استفاده از تیمار زایلاناز و استخراج قلیایی سرد برای استخراج همی‌سلولزها از خمیرکاغذ رنگبری شده باگاس جهت تولید خمیر حل‌شونده

کژال مرادیان گیلان[۱]
سحاب حجازی[۲*]
علی عبدالخانی[۳]
هربرت سیکستا[۴]

[۱] دانش‌آموخته دکتری علوم و صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۲] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده علوم کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۴] پروفسور گروه محصولات و سیستم‌های زیستی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آلتو، اسپو، فنلاند

مسئول مکاتبات:
shedjazi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱۷
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۳۱

چکیده

در این تحقیق، خمیر کاغذ رنگبری شده باگاس کارخانه صنایع کاغذ پارس برای استخراج همی‌سلولز و تولید خمیر حل‌شونده، در معرض تیمار زایلاناز و استخراج قلیایی سرد به صورت مجزا و تلفیقی قرار گرفت. اثر مثبت آنزیم بر حذف همی-سلولزها مشاهده و با افزایش دوز آنزیم زایلاناز (۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم بر گرم خمیرکاغذ)، خروج همی‌سلولزها از خمیرکاغذ افزایش یافت اما همچنان مقادیر زیادی از همی‌سلولزها در خمیرکاغذ بعد از تیمار آنزیمی باقی می‌مانند. شاخص پلی-دیسپرسیتی (PDI) با اعمال تیمار زایلانازافزایش (۸/۲۱–۸/۴۵) یافته که منجر به دامنه توزیع وزن مولکولی گسترده‌تری می‌شود. میزان سلولز با وزن مولکولی زیاد (DP>۲۰۰۰) با اعمال تیمار زایلاناز افزایش یافته و بیشترین میزان در سطح ۰/۰۵ گرم آنزیم مشاهده گردید. تیمار استخراج قلیایی سرد در مقایسه با تیمار زایلاناز، منجر به خروج بسیار قابل ملاحظه همی‌سلولزها از خمیرکاغذ می‌شود. از سوی دیگر تیمار استخراج قلیایی سرد موجب افزایش درجه روشنی و گرانروی خمیرکاغذها (بترتیب به میزان ۸۲/۰۴ و ۴۵۴ میلی‌لیتر/گرم) می‌گردد. همچنین با این تیمار، دامنه توزیع وزن مولکولی محدودتری می‌تواند حاصل شود که پتانسیل زیادی برای تولید هدفمند سلولز ایجاد می‌کند. در کل نتایج این تحقیق حاکی از موفقیت تبدیل خمیرکاغذ به خمیر حل‌شونده با یک مرحله تیمار قلیایی سرد می‌باشد.

واژگان کلیدی: استخراج قلیایی سرد، باگاس، خمیر حل‌شونده، خمیرکاغذ رنگبری شده، زایلاناز.

مقدمه

تقاضای جهانی خمیر حل‌شونده به دلیل تنوع بسیار بالای محصولات تولیدی بر پایه سلولز و کاربردهای وسیع در صنعت از قبیل ساخت کربوکسی‌متیل‌سلولز، ویسکوز و غیره بسیار بالا بوده و هر ساله در حال افزایش است. بهمین منظور تبدیل خمیرکاغذ رنگبری شده به خمیر سلولزی خلوص بالا راه حلی جذاب به نظر می‌رسد [۱، ۲]. در این راستا استخراج همی‌سلولزها برای تهیه خمیرهای حل‌شونده‌ای که نیاز به خلوص بالایی دارند، لازم است. این یک تفاوت اساسی با خمیرکاغذهایمورد استفاده در کاغذسازی است که معمولا حاوی ۲۰٪ همی‌سلولز هستند.در اینجا، گزینش‌پذیری استخراج همی‌سلولزها هدف اصلی است [۲]. تیمار آنزیمی دوست‌دار محیط زیست، یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های حذف انتخابی همی‌سلولزها بدون اثرات تخریبی برروی سلولز است. عمده‌ترین بخش همی‌سلولزهای باگاس، زایلان است و مطالعات قبلی نشان داده است که زایلان موجود در خمیرکاغذ پهن‌برگان و چند خمیرکاغذ حاصل از منابع

لیگنوسلولزی غیرچوبی توانسته با اعمال زایلاناز به مقدار زیادی حذف شود [۳، ۴ و ۵]. اززمانیکه Paice و Jurasek (۱۹۸۴) اولین بار پیشنهاد کردند که آنزیم‌ها می‌توانند برای بهبود فرآیندهای ساخت خمیرکاغذ استفاده شوند، انتظار می‌رود حذف انتخابی زایلان با زایلاناز برای تولید خمیر حل‌شونده، تأثیر زیادی بر روی فناوری آینده این فرآیند داشته باشد [۳]. تیمار هیدرولیز آنزیمی همی-سلولزهای خمیرکاغذ، بطور گسترده‌ای با هدف خالص-سازی سلولز مطالعه شده است [۵-۱۰]. هنگامی که اندو-β-۱،۴-زایلاناز برای خمیرکاغذهای رنگبری شده کرافت پهن برگان با مقدار زایلان زیاد استفاده شد، حذف زایلان با زایلاناز اتفاق افتاد [۱۰]. با این حال مقادیر قابل توجهی زایلان بعد از تیمارها در خمیرکاغذ باقی ماند [۵، ۸]. از طرفی تیمارهای آنزیمی پرهزینه، با زمان واکنش طولانی‌و نیازمند سیستم کنترل‌شده بیشتری (مثل دما و pH کنترل شده) هستند. فرآیند دیگر برای خالص‌سازی سلولز و استخراج همی‌سلولزها، فرآیند شناخته شده‌ی استخراج قلیایی سرد[1] (CCE) است که می‌تواند به خلوص بالایی دست یابد [۲، ۱۱]. استفاده از هیدروکسید سدیم غلیظ با شکستن پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های سلولز باعث تورم الیاف می‌شود. سپس بخش عظیمی از همی‌سلولزها عمدتا زایلانها- که بدلیل دارا بودن گروههای هیدروکسیل انحلال‌پذیرتر هستند- بطور بسیار گزینشی حل می‌شوند [۲]. به طور کلی، غلظت قلیای زیادتر و دماهای کمتر که درجه تورم سلولز را افزایش می‌دهند، کارایی استخراج را بهبود می‌بخشند [۲]. از سوی دیگر، بخاطر غلظت قلیای زیاد، تبدیل تدریجی سلولز I به Na-سلولزI اتفاق می‌افتد که به محض شستشو منجر به تشکیل ساختار سلولز II می‌شود [۱۱-۱۴]. بنابراین با توجه به نتایج هر دو تیمار محققین اذعان داشتند که تیمارهای ترکیبی آنزیمی و شیمیایی می‌تواند برای خمیرکاغذهای با مقدار همی-سلولزهایزیاد با موفقیت انجام شود [۱۵]. Köpcke و همکاران (۲۰۰۸) و Gehmayr و همکاران (۲۰۱۱)، با اعمال یک مرحله تیمار زایلاناز قبل از پس‌استخراج قلیایی، امکان ارتقاء خمیرکاغذهای کرافت لیگنین‌زدایی شده و رنگبری شده توس را به خمیرهای حل‌شونده بررسی کردند. در مرحله تیمار زایلاناز، ۴۶٪ از زایلان خمیرکاغذ حل شد. در نتیجه، غلظت سود در مرحله قلیایی توانست کم شود، که باعث حداقل تشکیل کمپلکس Na-سلولز I و در عین حال حفظ استخراج زایلان در سطح مورد نظر شد [۵، ۷]. Hakala و همکاران (۲۰۱۳)، جداسازی زایلان از طریق استخراج قلیایی با کمک آنزیم را بررسی کردند. این محققین، گزارش کردند که مخلوط زایلان پلیمری و زایلواولیگوساکاریدها[2](XOS) از خمیرکاغذهای پیش‌تیمار شده با زایلاناز یا اندوگلوکوناز توانست استخراج شود. استخراج قلیایی دو مرحله‌ای با تیمار آنزیمی بین این مراحل حداکثر بازده استخراج کل را ارائه داده است [۱۶]. Ibarraو همکاران (۲۰۰۹) امکان تولید خمیرهای حل‌شونده برای تولید ویسکوز از خمیرکاغذهای منابع چوبی و غیر چوبی را بررسی کردند. آنها توالی از تیمارها شامل تیمار اولیه زایلاناز سپس استخراجی قلیایی سرد CCE و تیمار نهایی اندوگلوکاناز بکار بردند و بیان کردند که دو مرحله اول به مقدار زیادی زایلان خمیرکاغذها را حذف و دسترسی اندوگلوکاناز به الیاف را تسهیل می‌کند. طبق گزارش آنها، خمیرکاغذهای اکالیپتوس و سیسال نتایج مناسبی از خود نشان دادند [۸]. Wuو همکاران (۲۰۱۵) اصلاح زایلاناز را به منظور افزایش واکنش‌پذیری خمیر حل‌شونده بامبو بررسی کردند. آنان بیان داشتند که تیمار زایلاناز می‌تواند با کاهش مقدار همی‌سلولزها، واکنش‌پذیری خمیرکاغذ را بهبودبخشد [۱۷].

هدف از این پژوهش بررسی تأثیرمصرف سطوح مختلف آنزیم زایلاناز در تبدیل خمیر کاغذ رنگبری شده باگاس به عنوان منبعی برای تولید خمیر حل‌شونده و مقایسه‌ی ویژگی‌های کمترین سطح تیمار زایلاناز[3](X) در ترکیب با استخراج قلیایی سرد (CCE) و ترکیب تلفیقی تیمار آنزیمی و استخراج قلیایی سرد (X-CCE) است.

[1] Cold Caustic Extraction

[2] xylooligosaccharides

[3] Xylanase

مواد و روش‌ها

مواد

دراین پژوهش، خمیرکاغذ رنگبری شده‌ی موردنیاز از کارخانه صنایع کاغذپارس، واقع در هفت تپه خوزستان تهیه گردید. خمیرکاغذدرمحیط آزمایشگاه هواخشک شده و پس ازتعیین درصد رطوبت به منظور عدم تبادل رطوبت با محیط، درداخل پلاستیک های پلی‌اتیلن قرارداده شد .آنزیم زایلاناز با فعالیت AXU[1]۲۵۰۰ بر گرم خمیرکاغذ (Pulpzyme تهیه شده توسط Novozymes) استفاده شد.

تیمار آنزیمی زایلاناز

در مرحله اول این مطالعه، خمیرکاغذ رنگبری شده با آنزیم زایلاناز با نسبت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ گرم زایلاناز در هر گرم خمیر بهمراه بافر سدیم استات با pH۵ تیمار شد. تیمار در راکتور شیشه‌ای همراه با همزدن مداوم در دمای ۵۰°C با درصد خشکی ۳٪ انجام شد. بعد از دو ساعت تیمار، سوسپانسیون خمیرکاغذ، شسته و جهت غیر فعال کردن آنزیم باقی‌مانده بمدت ۳۰ دقیقه در آب داغ ۹۰°C غوطه‌ور شده و در نهایت برای اندازه‌گیری بازده، وزن شد.

تیمار استخراج قلیایی سرد

در مرحله بعد، استخراج قلیایی سرد (CCE) بر روی خمیرکاغذ تیمار نشده و تیمار شده با کمترینسطح آنزیم مورد آزمایش (X-CCE) انجام شد. این آزمایشات در بطری‌های مجهز به همزن در حمام آب ۲۰°C با غلظت هیدروکسید سدیم ۸٪ بمدت یک ساعت در درصد خشکی ۵٪ صورت گرفت. بعد از استخراج، نمونه‌های خمیرکاغذ با آب شسته و بمدت ۲۴ ساعت در محلول اسید استیک ۳٪ غوطه‌ور شدند و سپس دوباره شسته و جهت تعیین بازده، وزن شدند.

اندازه‌گیری ویژگی‌ها

اثرات هر استخراج با اندازه‌گیری بازده وزنی، خاکستر (omT 211-02)، درجه روشنی (ISO 2470) و گرانروی (SCAN-CM 15:99) خمیرکاغذها تعیین شدند. ترکیبات کربوهیدرات‌ها و لیگنین خمیرها بعد از هیدرولیز اسیدی دو مرحله‌ای بر طبق روش آنالیز-NREL/TP-510 42618 تعیین شدند. برای این منظور مونوساکاریدهای طبیعی توسط کروماتوگرافی تغییر آنیون عملکرد بالا متصل به یک دتکتور آمپولومتر پالسی (HPAEC-PAD) در یک سیستم Dionex ICS-3000آنالیز شدند. بر اساس مقدار مونو ساکاریدهای طبیعی، جزءهای سلولز، زایلان و گلوکومانان در ماده لیگنوسلولزی بر طبق فرمول Janson محاسبه شد [۱۸]. با این فرمول، سلولز به‌صورت مقدار انیدروگلوکز درون نمونه بعد از کم کردن سهم گلوکز به گلوکومانان، تعریف شده، و زایلان نیز بصورت مقدار انیدروزایلوز و ترکیبات اسید یورونیک تعریف می‌شود.

توزیع جرم مولی نمونه‌ها نیز با استفاده از کروماتوگرافی نفوذ ژلی[2](GPC) بر طبق روش ارائه شده توسط Borrega و همکاران (۲۰۱۳) اندازه‌گیری شد [۱۹]. در این روش، نمونه‌ها ابتدا در معرض یک توالی تغییر حلال چند مرحله‌ای (آب ، استن، N، N–دی‌متیل-استآمید (DMAc)) جهت حذف کامل آب و فعال‌سازی نمونه‌ها در DMAc قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در محلول LiCl/DMAc۹۰gr/l در دمای اتاق تحت همزدن پیوسته حل شدند و بعد از رقیق‌سازی ۱۰ برابری آنها با DMAc خالص، با استفاده از فیلتر سرنگ µ ۲/۰m درون ویال‌ها فیلتر شدند. در نهایت نمونه‌ها با سیستم Dionex Ultimate 3000 آنالیز شدند.

نتایج و بحث

تأثیر سطح زایلاناز بر ویژگی‌های خمیرکاغذ

آنالیز کربوهیدرات، بازده، میزان خاکستر و گرانروی خمیر کاغذهای با سطوح مختلف آنزیم زایلاناز در جدول ۱ نشان داده شده است.

بر طبق نتایج جدول ۱، با اعمال تیمار آنزیمی زایلاناز خروج همی‌سلولزها از خمیرکاغذ باگاس در تمامی سطوح مورد آزمایش مشهود استو با افزایش سطح آنزیم زایلاناز، خروج همی‌سلولزها نیز افزایش یافته و به خلوص بالاتر سلولز منجر می‌شود.

[1]Active Xylanase Units

[2]Gel permeation chromatography

جدول ۱- ویژگی‌های خمیرکاغذهای شاهد و تیمار شده با سطوح مختلف آنزیم

تیمار	بازده (درصد)	سلولز (درصد)	همی‌سلولزها (درصد)	کربوهیدارت-کل (درصد)	لیگنین (درصد)	خاکستر (درصد)	گرانروی (میلی‌لیتر/گرم)
خمیرکاغذ رنگبری شده باگاس (نمونه شاهد)	-	۶۷/۵۸	۲۷/۷۱	۹۵/۲۸	۰/۹۹	۲/۶	۴۰۱/۴
۰/۰۱ زایلاناز در هر گرم خمیر کاغذ	۸۸/۶۱	۷۴/۴۸	۲۳/۰۴	۹۷/۵۲	۰/۸۹	۰/۴۵	۴۱۹
۰/۰۳ زایلاناز در هر گرم خمیر کاغذ	۸۷/۸۴	۷۵/۴۴	۲۱/۸۹	۹۷/۳۳	۰/۹۷	۰/۵۶	۳۸۱
۰/۰۵ زایلاناز در هر گرم خمیر کاغذ	۸۹/۵۷	۷۶/۲۱	۲۱/۱۷	۹۷/۳۸	۰/۹۴	۰/۵۱	۴۳۸

Christive و همکاران (۱۹۹۹) در تحقیق خود بیان کردند که مقدار حذف پنتوزان‌ها غالبا بسته به بار آنزیم تیمار است [۲۰].وجود میزان زیادی همی‌سلولزهای باقی-مانده در خمیرکاغذ مربوط به دسترس‌پذیری محدود به همی‌سلولزهای باقی‌مانده می‌باشد که آنزیم به دلیل اندازه‌اشنمی‌تواند به آنها دست یابد. علاوه بر این، در طی مرحله رنگبری، همی‌سلولزهای دسترس‌پذیرتر حل می-شوند و اجزاء با دسترس‌پذیری کمتر را برای حمله آنزیم باقی می‌گذارند [۵].

در گرانروی نهایی نمونه‌های تیمار شده با آنزیم نیز تغییر چشمگیری مشاهده نشد و افزایش اندک ویسکوزیته در سطح ۰/۰۵ می‌تواند به دلیل افزایش درصد سلولز با وزن مولکولی بالا (DP>۲۰۰۰) و وجود درصد کمتر سلولز با وزن مولکولی کم نسبت به سایر سطوح مورد آزمایش باشد. در واقع افزایش گرانروی بازتاب حذف مواد کوتاه زنجیر است.Paiceو همکاران (۱۹۸۸) گزارش کردند که تیمار زایلاناز سبب می‌شود DP خمیرکاغذ اندکی زیاد شود، آنها این امر را ناشی از هیدرولیز جزئی و حذف زایلان‌های با DP کم بیان کردند [۲۱]. کاهش سطح گرانروی در خمیرکاغذ تیمار شده با سطح ۰/۰۳ زایلاناز را هم می‌توان به دلیل افزایش درصد سلولز با وزن مولکولی کم (۲/۳۷ درصد) دانست [۲]. ارزیابی توزیع وزن مولکولی وزنی، وزن مولکولی عددی، ... نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- خصوصیات مولکولی خمیرکاغذهای شاهد و تیمار شده با زایلاناز

تیمار	Mn[1] (kg/mol)	M_w[2] (kg/mol)	PDI (Mw/Mn)	$DP_{<50}$[3] (درصد)	$DP_{<100}$[4] (درصد)	$DP_{>2000}$[5] (درصد)
خمیرکاغذ رنگبری شده باگاس (شاهد)	۵۴ /۶۳	۲۵۰/۷۵	۴/۵۹	۱/۰۵۵	۴/۸۲	۲۱/۵۶
زایلاناز ۰/۰۱	۴۶/۲۲	۳۹۱/۲۷	۸/۴۶	۲/۱۹	۸/۰۸۸	۲۶/۵۶
زایلاناز ۰/۰۳	۴۵/۰۴	۳۷۶/۱۴	۸/۳۵	۲/۳۷	۸/۴۰	۲۶/۶۵
زایلاناز ۰/۰۵	۴۷/۴۷	۳۹۰/۰۴	۸/۲۱	۲/۱۴	۷/۹۶	۲۷/۳۶

Number- average molecular weight; [2] Weight- average molecular weight; [3] Degree of Polymerization lower than 100; [4] Degree of Polymerization lower than 50; [5] Degree of Polymerizationmore then 2000

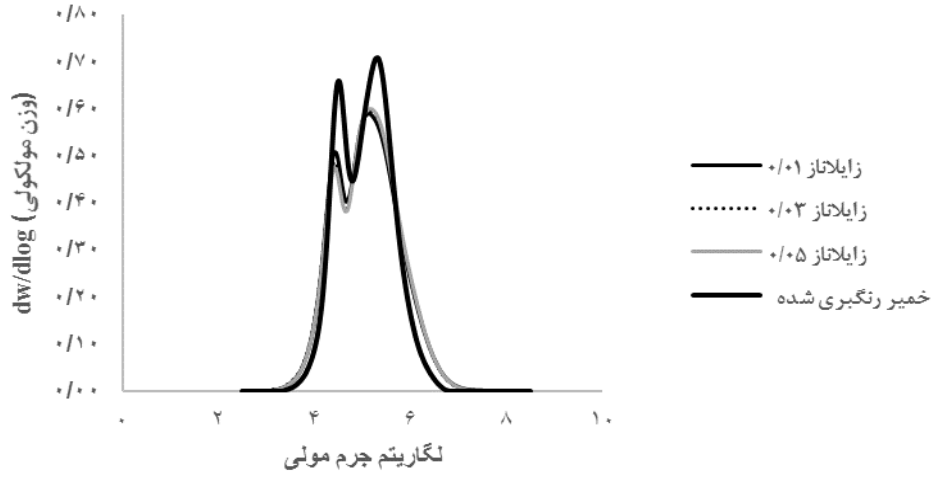
بنابر داده‌های بیان شده در جدول ۲، سلولز با وزن مولکولی بالا (DP>۲۰۰۰) با اعمال تیمار زایلاناز افزایش یافته و از ۲۱/۵۶ درصد به حداکثر ۲۷/۳۶ درصد رسیده است.بنابر تحقیقات، استفاده از مواد خام با نسبت بیشتر سلولز با وزن مولکولی بالا برای تولید ویسکوز با کیفیت بالا، مطلوب است [۲۲]. با توجه به داده‌های جدول۲، خمیرکاغذ تیمار شده با ۰/۰۵ زایلاناز دارای بخش وسیعی از سلولز با وزن مولکولی بالا (۲۷/۳۶درصد :DP>۲۰۰۰) و نسبت کمی سلولز با وزن مولکولی کم (۲/۱۴درصد

DP <۵۰:) است. پروفیل‌های MMD[1] خمیرکاغذ تیمار نشده باگاس (شاهد) و تیمارهای آنزیمی در شکل ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۱، دو پیک ، پیک با وزن مولکولی بالا (جزء سلولز) و پیک با وزن مولکولی پایین (جزءهمی‌سلولز) مشهود است که پیک‌های مربوط به خمیرکاغذهای تیمار شده با زایلاناز در مقایسه با خمیرکاغذ تیمار نشده، در حال تغییر بوده و ارتفاع دو پیک کاهش یافته و اثر حذف همی‌سلولزها (زایلان) با استفاده از سطوح مختلف زایلاناز کاملا مشخص است. با توجه به پروفیل‌ها، در پیک سلولز خمیرکاغذهای تیمار شده با زایلاناز، جابجایی اندکی به سمت ناحیه با وزن مولکولی بالا در مقایسه با خمیرکاغذهای تیمار نشده مشاهده می‌شود که می‌تواند نشان دهنده افزایش مقدار M_W و افزایش در جزء سلولز با وزن مولکولی بالا (DP>۲۰۰۰) باشد [۸]. شاخص پلی-دیسپرسیتی[2](PDI) که پهنای MWD[3] را تعیین می‌کند، با اعمال تیمار زایلاناز افزایش یافته که منجر به MWD پهن‌تر می‌شود [۸، ۱۲]. این امر همچنین در مقدار بیشتر مولکول‌های کوتاه زنجیر (DP <۱۰۰) نیز منعکس می‌شود [۱۲].

با توجه به اینکه تمامی سطوح مورد آزمایش آنزیم زایلاناز باعث حذف گزینشی همی‌سلولزها می-شوند وبا در نظر گرفتن ایجاد صرفه اقتصادی در استفاده از این تیمار برای تولید خمیر حل‌شونده، کمترین سطح تیمار آنزیمی یعنی ۰/۰۱ زایلاناز در هر گرم خمیر برای ادامه آزمایش‌ها و مقایسه با تیمار استخراج قلیایی سرد برای تولید در مقیاس بزرگ در نظر گرفته شد. آنالیز خمیرکاغذهای تیمار شده با آنزیم (X)، قلیا (CCE) و ترکیب این دو (X-CCE) در جدول ۳ ارائه گردیده است.

با توجه به نتایج، استخراج قلیایی سرد بدلیل حذف کربوهیدارت‌های کوتاه زنجیر و ناخالصی‌های محلول در قلیا منجر به افت بازده شده است. در واقع در دماهای پایین وقتی قلیا در تماس با الیاف خمیرکاغذ قرار می‌گیرد، الیاف شروع به تورم کرده که به انحلال لیگنینباقی‌مانده و همی‌سلولزهای موجود در الیاف کمک می‌کند [۲]. اعمال استخراج قلیایی در مقایسه با تیمار زایلانازمنجر به دستیابی به مقدار زایلان کمتری شده است [۸].



شکل ۱- توزیع وزن مولکولی خمیرکاغذهای شاهد و تیمار شده با آنزیم زایلاناز

[1] Molar mass distribution
[2] Polydispersity index
[3] Molecular weight distribution

جدول ۳- ویژگی‌های خمیرکاغذهای تیمار شده با زایلاناز، استخراج قلیایی سرد و ترکیب آنها

تیمار	بازده (درصد)	سلولز (درصد)	همی‌سلولزها (درصد)	کربوهیدارت-کل (درصد)	لیگنین (درصد)	خاکستر (درصد)	گرانروی (میلی‌لیتر/گرم)	درجه روشنی (ISOدرصد)
خمیرکاغذ شاهد	-	۶۷/۵۸	۲۷/۷۱	۹۵/۲۸	۰/۹۹	۲/۶	۴۰۱/۴	۷۸/۰۸
X	۹۰/۸۲	۷۳/۵۷	۲۳/۸۰	۹۷/۳۷	۰/۹۳	۰/۵۵	۴۶۹	۷۶/۱۳
CCE	۷۳/۹۷	۹۲/۲۵	۵/۶۷	۹۷/۹۲	۰/۶۹	۰/۲۴	۴۵۴	۸۲/۰۴
X- CCE	۶۹/۵۷	۹۲/۵۰	۵/۴۰	۹۷/۹۰	۰/۶۴	۰/۰۰۳	۴۱۲	۸۲/۴۹

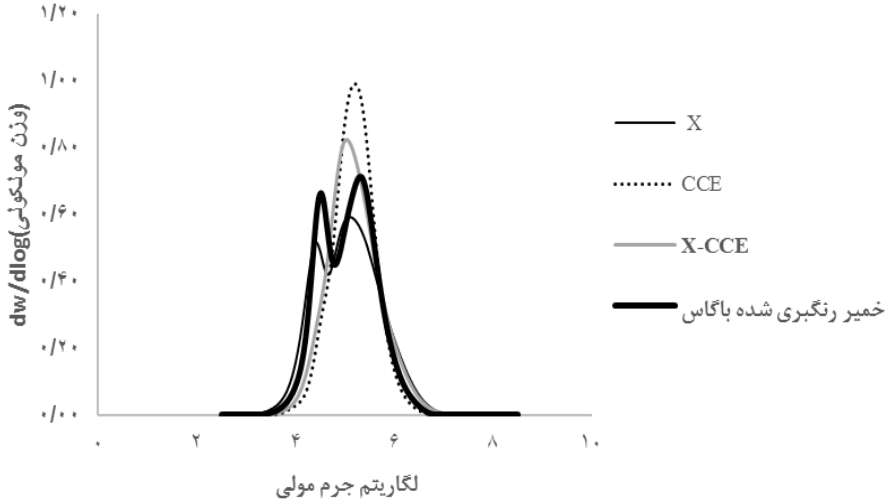
اعمال استخراج قلیایی باعث حذف بیشتر لیگنین موجود در خمیرکاغذ و افزایش درجه روشنی خمیرکاغذها شده است زیرا بخشی از زایلانی که در طول CCE حذف شد احتمالا با پیوند کووالانسی به لیگنین باقی‌مانده متصل بوده است [۲]. برطبق نتایج جدول ۳، با اعمال CCE، گرانروی زیاد می‌شود زیرا کربوهیدرات‌های کوتاه زنجیر بیشتری حذف شده و کربوهیدرات‌های بلند زنجیر دسترس‌پذیر با DP بالا به جا می‌مانند. این امر در مطابقت با تحقیقات دیگر می‌باشد [۲]. همچنین تغییر محسوسی در گرانروی تیمار ترکیبی با آنزیم و استخراج قلیایی سرد نسبت به خمیرکاغذ شاهد مشاهده نشد.

ارزیابی عددی خمیرکاغذهای تیمار شده با آنزیم زایلاناز، CCE و X-CCE، در جدول ۴ ارائه شده است. بیشترین کاهش در توزیع وزن مولکولی وزنی (M_w) در تیمار CCE مشاهده شد. اعمال تیمار آنزیمی پیش از استخراج قلیایی (X-CCE) منجر به افزایش M_w نسبت به تیمار CCE شده است.

جدول ۴- خصوصیات مولکولی خمیرهای شاهد و تیمار شده

تیمار	Mn (kg/mol)	M_w (kg/mol)	PDI (Mw/Mn)	$DP_{<50}$(درصد)	$DP_{<100}$(درصد)	$DP_{>2000}$ (درصد)
خمیرکاغذ شاهد	۵۴/۶۳	۲۵۰/۷۵	۴/۵۹	۱/۰۵۵	۴/۸۲	۲۱/۵۶
X	۴۴/۵۸	۳۶۴/۶۲	۸/۱۸	۲/۲۴	۸/۴۳	۲۵/۴۳
$CCE_{8\%}$	۹۱/۶	۲۴۳/۴۴	۲/۶۶	۰/۲۵	۱/۳۷	۲۰/۵۶
X- $CCE_{8\%}$	۷۷/۵۵	۳۳۷/۹۱	۴/۳۵	۰/۴۷	۲/۴۱	۲۴/۷۸

MWD خمیرکاغذهای تیمار شده با CCE و X-CCE تغییر قابل توجهی را در مقایسه با خمیرکاغذشاهد نشان می‌دهند (شکل ۲). بر طبق شکل ۲ و با مقایسه با شکل ۱ در مورد تیمارهای دارای استخراج قلیاییسرد (CCE) یک پیک منفرد سلولز قابل رویت بوده در حالیکه پیک مربوط به جزء همی‌سلولزها کاملا ناپدید شده و MWD خمیرکاغذهای تیمار شده بطور قابل توجهی همگن‌تر و باریک‌تر ظاهر شدند که بدلیل حذف گزینشی کربوهیدارت‌های کوتاه زنجیر و سایر ناخالصی‌های قابل حل در قلیا هستند. ارزیابی عددی توزیع وزن مولکولی خمیرکاغذها، حذف مواد کوتاه زنجیر را تأیید می‌کند.در تیمار ترکیبی (X-CCE) یک جابجایی اندک به سمت جزء وزن مولکولی بالا نسبت به خمیر تیمار شده با CCE، مشاهده می‌شود.این شیفت با افزایش در جزء سلولز با وزن مولکولی بالا (۲۴/۷۸درصد:DP>۲۰۰۰) قابل توجیه است. شاخص پلی‌دیسپرسیتی (PDI)، با اعمال استخراج قلیایی (CCE) کاهش می‌یابد که منجر به MWD باریک و بلندتری شده است.



شکل ۲- توزیع وزن مولکولی خمیرهای شاهد و تیمار شده با X، CCE و ترکیب آنها X-CCE

نتیجه‌گیری

تیمار زایلاناز قادر به استخراج همی‌سلولزهای خمیرکاغذ در سطوح بسیار کمی می‌باشد. با افزایش دوز زایلاناز میزان خروج همی‌سلولزها افزایش می‌یابد، اما همچنان میزان زیادی از همی‌سلولزها در خمیرکاغذ باقی می‌مانند. با توجه به اختلاف ناچیز بین نتایج بدست آمده از استخراج قلیایی سرد و تیمار ترکیبی (X-CCE) می‌توان استخراج قلیایی را به‌عنوان تیمار بهینه بیان کرد. همچنین با تیمار قلیایی سرد، توزیع وزن مولکولیباریک و یکنواخت‌تری می‌تواند حاصل شود که پتانسیل زیادی برای تولید هدفمند سلولز به‌عنوان یک ماده با ارزش بالا ایجاد می‌کند.

منابع

[1] Sixta, H.,Iakolev, M.,Testova, L.,Roselli, A.,Hummel, M.,Borrega, M., van Heiningen, A.,Froschauer, C.and Schottenberger, H., 2013. Novel concepts of dissolving pulp production.Cellulose, 20:1547 – 1561.

[2] Sixta, H., 2006. Pulp purification.in: H. Sixtas, Handbook of Pulp. Wiley-VCH VerlagGmbH& Co. KGaA, Weinheim.933-965.

[3] Paice, M.G. andJurasek, L., 1984. Removing hemicellulose from pulps by specific enzymic hydrolysis. Journal of Wood Chemistry and Technology, 4: 187-198.

[4] Ibarra, D., Kopcke, V.and EK, M., 2009. Exploring enzymatic treatments for the production of dissolving grade pulp from different wood and non-wood paper grade pulps. Holzforschung. 63:721-730.

[5]Köpcke, V., Ibarra, D. andEk, M., 2008. Increasing accessibility and reactivity of paper grade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp.Nordic Pulp & Paper Research Journal. 23: 363-368.

[6] Gehmayr, V. andSixta, H., 2012. Pulp Properties and Their Influence on Enzymatic Degradability.Biomacromolecules, 13: 645-651.

[7] Gehmayr, V., Schild, G.andSixta, H., 2011. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application.Cellulose, 18: 479-491.

[8] Ibarra, D., Köpcke, V., Larsson, P.T., Jääskeläinen, A.-S. and Ek, M., 2010. Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp.Bioresource Technology, 101: 7416-7423.

[9] Christov, L.P. and Prior, B.A., 1993.Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of Aureobasidiumpullulans.Biotechnology Letters, 15: 1269-1274.

[10] Puls, J., Schmidt, O. andGranzow, C., 1987. Alpha -Glucuronidase in two microbial xylanolytic systems. Enzyme and Microbial Technology, 9: 83-88.

[11] Gehmayr, V. andSixta, H., 2011. Dissolving pulps from enzyme treated kraft pulps for visco application. LenzingerBerichte, 89: 152-160.

[12] Sixta, H., 2006. Pulp properties and applications. Handbook of Pulp. Ed. Sixta, H. Publ. WILEYVCHVerlag GmbH & Co. Weinheim. p. 1009 – 1067.

[13] Dinand, E., Vignon, M., Chanzy, H. and Heux, L., 2002. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. Cellulose 9: 7–18.

[14] Stipanovic, A.J. and Sarko, A., 1976. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. Macromolecules 9: 851–857.

[15] Jackson, L.S., Heitmann, J.A., Jr. and Joyce, T.W., 1998. Production of dissolving pulp from recovered paper using enzyme, Tappi Journal, 81(3): 171-178.

[16] Hakala, T.K., Liitiä, T.andSuurnäkki, A., 2013. Enzyme-aided alkaline extraction of oligosaccharides and polymeric xylan from hardwood kraftpulp.Carbohydrate polymers, 93: 102-108.

[17] Wu, Ch., Zhou, Sh., Li, R., Wang, D.and Zhao, Ch., 2015. Reactivity improvement of bamboo dissolving pulp by xylanasemodification.BioResources, 10(3): 4970-4977.

[18] Janson, J., 1970. Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp.Paperijapuu, 52: 323 – 329.

[19] Borrega, M., Tolonen, L. K., Bardot, F., Testova, L. and Sixta, H., 2013. Potential of hotwater extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp afteralkalinepulping.Bioresource Technology, 135: 665–671.

[20] Christive, L. P., Szakacs, G., Rele, M. V. and Balakrishnan, H., 1999.Screening of cellulose-free fungal xylanases and evaluation of their performance on sulfite dissolving pulp.Bioresour. Technol, 13(5): 313-316.

[21] Paice, M. G., Bernier, R. J. and Jurasek, L., 1988. Viscosity-enhancing bleaching of hardwood kraft pulp with xylanase from a cloned gene.Biotechnol.Bioeng, 32 (2): 235-239.

[22] Sixta, H., Harms, H., Dapia, S., Parajo, J.C., Puls, J., Saake, B., Fink, H.-P. and Röder, T. ,2004. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability. Cellulose, 11 (1): 73-83.

Using of xylanase and cold caustic extraction to remove hemicellulose from bagasse bleached pulp for dissolving pulpproduction

Abstract

In this study,a bagasse bleached paper-grade pulp from Pars pulp and paper mill was subjected to xylanase (X) treatment and combined with cold caustic extraction (CCE). The positive effect of the enzyme was observed on the removal of hemicelluloses and with increasing the dosage of xylanase treatment (0.01-0.05 g/g pulp), the extraction of hemicelluloses from the pulp increases, but there was still high remaining hemicelluloses in the pulp. The xylanase treatment increased the polydispersity index (8.21-8.46) resulting in a broader molar mass distribution. High molecular weight cellulose fraction (DP>2000) increased by the xylanase treatment and the highest amount was thus observed by 0.05 dosage of the enzyme. The cold caustic extraction compared with the combined treatment resulted in a significant extraction of hemicelluloses from the pulp. The viscosity and brightness of pulps (82.04 and 454 ml/g, respectively), on the other hand, increased by the cold caustic extraction. Also, a narrow molar mass distribution can be obtained by this treatment which has much potential for targeted production of cellulose. Overall, the results of this study indicate the success of the conversion of paper-grade pulp to dissolving pulp with a cold alkaline treatment.

Keywords: cold caustic extraction, bagasse, dissolving pulp, bleachedpaper-grade pulp, xylanase.

K. Moradian Gilan[1]
S. Hedjazi[2*]
A. Abdolkhani[3]
H. Sixta[4]

[1] Ph.D., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[2] Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[3] Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[4] Prof., Department of bioproducts and biosystems, School of chemical engineering, Aalto University, Espoo, Finland

Corresponding author:
shedjazi@ut.ac.ir

Received: 2018/05/07
Accepted: 2018/07/22