

Cellulázok a textiliparban

Facsók Réka, Fraknóy Krisztina, Jakab Roberta, Kenyeres Dzszenifer

A textiliparról általánosságban

A textilipar nagyon fontos szerepet tölt be az emberek életében. Az élet szinte minden lépéséhez nélkülözhetetlenek ezek a termékek.

A textilgyártás lépései a következők: (1. ábra)

1. Rostgyártás

A rostok nagyon sok helyről származhatnak, de 4 fő csoportot különböztetünk meg. Ezek a következők:

- Növényi eredetű rostok: bármilyen cellulózt tartalmazó növény, például a pamut, a bambusz, a vászon és a kender.
- Állati eredetű rostok: fehérje tartalmú rostok, például gyapjú és selyem. Miután a gyapjút lenyírják kémiai anyagokkal kezelik a paraziták elkerülésének érdekében.
- Ember alkotta rostok: ilyenek például a műselyem és a lyocell. Ezeket fapépből készítik számos vegyianyag felhasználásával.
- Szintetikus rostok: ezek hosszúláncú polimereit monomerekből hozzák létre. Rengetek nyersalapanyagként szolgáló monomer létezik, de a leggyakoribbak a poliészter és a poliamid.

2. Fonalgyártás

A rostok elkészülte után ezekből mechanikai erővel fonalakat alkotnak. Ez a lépés nem tartalmaz vegyianyagokat.

3. Szövetgyártás

A textilgyártás fő lépése a szövetek gyártása. Ennek számos módja lehetséges, a leggyakoribbak a kötés és a fonás. Annak érdekében, hogy a fonalakat megerősítsék írező anyagokat adagolnak hozzájuk.

4. Előkezelés

A leggyakoribb eljárások:

- mosás, a szövetek általános tisztítása
- írtelenítés: az írező anyagok eltávolítására
→ amilázok használata a keményítő alapú segédanyagok eltávolítására

- átmosás: a pektin, zsír, protein eredetű szennyezők eltávolítására a természetes rostokból
 - lipázok használata, amelyek a hidrofób részeket bekebelezik
 - pektinázok, amelyek pektinek elbontására képesek
- Az irtelenítés és átmosás lépéseket amiláz enzim és pektát liáz kombinációjával egy lépésben is el lehet végezni. Ugyanis az amiláz az ízező anyagok bontását, a pektát liáz, pedig a hidrofób vegyületek eltávolítását végzi.
- fehérítés: a rostok kifehérítésére, ezáltal a festés előkészítésére
 - lakkáz enzim használata: multiréz oxidáz enzim, amely képes fenolok és aromás aminok oxidálására. A fehérítést például a flavonoidok oxidálásával végzi.
 - glükóz-oxidáz használata: képes katalizálni a glükóz glükonolakton átalakítást, ami során melléktermékként H_2O_2 képződik, ami képes a rostok fehérítésére. A glükózt az irtelenítés során lezajló keményítőbontásból is fel tudják használni, így még gazdaságosabbá válik a folyamat.
 - pamut zsugorodásának csökkentése enzimekkel: A proteázok alkalmazása a gyapjú zsugorodási ellenállásával egyidejűleg javítja a tisztítást és ezen okból kifolyólag a festhetőséget is.
 - további enzimes kezeléssel végrehajtható folyamatok szerepelnek még az előadás későbbi részében

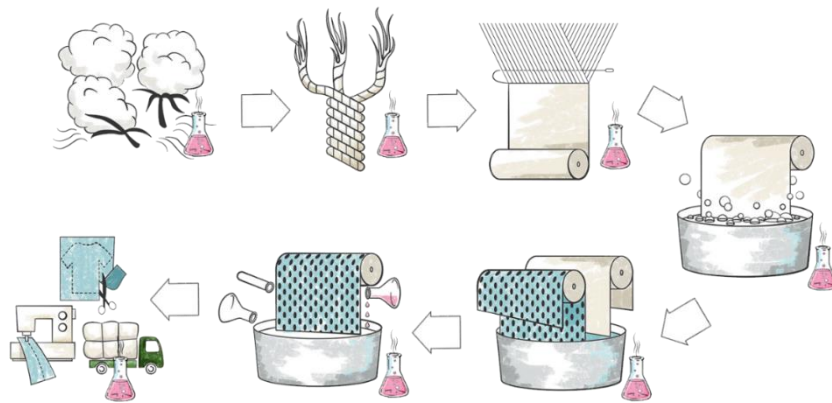
5. Festés és nyomtatás

A festés bármelyik szakaszban alkalmazható, rostokra, fonalakra, szövetekre egyaránt. A nyomtatást szöveteken vagy elkészült ruhadarabokon végzik.

6. Utókezelés

Az utókezelések érdeke, hogy speciális tulajdonságokkal ruházzák fel az elkészült terméket. Ilyen lehetnek például: a vízlepergető, a kevésbé gyűrődő, valamint az elektrosztatikus töltődést csökkentő tulajdonságok.

7.Gyártás, szállítás, értékesítés



1. ábra Textilgyártás folyamata

Cellulázok a textiliparban

A cellulázokat széles körben használják a cellulóz tartalmú anyagok előállítására és végkikészítésére a textiliparban. Ezek az enzimek a textil előállítás alapvető feldolgozási lépéseinek fejlesztéséhez szolgálnak eszközül, így új típusú anyagokat lehet előállítani. Ezen enzimek alkalmazása az 1980-as években kezdődött a farmeranyagok kikészítésével. Ezzel a biostoningnak nevezett eljárással egy divatos, kőmosott megjelenést tudtak adni az anyagnak. A detergens iparban a cellulázokat tisztításra és az anyag karbantartására használják, többek között a bolyhok eltávolítására és így a színek élénkebbé tételére. A cellulázok – és általában az enzimek – használata a textiliparban számos előnnyel jár: használatuk egyszerű, és az enzimes kezelés bevezetésével nem szükséges új berendezéseket vásárolni. Emellett enyhe reakciókörülményeket kíván (pl. hőmérséklet és pH), az enzimek teljes mértékben biodegradálhatóak és nem halmozódnak fel a természetben. Ezen túl egy gazdaságos megoldást nyújtanak, mivel kémiai vegyületeket és energiát takarítanak meg, illetve az előállítási időt is csökkentik.

Az új enzimek fejlesztésében, az enzimmérnökségben és a termelés hatékonyságának növelésében a géntechnológia széles körben használt. A hagyományos celluláz elegyek mellett testreszabott keverékek is kaphatóak kereskedelmi forgalomban (például dúsított celluláz keverékek és egykomponensű cellulázok). Így különböző celluláz kombinációk kiválasztásával számos különböző hatás érhető el a cellulóz tartalmú anyagok esetén. Ezen felül a cellulázok teljesítménye a termék segédanyagokkal történő előállításával (pl. felületaktív anyagok hozzáadása) növelhető.

A cellulázok a világ ipari enzimpiacának nagyjából 14%-ért felelősek, ez körülbelül 190 millió amerikai dollárt jelent. Emellett a textilipar által használt enzimek csaknem fele celluláz. A textil és detergens ágazatok mellett a cellulázokat az élelmiszer, takarmány, illetve a papíripar is használja. Számos baktérium és gomba termel különböző jellegű cellulolitikus enzimeket. A cellulázok hidrolitikus enzimek, a cellulózt kisebb oligoszacharidokra, végül pedig glükózra hasítják. A celluláz aktivitását egy többkomponensű, háromféle cellulázt tartalmazó enzimrendszer adja:

Endoglükanázok (Endo-1,4- β -D-glükanáz; EC 3.2.1.4)

Az endoglükanázok a cellulóz amorf régióiban hasítják a kötéseket, ezzel csökkentve a szubsztrát polimerizációs fokát (DP).

Cellobiohidrolázok (Exo-1,4- β -D-glükanáz; EC 3.2.1.91)

Processzív enzimek, a cellulózlánc végéről indulnak. A szubsztrát kristályos részét támadják meg, elsősorban cellobiózt állítanak elő. A szubsztrát polimerizációs fokát (DP) nagyon lassan csökkentik.

Cellobiáz (1,4- β -D-glükózidáz; EC 3.2.1.21)

A cellobiázok egymással és az endoglükanázokkal szinergikusan működnek együtt. A cellulóz hidrolízis végső lépésében a cellobiáz 3-6 polimerizációs fokú oligoszacharidokból és főként cellobiózból glükózt készít.

A cellulázok szabályozott hidrolízisét a textil feldolgozás során használják, a felületi tulajdonságok és a cellulóz alapú anyagok szerkezetének javítására. A nagymértékben végbemenő hidrolízis nem kívánatos, mivel túl nagy veszteséget okozhat a szövet erőssége és súlya esetén. A modern technológiáknak köszönhetően az enzimek karakterisztikája fejleszthető, például termotabil cellulázokat hozhatunk létre.

Biopolishing

Biopolishing alatt a cellulóztartalmú textilanyagok kezelése során alkalmazott enzimes eljárást értjük, melynek célja a bolyhosodás megszüntetése. A fonal felületének gyártás során történő speciális kezelése javítja a szövet minőségét, megjelenését anélkül, hogy az elveszteni nedvesedési képességét.

A befejező, végkikészítő lépések alkalmazása nélkül a legtöbb pamutszövet és a pamutszövet keverék tapintása meglehetősen kemény és merev. A szövet felülete egyenetlen mivel kis

bolyhos mikrofibrillák nyúlnak ki róla. Valamint viszonylag rövid idejű viselés után a szövet felületén bolyhok jelennek meg, ezáltal kopottnak, viseltnek tűnik.

Cellulóztartartalmú textilanyagok, a pamut, len, kender, lyocell, műselyem, viszkóz.

Jobb minőségű szövetek elérésének módjai:

- finom, vékony fonalak használata – azonban így megnőnek a költségek, mivel a szövészek teljesítménye a fonal átmérőjével csökkenésével egyidejűleg csökken
- kész szövet impregnálása lágyítószerrel – olcsóbb megoldás, nem távolítja el a bolyhokat, mikrofibrillákat, csökkenti a szövet nedvszívási képességét
- kezelés celluláz enzimekkel a gyártás során

Ahhoz, hogy a bolyhosodás megszüntetése hatékony legyen enzimatis és mechanikus hatás kombinációjára van szükség. A kezelést általában a nedves feldolgozási szakaszokban hajtják végre, amelyek magukban foglalják a zsírtalanítást, mosást, fehérítést, festést és kikészítést.

A folyamat sikerét befolyásoló legfontosabb paraméterek az enzimek készítményben jelen lévő cellulázok típusa, a feldolgozandó rost típusa és az alkalmazott berendezések. Az enzimek működése nagymértékben függ a folyamat körülményeitől, a pH-tól és hőmérséklettől.

Pamut cellulózfonalak

A pamut cellulózok biológiai finomításakor ellenőrzött felületi hidrolízist hajtanak végre. A szövet felületéről kinyúló szálak végét (mikroszálakat) a celluláz enzim gyengíti, majd mechanikai hatással elválasztják az anyagtól.

A fonal, szövet vagy ruhadarab cellulázos kezelésének előnyei:

- tisztított felületi struktúra jön létre
- csökken a bolyhosodás
- fonal egyenletesség alakul ki
- javul a textil lágysága
- élénkebb színű lesz a textil
- javul a méret stabilitás

A pamut enzimes kezelésének sikerességét számos paraméter befolyásolja: pH, hőmérséklet, folyadékarány, enzimekoncentráció, idő, mechanikus keverés és géptípus, szövet- és rost típus, termékminőség, a celluláz-összetétel és, hogy milyen hatást szeretnénk elérni. A jobb

teljesítmény általában akkor érhető el, ha nemionos felületaktív anyagok és diszpergáló szerek vannak jelen a folyamat során; a kemény víz, a nagy ionerősségű pufferek és az ionos felületaktív anyagok negatívan befolyásolják a celluláz teljesítményét.

A cellulázokat a kezelés után inaktiválni kell hőmérséklet és / vagy pH emelésével, a textília mosószerekkel történő mosásával vagy a textília fehérítésével a nemkívánatos szilárdsági és súlyveszteségek elkerülése érdekében.

A bolyhosodás megszüntetésére szolgáló kereskedelmi cellulázok elsősorban a *Trichoderma reesei* (maximális aktivitás pH 5-nél) és a *Humicola insolens* (maximális aktivitás pH 7-nél) gombákból származnak. Ezek a gombák termelnek két cellobiohidrolázt (CBHI és CBHII) számos endoglükánázt (EGI, EGII és kisebb mennyiségben EGs) és legalább egy cellobiázt. Számos tanulmány készült annak meghatározására, hogy melyik a legjobb cellulázkomponens vagy celluláz - keverék, amely ebben az eljárásban hatékonyan teljesít, de minimális mértékben befolyásolja a szövet súlyát és szilárdsági tulajdonságait. De az alkalmazott eljárás sikeressége nagymértékben függ a mechanikus hatásoktól is.

Mesterséges cellulózzálak kikészítése

A biológiai finomítás felhasználható az ember által készített cellulózzrostok, például a viszkóz és a lyocell feldolgozására.

A lyocell egy viszonylag új rost, nagy szilárdságú mind nedves, mind száraz állapotban, és kopás, dörzsölés hatására, nedves állapotban hajlamos fibrillálódni. A fibrillációt úgy definiálhatjuk mint a szálak, rostok hosszirányú hasadását mikroszálakra, rostokra. A kis szálacskák (fibrils) a felületen megtapadnak és „barátságatlan” megjelenést kölcsönöznek a kész textíliának. A leszakadt kis szálacskák gömbökké állnak össze és az anyag megjelenését teljesen elfogadhatatlanná teszik. A fibrillációt más tényezők is befolyásolják, mint pl. pH, magas hőmérséklet, a berendezések megfelelő olajozottságának hiánya, a gépek nagyfokú igénybevétele, stb.

A cellulázok alapvető szerepet játszanak e fibrillák eltávolításában, eltávolítják a textília felületéről a leszakadt szálacskákat és így megtisztítják az anyag felületét. Ha a rostokat nem távolítják el, a kész ruhadarab felülete erősen összehúzódhat és megváltozhat a színe.

Az enzimes kezelés esztétikus megjelenésű és tartós termékek előállítását teszi lehetővé. A lyocell kezeléséhez a savas celluláz enzim a legmegfelelőbb.

Mivel a lyocell erős rost, sokkal jobban megtartja szilárdságát a cellulázos kezelésekben, mint más szálak. A mechanikai hatás jellege és intenzitása szintén jelentős hatással van a lyocell rostok eltávolítására.

Denim finishing

A farmer egy festett láncfonalakkal és nyers fehér vetülékfonállal szőtt pamutszövet. A fonal színeztető kén-, pigment- vagy reaktív festékekkel. A hagyományos kék farmerek indigókékkel festettek. A kopott megjelenést a kövel való mosás adja, melyet tradicionálisan habkövel végeznek. Azonban a vízfogyasztást, az energiát, az időt és a káros anyagokat csökkentő fenntartható folyamatok egyre fontosabbá válnak a világméretű farmer közösség, valamint a világ minden részének mosodái számára. Ebben a biotechnológiai technikák döntő módon segíthetnek. Nagy számban való gyártás esetén a habkő szerepét a cellulázok váltják fel. Ezt az eljárást biostoningnak nevezik, ami ma a farmeriparban a legelterjedtebb eljárás. Ez a kezelés a legkörnyezetbarátabb módszer, amely a szövet tulajdonságainak javítására szolgál. Évente megközelítőleg 1.8 milliárd farmert gyártanak, melynek kb. 80%-a ezzel az eljárással készül. A farmermosás hatékonyságát magas fokú kopásnak nevezik, mivel a celluláz képes eltávolítani az indigót az anyagból. A farmer anyagban az indigó festék a fonal felületéhez kapcsolódik. A biostoning eljárás során a keményítő bevonat eltávolításához az anyagot cellulázokkal kezelik mosógépben. A cellulázok részlegesen hidrolizálják a rost felületét, ahol a festék kötődik. Mivel a festék eltávolításához mechanikus hatás kifejtése szükséges, ezért az anyagot az enzimekkel sugárhajtású vagy forgó dobmosóval mossák.

Cellulázok alkalmazásának a kövek helyett, számos előnye van:

- Megakadályozza a mosógép és a ruházat károsodását, ezáltal jobb minőségű, kevésbé sérült farmert eredményez, illetve a gépek élettartalmát is megnöveli
- Megbízható folyamat
- Kiküszöböli a használt kövek megsemmisítésének szükségességét, ezáltal a környezetet kímélve
- Kevesebb köves kezelés, ennek következtében jobb munkakörülmények
- Ruhadarab terhelhetősége nő 50%-kal, mivel nem szükséges hozzáadni a mosógéphez köveket

A farmer kikészítéshez szükséges enzimek többféle forrásból származhatnak:

- legtöbb gomba eredetű,

- bakteriális
- aktinomyceses cellulázok is előfordulnak

Ezek származási helye befolyásolja a mosás hatékonyságát.

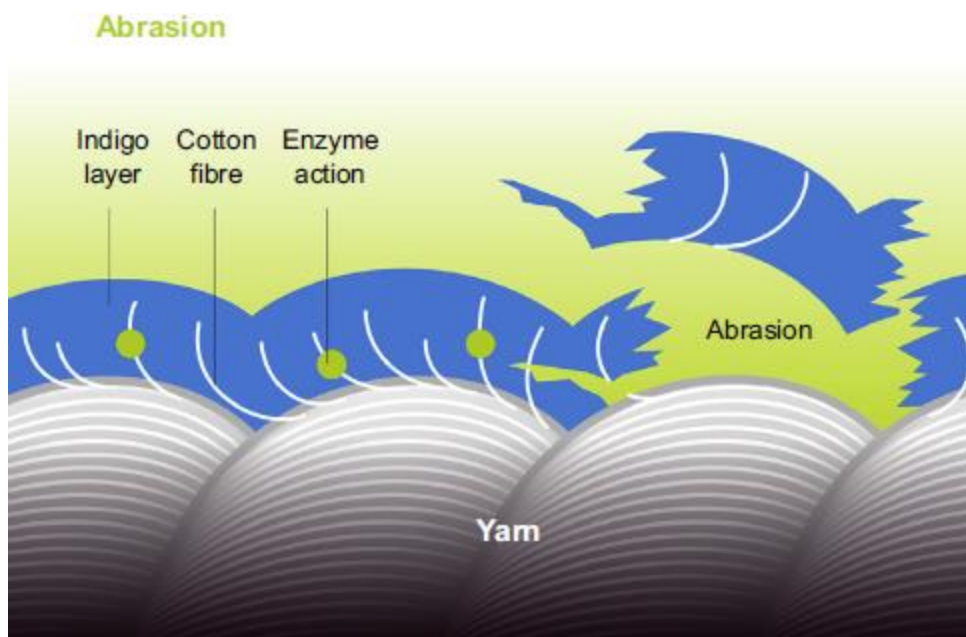
Ipari szempontból a gombás cellulázok a legfontosabbak. A kívánt hatás elérése érdekében a megfelelő enzimátikus terméket kell választani. Például egy tipikus kereskedelmi forgalomban lévő *Trichoderma* celluláz-termék hat különböző endo-cellulázt, három cellobiohidrolázt és egy cellobiázt tartalmaz. Ez a választás a rost típusától és sok más paramétertől, például a szövet szilárdságától és súlyától, a rendelkezésre álló géptől, szövettől stb. Függ.

A koptató jelenséget a farmer cikkekben a következő fő tényezők okozzák:

- Gyapotszálak enzimátikus módosítása.
- Mechanikus kopás: ruhadarabok, gépek és csiszolóanyagok, mint például horzsakő, perlit, poros üveg stb.

Az enzimátikus módosítás akkor történik, amikor:

- A celluláz molekulák erősen kötődnek a kitett cellulózhoz.
- A cellulázok hidrolizálják a cellulóz felületét, ahol az indigófesték található.
- Ha a felület túl gyenge, a koptató erők elvágják vagy letépi a rostokat indigóval.
- Ahol a szál felülete megsérült, gyorsan új támadás következik be, fehér részeket hozva létre.



A cellulázokat, amelyeket farmermosásra alkalmaznak pH optimumuk alapján csoportosítják:

- semleges: 6-8
- savas: 4,5-6 (Trichoderma reesei gombából)

Trichoderma reesei előnyei:

- Olcsó
- Savas cellulázok agresszívan hatnak a farmerra → rövid mosási idő elegendő a kopáshoz (a semlegesekhez képest)

Számos készítmény ismert a megfelelő farmerkopás elérése érdekében, azonban ezekből a leghatékonyabb enzimek az Endoglukanáz II bizonyult. Ennek az enzimek a mennyiségének a celluláz keverékben növelésével, a kezelési idő lerövidülhet, ami idő és költséghatékonyság szempontjából előnyös lehet. Költséghatékonyság mellett fontos a farmer anyag erősségének megőrzése. A cellulázok hidrolizálják a cellulózt, ezért ezek az eljárások a farmer erősségének vesztésével járnak. Jelenleg többféle keverék van a piacon, mind más-más kopási és erősségvesztési következményekkel jár.

Semleges előnyei:

- szélesebb a pH optimumuk ezért, nem szükséges a kezelési folyadék pH-jának ellenőrzése

A cellulázos mosás során az indigó festék hajlamos újból lerakódni a szövet felületén, ami újra színeződést eredményez. Ezt utófestésnek nevezik. Ez egy nem kívánatos jelenség, mivel csökkenti a kék és a fehér közti kontrasztot, főként zsebknél jelent veszélyt. Ez jelen tanulmányok szerint a pH -tól, és a használt enzim tulajdonságától függ. Általában a semleges pH optimumú enzimek ritkábban okoznak utófestést.

Az indigó és a celluláz közti affinitás, illetve a fehér szálakhoz az enzim adszorpciója utófestést eredményez.

Utófestés gátlása:

- Indigóra, vagy a farmerre kevésbé specifikus cellulázok alkalmazása
- Celluláz készítmények összetételének testre szabása
- Olyan cellulázok használata: amelyek nem tartalmazzák CBD (cellulóz kötő domén)
- Proteáz hozzáadása öblítés során vagy a celluláz mosási lépésben

- Újra oldás gátló vegyszerek használata, vagy enyhe fehérítőszer hozzáadása, enzimmosási vagy öblítési műveleteknél
- Lipáz jelenléte a celluláz kezelés során

Irodalomjegyzék

1. Polaina, J. & MacCabe, A. P. *Industrial enzymes : structure, function and applications*. (Springer, 2007). Chapter 4: Arja Miettinen-Oinonen. Cellulases in the Textile Industry
2. Get familiar with your textile production processes | Textile Guide. Available at: <http://textileguide.chemsec.org/find/get-familiar-with-your-textile-production-processes/#fibre>. (Accessed: 11th November 2019)
3. Madhu, A. & Chakraborty, J. N. Developments in application of enzymes for textile processing. *J. Clean. Prod.* **145**, 114–133 (2017).
4. Divatlexikon | divatmarketing.com. Available at: <https://divatmarketing.com/divatlexikon/>. (Accessed: 11th November 2019)
5. A process for defuzzing and depilling cellulosic fabrics. (1993).
6. Kuhad, R. C., Gupta, R. & Singh, A. Microbial Cellulases and Their Industrial Applications. *Enzyme Res.* **2011**, 1–10 (2011).
7. Colomera, A. & Kuilderd, H. Biotechnological washing of denim jeans. in *Denim* 357–403 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-0-85709-843-6.00012-3
8. Samanta, S., Basu, A., Halder, U. C. & Sen, S. K. Characterization of *Trichoderma reesei* endoglucanase ii expressed heterologously in *Pichia pastoris* for better biofinishing and biostoning. *J. Microbiol.* **50**, 518–525 (2012).