیر کاغذ و هم‌چنین شکست زنجیره سلولزی باشد [۱۹]. در سطوح بیشتر پالایش با افزایش تنش‌های مکانیکی در حین پالایش، ساختار الیاف بیشتر متاثر از عملکرد آنزیم شده است. چون آنزیم اندوگلوکاناز به‌طور تصادفی به مناطق آمورف ماده سلولزی حمله می‌کند، در نتیجه پیوند درونی زنجیره سلولزی را هیدرولیز می‌کند [۵]. بدین ترتیب مقاومت الیاف می‌تواند آن قدر کم باشد که موجب شود آن‌ها مقاوم به فشار^۱ و نیروهای برشی اعمال شده بین صفحات پالایشگر نباشند و این امر منجر به شکست بیشتر الیاف و در نهایت کاهش کشش کاغذ می‌شود [۲۰ و ۲۱]. شواهد فوق با نتایج به‌دست آمده توسط Pala و همکاران (۲۰۰۲) و Oksanen و همکاران (۱۹۹۷) همخوانی دارد [۴ و ۱۰]. مقاومت به ترکیدن متناسب است با متوسط طول الیاف به توان یک [۱۱]. به همین دلیل خمیر کاغذ تیمار شده با ۱u آنزیم دارای بیشترین شاخص ترکیدگی است اما با افزایش مصرف آنزیم از ۱u به ۳u به دلیل تخریب مقاومت الیاف و کم شدن قابلیت برقراری اتصال بین الیاف [۲۲]، شاخص ترکیدگی کاهش یافت. با افزایش میزان پالایش، تأثیر افزایش مقدار آنزیم در افت این ویژگی مقاومتی بیشتر به چشم می‌خورد. این نتیجه پیشنهاد می‌کند که

^۱ Compression

ویسکوزیته و درجه پلیمریزاسیون خمیر کاغذ می‌شود [۱۹ و ۲۲]. در نتیجه کوتاه شدن الیاف بیشتر رخ داده و شاخص پارگی کاهش می‌یابد. این امر منجر به کاهش متوسط طول الیاف و در نهایت کاهش ویژگی‌های کاغذ می‌شود. کاهش طول الیاف به شدت با افت ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای دست‌ساز ساخته شده مرتبط است [۱۱]. نتایج فوق با نتایج به دست آمده توسط Dienes و همکاران (۲۰۰۴) و Wu و همکاران (۲۰۱۰) همخوانی دارد [۵ و ۷]. مهم‌ترین مسئله دیده شده در این آزمون مقایسه، عدم افت شاخص پارگی خمیر کاغذ تیمار شده با آنزیم در مقایسه با خمیر کاغذ پالایش شده در سطوح مختلف است که هر دو فرآیند هدف واحدی را دنبال می‌کنند. چرا که با افزایش سطح پالایش در کنار بهبود مقاومت‌های معمول، شاخص پارگی به شدت کاهش می‌یابد، اما با تنظیم مقدار بهینه و زمان مناسب تیمار آنزیمی، همه‌ی مقاومت‌ها به ویژه شاخص پارگی نیز بهبود می‌یابد و این دستاورد بسیار مهمی به شمار می‌آید.

افت شاخص ترکیب کاغذ دست‌ساز با تیمارهای اندوگلوکاناز بیشتر به دلیل هیدرولیز فیبریل‌های جدا شده از الیاف و نیز کاهش مقاومت ذاتی الیاف است [۹-۱۰]، [۲۲]. نتایج این تحقیق با یافته‌های Clarc و همکاران (۱۹۹۷) و Oksanen و همکاران (۱۹۹۷) همخوانی دارد [۱۰ و ۲۲].

خمیر کاغذهای تیمار شده با آنزیم شاخص پارگی بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد دارند. علت این امر آن است که آنزیم‌های سلولاز ترجیحاً به نرمه‌ها که سطح ویژه بیشتری دارند، حمله می‌کنند. در نتیجه این وضعیت الیاف بلند را از شرایط هیدرولیز شدید محافظت می‌کند [۲۳]. لذا خمیر کاغذهای تیمار شده به دلیل داشتن درصد الیاف بلند بیشتر و الیاف قوی‌تر (دارای قدرت اتصال بیشتر)، شاخص پارگی بیشتری را نشان می‌دهند، طوری که خمیر کاغذ تیمار شده با ۱۰ آنزیم بیشترین شاخص مقاومتی را به خود اختصاص داده است. اما افزایش مقدار آنزیم و تخریب ساختار سلولز در جدار الیاف باعث ضعیف شدن تک‌تک الیاف و افت شدید

مراجع

- [1] Bajpai, P.K., 2010. Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. *Journal of Bioresources*, 5(2):1-15.
- [2] Verma, P., and Bhardwaj, N.K., and Chakraborti, S.K., 2010. Enzymatic upgradation of secondary fibers. *Journal of Ippta*, 22(4):133-136.
- [3] Pala, H., Lemos, M.A., Mota, M., and Gama, F.M. 2001. Enzymatic upgrade of old paperboard containers. *Journal of Enzyme and Microbial Technology*, 29:274-279.
- [4] 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*.
- [5] Dienes, D., Egyházi, A., and Réczey, K. 2004. Treatment of Recycled Fiber with *Trichoderma* Cellulases. *Journal of Industrial Crops and Products*. (20):11-21.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Barzan, A. 1998. Investigation of using packaging wastepaper to produce corrugated board in Mazandaran Wood and Paper Industry. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modarres University. 95p.
- [12] Bhardwaj, N.K., Bajpai, P., and Bajpai, P.K. 1996. Use of Enzymes in Modification of Fibers for Improved Beatability. *Journal of Biotechnology*. 51: 21-26.
- [13] Mirshokrai, A. 2000. Handbook of pulp and paper technology (Translated in Persian). 2nd Ed., Aeazh, Tehran, 520p.
- [14] Afra, E. 2003. Properties of paper. Agricultural Sciences Press, 392p. (In Persian).
- [15] Akbarpour, I. 2011. Enzymatic deinking of old newspaper. M.Sc. Thesis, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. 121p.
- [16] Kang, T. 2007. Role of External Fibrillation in Pulp and Paper Properties. *Journal of P.A.J.*, 53(3): Pp 199.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Singh, R., and Bhardvaj. 2011. Enzymatic treatment of recycled fibers for improving of drainage: An overview, *IPPTA j.*, 23(2):121-126.
- [20] Kibblewhite, R.P., and Wong, K.K.Y. 1999. Modification of a Commercial Radiate Pine Kraft Pulp Using Carbohydrate Degrading Enzymes. *Appita Journal*. 52(4), 300-304.
- [21] 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.
- [22] Clarc, T.A., Allison, R.W., and Kibblewhite, R.P. 1997. Effect of Enzymatic Modification on Radiate Pine Kraft Fiber Wall Chemistry and Physical Properties. *Appita Journal*, 50(4):329-335.
- [23] 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.

Evaluation of the Effect of Endoglucanase Refining on the Physical and Mechanical Properties of Paper Made from OCC Pulp

Abstract

In this study, the effect of enzymatic refining with endoglucanase was investigated on the physical and mechanical properties of OCC pulp. Collected OCC pulps were pre-treated with different endoglucanase dosages (1u, 2u and 3u on o.d. pulp) under constant conditions and then refined at different levels. The effect of different enzyme dosages and refining levels were evaluated separately on the paper physical and mechanical properties, as compared to control pulp (non treated pulp with enzyme). In unrefined pulps, the results have shown that adding enzyme up to 1u caused to improve the physical and mechanical properties as significant (confidence level of 95%), compared to control pulp. However using more than 1u endoglucanase resulted in a significant decrease in both physical and mechanical properties. Achieved results from the effect of different enzyme dosages and refining levels showed that in refined pulps, increase of enzyme level caused to produce a bulky paper and decrease of mechanical properties. In general, the best physical and mechanical properties were obtained using 1u endoglucanase at different refining levels applied.

Key words: OCC pulp, Endoglucanase enzyme, Pulp refining, Physical properties, Mechanical properties

E. Afra^{1*}
I. Akbarpour²

¹Assistant Professor and
²Ph.D Candidate of Department of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
elyasafr@yahoo.com

Received: 2012.08.13
Accepted: 2013.07.12