تکنولوژی نساجی

زیست پرداخت پارچه پنبه‌ای با استفاده از سلولاز به‌دست آمده از قارچ و اثر آن بر مورفولوژی الیاف پنبه

مترجم: امین رضایی

چکیده

آنالیز تغییرات ساختاری ایجادشده در الیاف پنبه حین پروسه زیست پرداخت با سلولاز به دست آمده از تریکودرما ریزای بررسی شده است. هیدرولیز به وسیله سلولاز باعث کاهش وزن نمونه‌ها می‌شود، که به نوبه‌ی خود، جدا شدن الیاف و از بین رفتن ناهمواری‌های سطحی الیاف را به همراه دارد، همان‌طور که در تصاویر SEM نیز دیده می‌شود. درجه بلورینگی، به دلیل هیدرولیز تصادفی آنزیم‌های سلولاز روی الیاف پنبه، تحت تاثیر پروسه زیست پرداخت قرار نمی‌گیرد. نظم جانبی کریستالیت‌ها که بین پیک‌های (۱۰۱) و(۱۰$\bar{1}$) پراش پرتو x محاسبه شده، در اثر هیدرولیز از ۰/۶۹۲ به ۰/۶۶۷ کاهش یافته است، هرچند که ضخامت کریستالیت عمود بر صفحه ۰۰۲ بدون تغییر باقی می‌ماند. نتایج FTIR، خمش پیوند O-H، خمش در صفحه پیوند CH2 و نوسان پیوند C-H زنجیرهای سلولز در نمونه‌های پنبه‌ای زیست پرداخت شده با سلولاز را نشان می‌دهد.

مقدمه

زیست پرداخت پارچه‌های پنبه‌ای با استفاده از سلولاز، با هدف از بین بردن ناخالصی‌های سلولزی و انتهای الیاف بیرون‌زده از سطح پارچه و به منظور بهبود ظاهر و زیردست پارچه‌ها انجام می‌شود. شکاف‌ها و ترک‌های مارپیچ و عرضی اغلب در الیاف پنبه بعد از هیدرولیز طولانی‌مدت با سلولاز دیده می‌شود. کاهش وزنی بین ٪۱/۷ تا ٪۱۹/۷، به همراه کاهش نسبی مقاومت گسیختگی در نمونه‌های زیست پرداخت شده گزارش شده است.

باز جذب رطوبت نمونه‌ها حین هیدرولیز با آنزیم و همراه با هم‌زدن شدید از ٪۶ به ٪۶/۱ افزایش یافته که اساساً به دلیل فیبریلی شدن الیاف است. تمایل سلولاز به پنبه به درجه بلورینگی و شرایط ماده اولیه و ترکیبات سلولاز استفاده شده در واکنش بستگی دارد.

با اینکه هیدرولیز تصادفی سلولز تاثیری در درجه بلورینگی ندارد، نتایج متفاوتی در گذشته گزارش شده است. تحقیق حاضر به منظور آنالیز تغییرات ساختاری الیاف پنبه در حین پروسه زیست پرداخت با استفاده از سلولاز تهیه شده از تریکودرما ریزای انجام شده است.

مواد و روش‌ها

تولید سلولاز با استفاده از روش تخمیر غوطه‌ور

کشت غرقی تریکودرما ریزای MTCC 162 تهیه شده از انستیتوی فناوری میکروبی چاندیگار ، برای تولید آنزیم سلولاز به کار گرفته شد. محیط کشت با استفاده از پپتون (۰/۲۵ g/L)، عصاره مخمر (۰/۱ g/L)، پتاسیم دی هیدروژن فسفات (۲ g/L)، سولفات آمونیوم (۱/۴ g/L)، اوره (۰/۳ g/L)، سولفات منیزیم (۰/۳ g/L)، کلسیم کلرید (۰/۳ g/L)، به همراه کربوکسی متیل سلولز و لینترهای پنبه سفیدگری‌شده و پودرشده به عنوان منبع کربن آماده شد. عناصر حیاتی متشکل از سولفات آهن (۵۰ mg)، سولفات منگنز (۱۵/۶ mg)، سولفات روی (۳۳/۴ mg) و کلرید کبالت (۱۴ mg) به صورت ۱۰ mL در هر ۱۰۰ mL ماده مخمر اضافه شد. محیط کشت اتوکلاو شد و پس از رسیدن دمای آن به دمای اتاق، با تعلیقی از هاگ تریکودرما ریزای تلقیح شد. سپس فلاسک به منظور رشد قارچ و تولید سلولاز، به مدت ۱۰ روز در تکاننده چرخشی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سلولاز خام فیلتر شد و مایع فیلترشده با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴°C تحت سانتریفیوژ قرار گرفت. محتوی پروتئین و میزان فعالیت آنزیم با استفاده روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. رشد قارچ در محیط کشت در مراحل مختلف با وزن‌کردن ظرف اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری فعالیت سلولاز

۰/۵ mL از آنزیم سلولاز رقیق‌شده در بافر سیترات با pH ۵/۵ و ۰/۵ mL کربوکسی متیل سلولز ٪۱ با یکدیگر مخلوط شده و در دماهای ۴۵°C، ۵۰°C، ۵۵°C و ۶۰°C به مدت ۱۵ دقیقه عمل شد. به این مخلوط، ۰/۵ mL از ۳ و ۵- دی نیترو سالیسیلیک اسید اضافه شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه جوشانده شد و ۱ mL سدیم پتاسیم تارتارات به آن اضافه و در نهایت محتویات سرد شد. تغییر رنگ در طول موج ۵۴۰ nm محاسبه و از مقدار آنزیم شاهد کم شد و با استفاده از منحنی استاندارد بر حسب مقادیر گلوکز بیان شد.

تعیین فعالیت آنزیم

اثر دما روی فعالیت آنزیم و پروفیل دما با محاسبه کاهش قند از نمونه‌های عمل شده در دمای ۷۰°C-۳۰ به مدت ۳۰ دقیقه تعیین شد. به طور مشابه، اثر pH روی فعالیت آنزیم نیز با عمل آنزیم سلولاز به همراه سلولز به مدت ۳۰ دقیقه و با استفاده از بافر استات با pH بین ۵/۹-۳ و بافر فسفات با pH بین ۷-۶ محاسبه شد.

زیست پرداخت نمونه‌های پنبه

اثر آنزیم سلولاز خام برای زیست پرداخت پارچه‌های پنبه‌ای بررسی شد. نمونه‌های پارچه ۲۰×۲۰ cm در فلاسک حاوی سلولاز با سیستم بافر مناسب انداخته شد و در تکاننده با ۱۲۰ ضربه در دقیقه عمل شد. سه سطح از غلظت سلولاز (۶، ۸، ۱۰ mL/L)، مدت زمان عملیات (۴۰، ۵۰، ۶۰ دقیقه)، pH (۴/۵، ۵، ۵/۵) و دما (°C ۴۵، ۵۰، ۵۵) به عنوان پارامترهای طراحی آرایه‌های متعامد L9 با استفاده از روش تاگوچی در طراحی آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی پارامترهای طراحی به کار گرفته شد. هم‌زدن مکانیکی حمام با اضافه کردن ۱۰ توپ شیشه‌ای (هریک به وزن ۱ گرم) افزایش یافت. مقادیر کاهش وزن بعد از

عملیات زیست پرداخت برحسب نسبت علامت به نوفه بیان شد که هرچه بیشتر باشد بهتر است.

$$S/N(\theta) = 10\log_{10}[(1/yi^2)/n] \quad (۱)$$

که در آن θ، متغیر مستقل؛ y، مشاهده و n، تعداد مشاهدات است.

کاهش وزن

کاهش وزن نمونه‌ها بعد از عمل با سلولاز بر اساس نسبت تفاوت وزن قبل و بعد از عمل به وزن اصلی محاسبه شد. قبل از وزن کردن، به تمامی نمونه‌ها اجازه داده شد تا در شرایط استاندارد (رطوبت ۲٪ ± ۶۵٪ و دمای ۲°C ± ۲۵) به تعادل برسند.

مورفولوژی سطح

مورفولوژی سطح الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی Joel 6390 با یک نمونه کوچک عمل‌شده با سلولاز و یک نمونه عمل‌نشده ارزیابی شد. تصاویر با بزرگنمایی ۱۰۰۰× گرفته شد تا اصلاح سطحی ایجادشده در اثر هیدرولیز بررسی شود.

درجه بلورینگی، اندازه کریستالیت و نظم جانبی

برای اندازه‌گیری درجه بلورینگی با استفاده از پراش پرتو x، نخ‌های بیرون کشیده شده از پارچه به تکه‌های کوچک تقسیم شد. نمونه پودر شده بین زوایای (θ۲) ۱۰° و ۴۵° اسکن شد تا بازتاب‌های استوایی به دست آید. شاخص بلورینگی (CrI) نمونه‌ها با استفاده از معادله زیر به دست آمد.

$$\text{Crystallinity index (CrI)} = I_{002} - I_{Am}/I_{002} \quad (۲)$$

در این معادله I_{002} و I_{Am} به ترتیب شدت‌های پراش پرتو x بازتاب‌های 002 و مناطق آمورف نمونه را نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت (τ) نمونه‌های الیاف با استفاده از معادله شرر محاسبه شد.

$$\tau = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (۳)$$

در این معادله λ، طول موج پرتو x، K، ضریب شکل و β، نیمه عرض بیشترین بازتاب استوایی است. نظم جانبی نمونه‌ها بر اساس معادله زیر محاسبه شد.

$$\text{Lateral order} = I_{101} - I_{min}/I_{101} \quad (۴)$$

در این معادله I_{101} و I_{min} به ترتیب شدت بازتاب ۱۰۱ و شدت کمینه در منطقه بین بازتاب‌های (۱۰۱) و ($10\bar{1}$) هستند.

طیف FTIR

برای مشخص کردن گروه‌های عاملی در نمونه‌های پنبه، طیف FTIR با استفاده از اسپکتروفتومتر Shimadzu FTIR 8400S به دست آمد. برای هر نمونه ۲۰ اسکن انجام شد تا اثر نوفه را کاهش دهد و طیف در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰–۴۰۰ به دست آمد.

نتایج و بحث

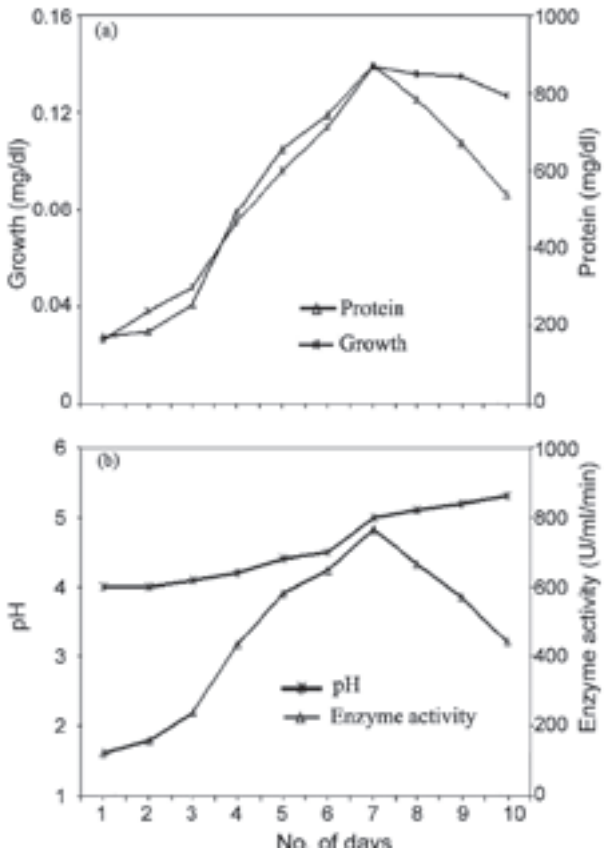
رشد قارچ و تولید آنزیم

رشد تریکودرما ریزای در حمام کشت، از منحنی معمول رشد قارچ که دارای رشد ابتدایی کم، به دنبال آن فاز رشد لگاریتمی و در نهایت فاز کاهش است پیروی می‌کند. مشابه رشد قارچ، محتوی پروتئین نیز در حمام و در دوره رشد به طور پیوسته افزایش می‌یابد (شکل۱)، تا روز هفتم بعد از تلقیح که به ٪۶۰ مقدار بیشنه خود کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل کاهش مواد مغذی موجود در محیط کشت و کاهش رشد قارچ است. روند تغییرات فعالیت سلولاز و محتوی پروتئین در دوره رشد مشابه یکدیگر است.

اندازه‌گیری میزان فعالیت آنزیم سلولاز با استفاده از روش DNSA در دماها و pH های مختلف، نشان‌دهنده منحنی زنگوله‌شکل است (شکل ۲). بیشترین فعالیت سلولاز در pH برابر ۵ و به میزان U/mL/min ۷۸۶ مشاهده شد که در pH برابر ۳ با حدود ٪۵۰ کاهش به U/mL/min ۳۶۷ و در pH برابر ۸ به U/mL/min ۳۸۲ رسید. با این حال، تغییرات دمایی ۵°C±، تغییر محسوسی در فعالیت سلولاز ایجاد نکرد و سطح فعالیت در حدود ٪۹۵ باقی ماند، درحالی که کاهش ٪۵۵ و ٪۷۵ به ترتیب در دماهای ۷۰°C و ۳۵°C مشاهده شد. فعالیت آبکافتی سلولاز روی سلولز که با روش DNSA اندازه‌گیری شد، بیشترین مقدار کاهش قند را در ۵۰°C نشان می‌دهد.

کاهش وزن

تمام عوامل طراحی استفاده شده در روش تاگوچی به نظر می‌رسد که تاثیر زیادی در مقادیر کاهش وزن پارچه‌ها در اثر هیدرولیز به وسیله سلولاز



شکل ۱، a) رشد تریکودرما ریزای b) فعالیت سلولاز در محیط کشت

جدول ۱، اثر عوامل طراحی در نسبت علامت به نوفه مقادیر کاهش وزن

نسبت علامت به نوفه، dB	دما، °C	pH	زمان، دقیقه	غلظت، mL/L	شماره آزمایش
۱۲/۶۸	۱	۱	۱	۱	۱
۱۲/۷۷	۲	۲	۲	۱	۲
۱۲/۸۶	۳	۳	۳	۱	۳
۱۲/۶۵	۳	۲	۱	۲	۴
۱۲/۱۸	۱	۳	۲	۲	۵
۱۳/۰۸	۲	۱	۳	۲	۶
۱۱/۷۱	۲	۳	۱	۳	۷
۱۶/۳۹	۳	۱	۲	۳	۸
۱۵/۶۸	۱	۲	۳	۳	۹

دارند. بیشترین مقدار کاهش وزن در مجموعه آزمایش‌های انجام شده ٪۷/۱ و کمترین مقدار آن ٪۳/۳ بود. بیشترین نسبت علامت به نوفه (جدول ۱) برای نمونه‌های عمل‌شده با بیشترین سطح غلظت (۱۰ mL/L یا ۷۸۶۰ واحد سلولاز) و دما (۵۵°C) مشاهده شد.

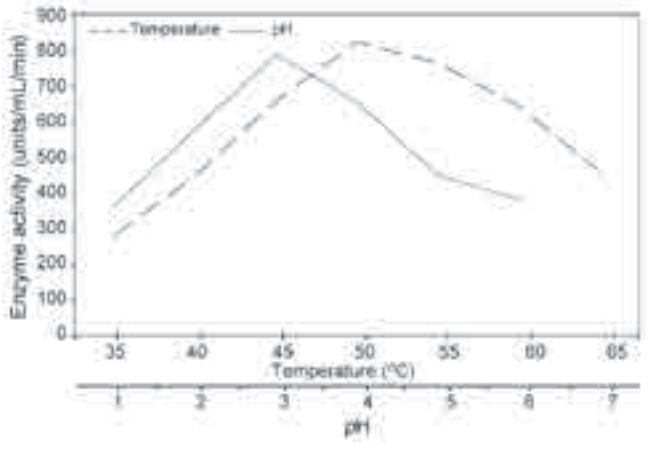
مورفولوژی سطح نمونه‌های زیست پرداخت شده

مشاهده تصاویر SEM، سطح بدون پرز پارچه عمل شده را در مقایسه با نمونه عمل نشده نشان می‌دهد (شکل ۳). شکاف‌های برجسته در سطح الیاف و دو نیم شدن سطح در وسط و امتداد محور لیف در نمونه زیست پرداخت شده مشاهده می‌شود. مرزهای سطحی در نمونه عمل‌شده در مقایسه با نمونه عمل‌نشده مشخص‌تر شده است.

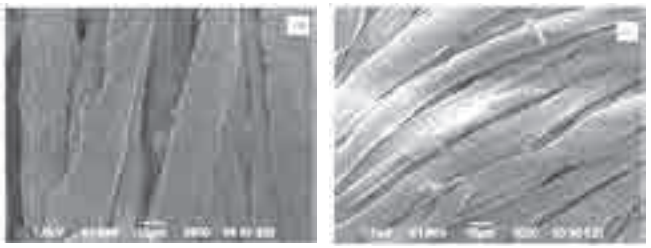
بلورینگی، ابعاد کریستالیت و نظم بلوری

درجه بالایی از نظم طولی و جانبی در سلولز پنبه باعث می‌شود که الیاف کمتر مستعد هیدرولیز باشند. هیدرولیز سلولز در حمام و به وسیله سلولاز، اثری روی شدت‌های مهم پراش پرتو x مانند (۱۰۱)، ($10\bar{1}$)، (۰۰۲)، (۰۲۱) و (۰۴۰) ندارد.

درجه بلورینگی پنبه خام (٪۸۴) بعد از زیست پرداخت پارچه‌های پنبه‌ای (٪۸۴/۶) با وجود مقادیر قابل توجه کاهش وزن، تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد. هر چند، درجه بلورینگی بالاتر نیز برای مدت زمان‌های کوتاه



شکل ۲، فعالیت سلولاز در دماها و pH های مختلف



شکل ۳، تصاویر SEM، a) نمونه عمل نشده b) نمونه زیست پرداخت شده

هیدرولیز گزارش شده است.

ابعاد کریستالیت نمونه‌های پنبه زیست پرداخت شده (۴۴/۶ Å) در مقایسه با نمونه عمل‌نشده (۴۴/۳ Å)، که عمود بر صفحه (۰۰۲) اندازه‌گیری شده هیچ تغییری را نشان نمی‌دهد. نظم جانبی مناطق بلوری بین شدت‌های پراش (۱۰۱) و ($10\bar{1}$) برای نمونه عمل‌شده (۰/۶۶۷) کاهش مشخصی را در مقایسه با نمونه‌های پنبه خام (۰/۶۹۲) نشان می‌دهد. دلیل آن مشخصاً هیدرولیز انتخابی در این صفحات بلوری است که منجر به ایجاد تغییراتی در بلور کامل، در نتیجه جدا شدن فیبریل‌ها می‌شود.

آنالیز FTIR

اینکه هیچ مقاله منتشر شده‌ای در مورد ارزیابی FTIR نمونه‌های زیست پرداخت شده وجود ندارد، تعجب برانگیز است. نتایج FTIR نمونه‌های زیست پرداخت شده کاملاً با الیاف پنبه خام تفاوت دارد. جذب نمونه در تمام طیف کمتر بود و عبور بیشتری نیز در محدوده $3000–4000\ cm^{-1}$ مشاهده شد. پیک‌های موجود در محدوده $800–900\ cm^{-1}$ کوچک‌تر شده‌اند که دلیل آن کاهش کشش پیوندهای $C_1–O–C_4$ و C-O، در نتیجه هیدرولیز مولکول‌های سلولز است.

پیک‌های در محدوده $3500–3600\ cm^{-1}$ (کشش پیوند هیدروژنی O-H) نیز به دلیل هیدرولیز مولکول‌های سلولز کاهش کمی داشته است. خمش در صفحه O-H مربوط به گروه‌های هیدروکسیل اصلی ($1045\ cm^{-1}$) بین زنجیرهای سلولزی، در نمونه عمل‌شده بیشتر نمایان شده است. پیک‌های در محدوده $1100–1200\ cm^{-1}$ نیز نمایان‌تر شده‌اند که دلیل آن خمش در صفحه CH_2 و نوسان‌های C-H زنجیرهای سلولز است.

نتیجه‌گیری

سلولاز تولید شده از تریکودرما ریزای فعالیت بهینه خود را در pH اسیدی و دمای ۵۰°C نشان داد. کاهش وزن نمونه‌های زیست پرداخت شده اختلاف زیادی را با یکدیگر بسته به شرایط پروسه نشان داد. به طور مثال غلظت سلولاز و دما از اهمیت بیشتری برخوردار بودند.

درجه بلورینگی و ابعاد کریستالیت اندازه‌گیری شده عمود بر صفحه (۰۰۲)، تغییر محسوسی را نشان نداد. با این وجود، جدا شدن الیاف و کاهش در نظم جانبی به دلیل هیدرولیز و همچنین از بین رفتن ناهمواری‌های سطحی موجود در الیاف مشاهده شد. نتایج FTIR افزایش خمش پیوند OH-، خمش در صفحه پیوند CH_2، نوسان پیوند C-H زنجیرهای سلولزی و کاهش در کشش پیوندهای C_1-O-C_4 و C-O را نشان داد.

منابع در دفتر مجله موجود است.