

Papírgyártáshoz a legalkalmasabbnak tartott és a legnagyobb mennyiségben felhasznált túlevélű, azaz fenyőfa-rostanyagokon kívül, két további rostanyag csoport, nevezetesen a rövidrostú lombosfa- és búzaszalma-rostcellulózok sajátos lapképző tulajdonságai is számoltartottak. A lombos fákból feltárással kinyert rostcellulózokból készített lapokat egyenletesebb lapszerkezet, nagyobb porozitás, nagyobb mérettartás jellemzi. Az eukaliptusz-rostcellulóz különösen alkalmas lazább szerkezetű és nagyobb opcitású lap készítésére. A búzaszalma-rostcellulóz könnyebben őrlhető, egyenletesebb és tömörebb lapszerkezetet ad, nagyobb a térfogattömege, nagyobb a simasága, nagyobb a feltépődési és a repesztő-, kisebb a tépő- és hajtogatási szilárdsága. Mindkét rostanyagcsoport javítja a nyomtathatóságot.

A korábbiakkal együtt összesen hét közleményben, a külföldi szakirodalomban közölt újabb ismeretek felhasználásával, újonnan bevezetett fogalmak ismer-

tetésével – a teljesség igénye nélkül – cellulózrostok, rostanyagok főbb jellemzőit, tulajdonságait kívántuk röviden összefoglalni.

Szándék volt továbbá a különböző eredetű, kezelt-ségű, ebből következően különböző kémiai összetételű, alakú, méretű és szerkezetű rostok számszerűsített jellemzőinek, ezek átlagos, illetve szélső értékeinek közreadása.

Végül, de nem utolsósorban egyes, ipari gyártásban alkalmazott művelet (örlés, töltés, enyvezés, szinezés) mechanizmusát értelmező elképzelésről tájékoztattunk.

Irodalom

1. Levlin, J.E., Söderhjelm, L. Papermaking Science and Technologie Helsinki, Fapal Oy, 1999.
2. Heikkurinen, A., Levlin, J.E., Paulapuro, H. Principles and Methods in Pulp Characterisation – Basic fiber properties. Paperi ja Puu 73. 5. 411-416 p. 1991.
3. Clark, J. d'A. Pulp Technologie and Treatment for Paper. Miller Freeman Publications Inc. San Francisco 1985.
4. Flatyé, D.M. A papír tulajdonságai Budapest, 1978.
5. Alpar, L. Fejezetek a papírgyártásból. Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1975. t

ETO: 577.152:676.014.82:676.024.61.04:

676.017.3:676.017.62:676.164.3

Keywords: enzymatic treatment, chemical properties, morphological properties

A cellulózrostok enzimes kezelésének hatása a rostok kémiai és morfológiai tulajdonságaira*

Dr. Hernádi Sándor, Papíripari Kutatóintézet Kft. Budapest

Bevezetés

A biotechnológiai folyamatok alkalmazása a cellulóz- és papíriparban a múlt század 70-es éveinek közepén kezdődött. Az első próbálkozásokat enzimet termelő gombákkal végezték, amelyeket a faapríték kezelésére használtak. Ez a művelet igen hosszadalmas volt, és a kapott eredmények reprodukálhatósága sem volt megfelelő. Az enzimek szélesebb körű elterjedése a gyártástechnológiai folyamat egészében, de különösen a feltárási, fehéritési és őrlési technológiákban a 80-as évek végétől datálható. Az ipari mértékben előállított enzimek (ma már) viszonylag alacsony áron rendelkezésre állnak. A hidrolitikus enzimek (celluláz, hemicelluláz) gazdaságosan alkalmazhatóak a különböző cellulózsejtek lapképző tulajdonságainak, illetve fehéritethezéneinek javítására.

A jelen tanulmányban csak a celluláz enzimmel foglalkozunk. Az összeállítás három részre tagozódik. Az első részben a celluláz enzim hatását mutatjuk be a különböző cellulózrostok kémiai tulajdonságaira. A második részben az enzimes kezelés okozta kolloidkémiai és morfológiai változásokat tárgyaljuk, és végül a harmadik rész az enzimes kezelés hatására bekövetkező

papírtulajdonságok bemutatásával foglalkozik.

A gyakorlatban először alkalmazott celluláz enzim komplex szerkezetű, három egymástól különböző módon ható részből áll. Az enzim mind a három része a cellulóz makromolekula amorf részét támadja meg, melynek során különböző végtermékek keletkeznek.

Különböző mikroorganizmusokkal lehet celluláz enzimet termelni, melyek között mind gombák, mind baktériumok megtalálhatóak.

Néhány tipikus enzimtermelő organizmus és a keletkezett enzim elnevezését láthatjuk az 1. táblázatban.

Enzimtermelő organizmus	Enzim
Trichoderma reesei	Liftase A40
Trichoderma Lagibrachiatum	Pergalase A40
Aspergillus niger	Cytolase 123

1 táblázat. A lapképző tulajdonságok javítását elősegítő celluláz és hemicelluláz enzim eredete

KUTATÁS, FEJLESZTÉS, TECHNOLÓGIA

Irodalmi adatok szerint a rostszuszpenzió enzimes kezelésekor általánosan alkalmazott körülmények a következők:

- enzimadagolás 0,2-0,4%
- pH 4,8-6,2
- rostkoncentráció 1,5-5,0%
- kezelés hőmérséklete 40-50 °C
- kezelési idő 30-60 perc

Az enzimes kezeléseket pontos körülményeit és az azt alkalmazó kutatókat a 2. táblázat mutatja.

Enzim-adagolás	pH	Rostkoncentráció, %	Hőmérséklet °C	Kezelési idő, min.	Szerző
0,2-0,4%	6.2	3	40	60	Sarkar et al. (1995)
0,1%	4.8	3	50	30	Pommier et al. (1989)
0,2%	6.0	3	40-45	30	Pommier et al. (1990)
0,4 U/g	4.8	3	40	30	Jackson et al. (1993)
0,2-0,4%	5.0	1,5	50	30	Kantelinen et al. (1997)
?	4.8	2	50	60	Oltus et al. (1987)
0,2	5.0	5.0	50	30	Nishi et al. (1996)

2. táblázat. A rostok enzimes kezelésekor alkalmazott körülmények

Enzim:	Aldrich Sigma celluláz / xilanáz 70/30:
Rost:	különböző primér rost
Enzimadagolás:	0,2% száraz rostra számítva
Hőmérséklet	50°C
Időtartam:	60 min.
Rostkoncentráció:	50g/l

3. táblázat. Az enzimes kezelés körülményei

Kémiai tulajdonságok	szűrőpapír		TCF fenyőcellulóz		TCF nyírcellulóz	
	kezeletlen	kezelt	kezeletlen	kezelt	kezeletlen	kezelt
tömegvesztés, %	0	3.32	0	3.36	0	3.84
oldott glükóz, mg/l	0	195	0	170	0	35
lúgoldhatóság, %	3.42	4.67	2.86	3.84	5.35	5.83
aldehid csoport, %	0.0186	0.0620	0.0372	0.0496	0.0744	0.0775
jódszorpció, mg l/g	117.00	106.83	129.75	104.30	167.10	140.63
általános pofok (Cadoxenben)	1450	745	1200	730	1020	815

4. táblázat. Az enzimes kezelés hatása a különböző primér rostok kémiai tulajdonságaira

Kísérleti rész

Az első kísérletsorozatban különböző primér rostokat kezeltünk enzimesen, majd azok kémiai tulajdonságainak változását vizsgáltuk. Ebben az esetben egy speciális tiszta enzimet használtunk, melyet az Aldrich-Sigma Co. cégtől vásároltunk. Ez az enzim gyengén savas közeget (pH 4,8-5,0) igényel. A megfelelő pH-jú rostszuszpenzió előállításához citrát puffert és desztillált vizet használtunk. Az enzimes kezelés egyéb körülményeit a 3. táblázat tartalmazza.

Az enzimes kezelés után a rostkoncentrációt desztillált vízzel felhígítottuk, és fém szitán átszűrtük. Az enzimes kezelés előtt, illetve a kezelés után az alábbi paramétereket határoztuk meg.

- tömegvesztés, %
- glükóz- koncentráció a reakcióközegben
- alkáli oldhatóság 1%-os NaOH-ban
- aldehid csoportok mennyisége
- jódszorpció
- általános polimerizációs fok

A fenti paraméterek alakulását mutatják a 4. táblázatban feltüntetett adatok.

A 4. táblázat adataiból látható, hogy a tömegvesztés minden esetben megközelítőleg azonos mértékű, átlagosan 3,3-3,8%.

Míg a keletkező glükóz mennyisége a szűrőpapír és a TCF fenyőcellulóz esetében azonos mértékű, addig a TCF nyírcellulóz enzimes kezelése során lényegesen kevesebb glükóz keletkezik.

Az enzimes kezelés utáni lúgoldhatóság szempontjából megállapíthatjuk, hogy a nyírcellulóz kezelésénél szintén emelkedés tapasztalható.

A cellulózban lévő legérdekesebb funkcionális csoport, nevezetesen az aldehid csoport mennyisége a szűrőpapír esetében a kezelés hatására jelentősen növekszik, míg a nyírcellulóznál a változás minimális.

A cellulóz kristályossága, illetve hozzáférhetősége jól nyomon követhető a jódszorpció mérésével. Látható, hogy az enzimes kezelés hatására – mivel az enzim döntő mértékben az amorf tartományban fejt ki

hatását – a jódszorpcióval jellemzett hozzáférhetőség minden esetben csökken.

Az enzimes kezelés hatására a polimerizációs fok is jelentős mértékben csökken – szűrőpapír esetében a csökkenés 50%, fenyőcellulóz esetében 30-36%, míg nyírcellulóz esetében a pólfok 20%-kal csökken.

Irodalmi adatok alapján jól ismert, hogy az enzimes kezelés javítja a rostok víztelenedését, és ezzel egy időben csökkenti a rostszuszpenzió őrlésfokát. A kutatók többsége úgy véli, hogy az enzim úgy viselkedik mint egy borotva, kvázi leborotválja a rostok felületén lévő fibrillákat, és egyéb kis méretű részecskéket.

Ebből a szempontból érdekes volt annak tanulmányozása, vajon hogyan hat az enzim a különböző mértékben megőrölt primer rostokra.

Ebből a célból két fajta rostanyag őrlését végeztük el, egy fehéritetlen hosszú rostú fenyőcellulózét, és egy fehéritett rövid rostú nyírcellulózét. Mindkettőt laboratóriumi Valley hollandiban őrltük, igen széles határok között változtatva az őrlésfokot (20-85°SR). Majd az őrlt rostokat enzimes kezelésnek vetettük alá, és a kezelés után mértük a szokásos paramétereket. Ugyanezen paramétereket mértük a különböző őrlésfokú, de enzimmel nem kezelt rostszuszpenziókon is. Az alábbi paraméterek mérésére került sor:

- őrlésfok °SR-ban
 - víztelenedési idő
 - vízvisszatartási érték
 - finomanyag-tartalom
 - fajlagos felület
 - redukáló cukor mennyisége
 - enzimes kezelés miatti finomanyag- veszteség
- Az enzimes kezelés körülményei az alábbiak voltak:
- pH: 5,0
 - hőmérséklet: 50 °C
 - időtartam: 60 perc
 - enzimadagolás: 0,3% Pergalase A 40 enzim (aktivitás: 2700 IU/g)
 - rostkoncentráció: 3,5%

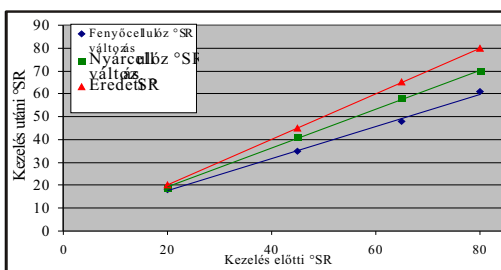
Az 5. táblázat a különböző őrlésfokú rostok enzimes kezelésének eredményeit mutatja.

Az enzimes kezelés során fellépő őrlésfok- csökkenést a 1. ábra mutatja. Az ábrából látható, hogy a

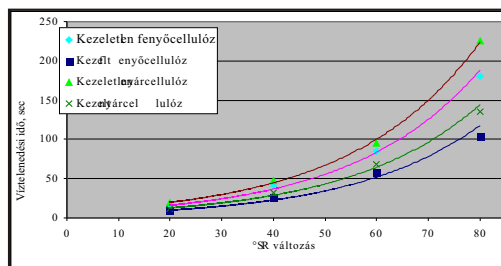
°SR változás a fehéritetlen fenyőcellulóz esetében a nagyobb: a közepes őrlési tartományban ez 10 °SR-ot jelent, míg a magasabb őrlési tartományban eléri a 15-20°-ot is. A nyár cellulóz esetében a változás 5 °SR-nál nem nagyobb.

Az enzimes kezelés hatására a víztelenedési időben tapasztalt változásokat a 2. ábra szemlélteti.

A 2. ábrából látható, hogy az enzimes kezelés jelentős mértékben csökkenti a víztelenedési időt, és hogy a legnagyobb csökkenés a nyírfa cellulóz esetében tapasztalható. Minél nagyobb volt az őrlés után mért víztelenedési idő, annál jobban csökkent ez az érték az enzimes kezelés hatására. Az enzimes kezelés hatására a WRV érték, a fajlagos felület és a finomanyag-tartalom is csökkent.



1. ábra. Az enzimes kezelés hatására történő őrlésfok-csökkenés



2. ábra. Az enzimes kezelés hatására történő változások a víztelenedési idő tekintetében

Paraméterek	Fehéritetlen fenyőcellulóz								Fehéritett nyírfa cellulóz							
	nem	igen	nem	igen	nem	igen	nem	igen	nem	igen	nem	igen	nem	igen	nem	igen
Enzimadagolás:																
Őrlésfok, °SR	20	18	45	35	62	42	80	65	23	21	43	38	69	64	84	79
Víztelenedési idő, s	15,2	8,2	43,7	31,0	79,3	38,8	183,9	70,4	16,1	11,0	47,8	30,0	124,0	73,80	298,8	137,0
WRV 900g, 30 min	283,1	261,5	364,0	310,0	375,3	332,5	417,8	388,8	304,1	280,5	376,6	364,0	409,0	397,0	453,4	443,7
Finomanyag, % (DDJ 200-as szita)	8,16	6,60	10,24	7,34	14,76	77,12	23,84	13,4	20,1	17,4	41,3	30,6	52,1	39,9	72,8	62,2
Fajlagos felület, m ² /g (metilénkék)	26,1	24,6	36,9	28,0	40,6	29,4	44,2	27,9	26,2	23,5	35,7	32,4	56,8	55,0	65,5	64,3
Redukáló cukor, mg/l (DNS-ben)		1,0		3,28		4,85		6,43		2,28		3,80		5,14		6,09
Enzimes kezelés miatti finomanyag veszteség, mg/g		15,6		29,0		70,1		105,0		27,0		106,0		122,0		105,5

5. táblázat. Cellulózrostok jellemzői az enzimes kezelés előtt és után, különböző °SR-ok esetében

KUTATÁS, FEJLESZTÉS, TECHNOLÓGIA

A legnagyobb változás a fajlagos felület és a finomanyag-tartalom tekintetében tapasztalható. Különösen a fehérítetlen fenyőcellulóz fajlagos felülete és finomanyag-tartalma változott. A nyár cellulóz esetében a különbségek nem olyan nagyok.

A redukáló cukor mennyisége az őrlésfok növekedésével szintén növekszik. Ez ismételt bizonyítéka annak, hogy az őrlés során a cellulóz rostok felülete megnő, és ezzel jobban hozzáférhetővé válik az enzimek számára, azok hatásának kifejtésére. Ezzel a jelenséggel hozható összefüggésbe az a tény, hogy az enzimesen kezelt rostok fajlagos felülete és finomanyag-tartalma csökken.

A cellulózrostok hozzáférhetősége függ a pórusszerkezettől, a pórusok méretétől, valamint a pórustérfogattól. A cellulózrostok pórus szerkezetében az enzimes kezelés hatására bekövetkező változások meghatározása a különböző mértékben őrlött és enzimesen kezelt rostok pórustérfogata, és a pórusok mérete a Carlo-Erba típusú higanyos poroziméterrel határozható meg.

A poroziméteren az összes pórustérfogatot, a mikropórusok térfogatát, a makropórusok térfogatát, valamint a mikro- és makro pórusok átlagos pórustérfogatát határozzuk meg. A porozitás- méréseket a különböző mértékben őrlött és enzimesen kezelt ros-

tokból előállított próbalapokon végeztük el. A próbalapok Rapid-Köthen lapképzőn készültek. Az eredményeket a 6.-7. táblázatban és az 3-4. ábrán összegeztük.

Általánosságban elmondható, hogy a pórusszerkezet az őrlés hatására jobban változik, mint az enzimes kezelés hatására. A pórustérfogat (makro- és mikropórusok) változása nagyobb, mint a méretbeli változás. Ezen belül is, a nyárfacellulóz pórustérfogata jobban változik, mint a fenyőcellulózé. Az enzimes kezelés hatására az összes pórustérfogat az őrlés kezdetekor változik nagyobb mértékben. Ezeket szemléltetik az 4.-5. ábrákon lévő görbék

Ahogy az őrlés fokozódik, a kezeletlen és az enzimesen kezelt rostok pórustérfogatai közötti különbség csökken. Ez ismételt bizonyítja, hogy az őrlés fokozásával a pórusok csökkennek a rostok belsejében, ezért az enzim molekula hozzáférhetősége a pórusokhoz, illetve a rostfelületekhez szintén csökken.

Az enzimes kezelés ipari megvalósítása érdekeldésre tarthat számot egy zsákpapírt gyártó papírgép esetében, ahol a lapképző tulajdonságok, illetve a futathatóság a nagy mennyiségű szekunderrost felhasználás miatt javításra szorul.

Enzim adagolás	Őrlésfok, °SR	Összes pórus-térfogat, cm ³ /g	Makropórusok térfogata, cm ³ /g r>7,5 m	Mikropórusok térfogata, cm ³ /g r<7,5 m	Átlagos pórusugár R _{ait} , m	
					makro	mikro
-	23	1,284	0,533	0,751	10,6	6,68
+	21	1,047	0,387	0,660	12,6	6,68
-	43	0,820	0,259	0,561	12,7	3,34
+	38	0,800	0,272	0,528	12,9	3,36
-	69	0,650	0,204	0,446	16,3	1,76
+	64	0,630	0,206	0,424	16,7	1,43
-	84	0,546	0,208	0,338	12,9	1,2
+	79	0,523	0,214	0,309	16,9	0,81

6. táblázat. Különböző °SR-ú nyárfacellulóz rostokból enzimes kezeléssel és kezelés nélkül előállított próbalapok pórus szerkezete.

Enzim adagolás	Őrlésfok, °SR	Összes pórus-térfogat, cm ³ /g	Makropórusok térfogata, cm ³ /g r>7,5 m	Mikropórusok térfogata, cm ³ /g r<7,5 m	Átlagos pórusugár R _{ait} , m	
					makro	mikro
-	20	0,812	0,394	0,418	31	6,7
+	18	0,757	0,333	0,424	11	0,8
-	46	0,697	0,340	0,357	32	1,4
+	35	0,642	0,265	0,377	10,5	1,7
-	62	0,560	0,222	0,338	23	1
+	42	0,607	0,243	0,364	12	1,4
-	82	0,540	0,263	0,277	12	1
+	65	0,521	0,227	0,294	10,2	1

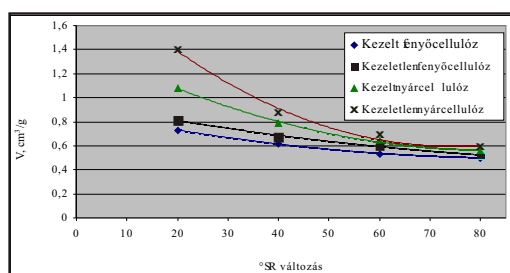
7. táblázat. Különböző °SR-ú fenyőcellulóz rostokból enzimes kezeléssel és kezelés nélkül előállított próbalapok pórus szerkezete.

A probléma megoldására enzimes kezelést irányoztunk elő. Ebben az esetben a legfontosabb paraméter az enzim mennyiségének meghatározása volt. Irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy az enzim túladagolása rontja a papír tulajdonságait, ezért igen fontos tudni a pontos enzim dózist. Laboratóriumi kísérleteket végeztünk az enzimnek a papír tulajdonságára gyakorolt hatásainak megállapítására. Az enzimes kezelés körülményeit a 8. táblázat tartalmazza.

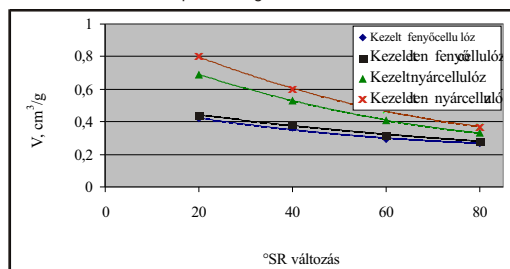
A rostsuszpenzió pH-ját, az enzimes kezelés előtt állítottuk be megfelelő mennyiségű H_2SO_4 -val, 4,8-5,0 értékre.

Enzim:	Pergalase A40
Rostanyag:	Nagyarányú szekunderrost -tartalom
Rostkoncentráció:	30 g/l
Enzim dózis:	0,2, 0,5, és 1,0 g/l enzim a vízben
Hőmérséklet:	50°C
Időtartam:	30 min.

8. táblázat. Az enzimes kezelés körülményei



3. ábra. Összes pórustérfogat változása az őrlés határa



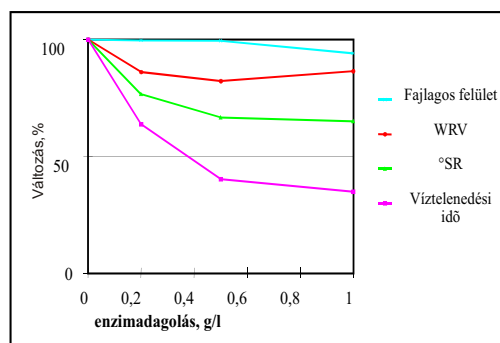
4. ábra. Mikro-pórustérfogat változása az őrlés határa

Az enzimes kezelés után mért rostsuszpenzió tulajdonságait a 5. ábra szemlélteti.

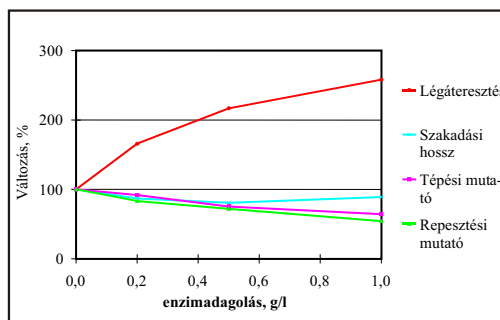
Az ábrából látható, hogy a legnagyobb változást a legkisebb enzimidagolásnál tapasztaltuk. Az őrési fok és a víztelenedési idő jobban csökkent, mint a WRV érték és a fajlagos felület. A papírgépen való futtathatóság szempontjából ez a két paraméter (őrési fok, víztelenedési idő) a fontosabb. Ami az enzimesen kezelt rostanyagból előállított kísérleti papírok tulajdonságait illeti, megállapítható, hogy kis mennyiségű enzim nem csökkenti a szakadási hosszúságot, a tépési mutatót és a repesztési mutatót 5-8%-nál jobban. Viszont a zsákpapír szempontjából legfontosabb paraméter – a légáteresztés – igen jelentős mértékben növekszik, mint ahogy ez a 6. ábrából is látható.

Összefoglalás

Egy celluláz enzimet (Pergalase A40 Genecor) vizsgáltunk meg a különböző eredetű cellulózzrostok kémiai, morfológiai és lapképző tulajdonságaira gyakorolt hatásának tekintetében. Megállapítottuk, hogy celluláz enzim, amely hidrolizáló ágensként viselkedik, jelentős változásokat okozhat, a tiszta cellulóz kémiai tulajdonságait tekintve (szűrőpapír, TCF erdei



5. ábra. Rostsuszpenzió tulajdonságainak változása az enzimes kezelés hatására



6. ábra. Enzimes kezelés hatása a papírtulajdonságokra

fenyőcellulóz, TCF nyírfacellulóz). Az enzimes kezelés csökkenti a jódszorpcióval mért hozzáférhetőséget, növeli a lúgoldhatóságot, glükóz keletkezéséhez vezet a szűrletben, csökkenti az átlagos polimerizációs fokot, 30-50%-kal tovább növeli a cellulóz redukáló végcsoportjait.

A különbözőképpen őrölt rostok enzimes kezelésekor jelentősen csökken az őrési fok, a víztelenedési idő, csökken a fajlagos felület és a finomanyag-tartalom. Ezzel egyidőben csökken a pórustérfogat, a cellulózzrost kevésbé porózussá, tömörebbé válik. Az ipari körülményekhez közeli feltételek mellett végzett kísérletekben 2 kg/t enzim-adagolással történt zsákpapír-gyártáskor jelentősen nőtt a futtathatóság. Csökkent a víztelenedési idő, nőtt a papír légáteresztése a szilárd-sági tulajdonságok kis mértékű csökkenése mellett.