

Enzimes textiltechnológiai folyamatok hatékonyságának növelése kisfrekvenciás ultrahang alkalmazásával

Szabó Orsolya Erzsébet, Csiszár Emília

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
1521 Budapest, Műegyetem rkp. 3.
e-mail: csiszar@mail.bme.hu

Bevezetés

A vegyszeres textil-feldolgozási folyamatok felváltásának egyik potenciális lehetősége a heterogén fázisú enzimkatalizált reakciók alkalmazása. Az enzimes kezeléseket enyhébb reakciókörülmények között lehet megvalósítani, mint a hagyományos eljárásokat, és ebből adódóan kisebb az energiaigényük. Ezen túlmenően az enzimeket alkalmazó műveletek során biológiailag lebontható melléktermékek – szennyvíz – keletkeznek, így kevésbé terhelik a környezetet. Az enzimkatalizált folyamatok egyik fő hátránya azonban, hogy időigényesek, ami egyrészt az enzim makromolekulák kis diffúziós sebességével, másrészt a folyadék-szilárd fázishatáron kialakuló folyadék filmréteg ellenállásával magyarázható.

Az enzimek fehérje makromolekulák, amelyek diffúzió sebessége nagyon kicsi. Mechanikai keverés alkalmazása enzimes kezeléskor segít abban, hogy a nagyméretű enzim molekula könnyebben eljusson a szálfelületre, illetve onnan a szál belső rétegeibe. Ugyanakkor nyilvánvalóak a mechanikai keverés alkalmazhatóságának és hatékonyságának korlátai. A közvetlenül a szilárd-folyadék határfelületen lévő folyadék határréteg okozta gát legyőzésére lényegesen hatékonyabb módszer a kisfrekvenciás ultrahang alkalmazása.

A közelmúltban publikált kutatási eredmények rámutattak arra, hogy az enzimes textiltechnológiai folyamatok sebessége kisfrekvenciás, nagy energiájú ultrahanggal jelentősen növelhető. A szakirodalomban szemléletesen ismertették az ultrahang hatásmechanizmusát, valamint kvantitatív eredményekkel támasztották alá az ultrahang intenzifikáló hatását. Ebben a cikkben ezt a két téma területet foglaljuk össze.

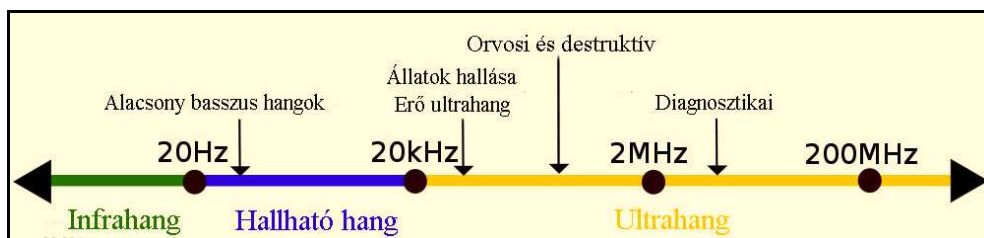
Az ultrahang jellemzői

Az ultrahanggal kapcsolatos kutatások kezdetét 1880-tól számíthatjuk, amikor a Curie testvérek felfedezték a piezoelektromos jelenséget, majd Galton 1893-ban kifejlesztette az ultrahang keltésére alkalmas sípot. Ennek segítségével meghatározta az emberi hallás felső küszöbét, ami kb. 16 kHz-nek (azaz 16 000 ciklus/s-nak) bizonyult. Az ultrahangot 1917-ben alkalmazták először a gyakorlatban, amikor kidolgozták a visszhangtechnikát, amely mind a mai napig alapja az ösz-

szes, az ultrahang visszaverődésének alkalmazásán alapuló távolságmérési eljárásnak. Az ultrahangos berendezésekben a transzducer elektromos energiát alakít hanggá. A legmodernebb készülékek a piezoelektromos hatás elvén alapulnak. 1945-től a kavitáció (buborék-képződés) alaposabb megértése és az elektronikában bekövetkezett fejlődés eredményeként egyre inkább bővült az ultrahang gyakorlati alkalmazása. Az 1980-as évek közepétől az ultrahang energiáján és aktiváló hatásán alapuló kémiát – a szonokémiát – önálló tudományágnak tekintjük [1–4].

A hang egy adott rugalmas közegben található tömegrészek mechanikai rezgéseit jelenti, ahol a közeg részecskéi valamilyen külső erő hatására periodikus rezgést végeznek. Az ultrahang alatt – az emberi fül számára nem hallható, a hallható hangok felső határán túl lévő – 17 kHz frekvencia feletti longitudinális hullámokat értjük. A 100 MHz-ig terjedő frekvenciatartományon belül megkülönböztetjük a nagy frekvenciás, azaz diagnosztikai ultrahang tartományt (5–10 MHz) és a kis frekvenciás, azaz a hagyományos energia ultrahang tartományt (20–100 kHz). A kettő közötti kb. 2 MHz frekvenciáig terjedő ultrahangot orvosi területen, valamint szonokémiai reakciókban alkalmazzák (1. ábra) [5].

A hang létrejöttének alapfeltétele, hogy a hullámok



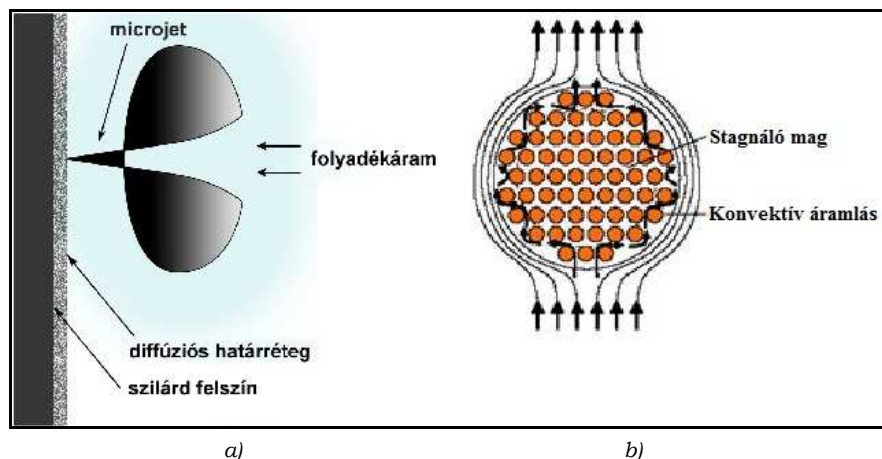
1. ábra. A hang legfontosabb tartományai

terjedése rugalmas közvetítő közegben, pl. levegőben vagy vízben valósuljon meg. A közvetítő közegben a meglökött tömegrészek a terjedés irányának megfelelően átadják ezt a hatást, amely létrehozza a hang hullámszerű továbbterjedését. A terjedés során a közegben megfigyelhetők lokális sűrűsödések, amikor is a tömegrészek térben közelebb kerülnek egymáshoz, mint a természetes egyensúlyi helyzetük. Minden sűrűsödést lokális ritkulás követ a molekulák nagymértékű eltávolodása miatt. Ha a ritkulási fázisok elég erősek, vákuumot képeznek, amely elég ahhoz, hogy leküzdje a folyadékot összetartó intermolekuláris erőket. A molekulák elválnak egymástól és mikroméretű buborékok jönnek létre a közegben. A jelenséget akusztikus kavitációnak nevezzük. Buborékok keletkezése majd összeroppanása főként a kisfrekvenciás (energia) ultra-

hang alkalmazásakor figyelhető meg. Nincs kavitáció a nagy frekvenciás (diagnosztikai) ultrahang alkalmazásakor [3, 4].

A kisfrekvenciás ultrahang által előidézett akusztikai kavitáció – pontosabban a ritkulási fázist követő sűrűsödési szakasz során a buborékok összeroppanása – hatalmas energia-felszabadulással jár. Becslések szerint az összeroppanó buborékoknál 5000 K hőmérséklet és 1000 at nyomás keletkezik egy 25 °C hőmérsékletű ultrahanggal kezelt vízben. Az akusztikus kavitáció két típusát, a stabil és tranziens kavitációt különböztetjük meg. A stabil kavitáció során a keletkező buborékok viszonylag kis amplitúdójú oszcillációt végeznek több hangcikluson keresztül. A tranziens kavitáció során a buborékok robbanásszerű növekedését extrém gyors összeroppanás követi. Az akusztikus kavitáció a folyadék sűrűségétől, viszkozitásától, hőmérsékletétől, molekulatömegétől, az összenyomhatóságától, a gáztartalmától, idegen mikroszkopikus zárványok jelenlététől, továbbá az ultrahang frekvenciájától és erősségétől, a statikus nyomástól és más tényezőktől is függ [3, 4].

A hanghullám a terjedési irányával megegyező irányú áramlást indukál a folyadékban. Ha a hanghullám szilárd felszínhez érkezik, a szilárd-folyadék határfelületen fellépő sűrűlőds miatt mikroáramlások keletkeznek, amelyet "mikrojet-hatásnak" nevezünk. A mikroáramlások oka, hogy a tranziens kavitációs buborékok összeroppanása a merev szilárd felszín - pl. a textília - közelében történik. A mikrojet hatás tehát a folyadék-szilárd fázishatáron játszódik le és lényege, hogy a buborékok szétropanása és azt követően a buboréktér folyadékkal való feltöltődése a szilárd anyaggal ellentétes folyadék oldalon kezdődik (azaz nem szimmetrikus), aminek következtében nagy sebességű (kb. 100-150 m/s) folyadéksugár éri a felületet (2a. ábra) [4]. A folyadéksugár képes a határfelületi folyadékréteg megbontására és ezáltal az oldott hatóanyagokat tartalmazó folyadéknak a szilárd anyag (pl. fonal) felületére és belsejébe juttatására. Az ultrahang tehát jelentősen növelheti a tömegtranszportot, ami pl. textíliák esetén azt jelenti, hogy a hatóanyagot tartalmazó kezelő oldat a fonalak felületén lévő és nehezen átjárható diffúziós határreteg (2b. ábra) – a mikrojet hatás eredményeképpen – átjut, és a fonal belsejében lévő elemi szálakat is eléri, jelentősen fokozva ezáltal a technológiai folyamat (reakció) eredményességét [6, 7].



2. ábra. Kisfrekvenciás energia ultrahang hatására létrejövő "mikrojet" áramlás (a) és áramlási profil egy folyadékban lévő fonal környezetében (b) ([7] alapján)

Az ultrahang textilipari alkalmazásai

A nedves textiltechnológiai műveletek és az azokat követő mosó és öblítő lépések idő-, vegyszer- és energiaigényesek. A hosszú idő az anyagszállítás lassúságából adódik, amit a fonalon kívüli és a fonalon belüli diffúzió és konvekció határoz meg. Anyagszállítás alatt egy ilyen rendszerben azt értjük, hogy a hatóanyagnak a kezelőfürdőből a szálak felületére, illetve belsejébe kell jutnia, majd a reakció lejátszódása után az esetleges bomlástermékeknek el kell távozniuk a szálak belsejéből illetve felületéről.

A vizes rendszerben a fonalak felületén kialakuló – nehezen átjárható – határreteg (2.b ábra), valamint a fonalak belsejében – a szálak között – érvényes lassú áramlási viszonyok nehezítik az anyagszállítást és nagymértékben hozzájárulnak a folyamatok időigényességéhez. Hagyományos módszerekkel – mint például a hőmérséklet emelése, a folyadék átáramoltatásának fokozása – a folyamatok gyorsítása sok esetben nem kívánt mellékhatásokkal járhat, továbbá a fonalak komplex geometriájából adódóan nem is lehet a hatékonyságot a kívánt mértékben megnövelni [8–10].

A kavitáció heterogén rendszerekben több százszor nagyobb, mint homogén folyadék fázisban. Kisfrekvenciás ultrahang alkalmazásával tehát a heterogén fázisú textilkémiai folyamatok eredményessége jelentősen javítható. Az elmúlt években számos kísérletben foglalkoztak az ultrahang tömegtranszport-gyorsító hatásával és elsősorban a mosás, a színezés és a vegytisztítás esetén bizonyították az ultrahang pozitív hatását. Az enzim textilkémiai folyamatokban az energia ultrahang a nagyméretű enzim molekuláknak a szál felületre érkezését illetve a fonal belsejébe jutását, továbbá a bomlástermékeknek a szál felületről történő eltávolítását segítheti elő, így hozzájárulhat az enzimek katalizált reakciók sebességének a jelentős növeléséhez és a kezelési idők csökkentéséhez.

A kisfrekvenciás ultrahang reakciógyorsító hatásának fizikai hátterét elsőként *Moholkar* és társai vizsgálták [7–10]. Megállapították, hogy az ultrahangos kezelés hatására kialakuló kavitációt és a képződő buborékok oszcilláló mozgását jelentősen befolyásolja a kezelőfürdő oldott gáztartalma, a rendszer statikus nyomása, ill. a kezelt textília gáztartalma. A gáztartalom csökkentésével tovább fokozható a kavitáció által kiváltott mikrojet-hatás eredményessége, így az anyagtranszport gyorsítása és a hatékonyság növelése is.

A közelmúltban az enzim textilkémiai folyamatok közül elsősorban az enzim előkészítés hatékonyságnövelését tanulmányozták kisfrekvenciás ultrahang alkalmazásával. *Yachmenev* és kutató társai nyers pamutszövet savas és alkális pektinázal végzett írtelenítését vizsgálta 16 és 20 kHz frekvenciájú ultrahangos kezelés mellett. A kezelt minták nedvesíthetőségét, szilárdsági jellemzőit és fehérségét mérték. Megállapították, hogy az ultrahangos kezelés nem befolyásolja szignifikánsan az enzim molekulák aktivitását, továbbá hogy a pektináz enzimekkel végzett viasz-eltávolítási

folyamat hatékonyságát jelentősen megnöveli. Legnagyobb hatékonyságot az ultrahanggal és mechanikai rázatással kombinált enzim kezelésnél érték el. Az eredményes bioelőkészítést úgy magyarázták, hogy az ultrahang megnöveli a pektináz enzim oldatban és fonalon belüli diffúzióját, gyorsítja a pektin bomlástermékek eltávolítását a reakciótérből, továbbá elősegíti a fonalak és elemi szálak szálak pórusaiba bezárt levegőbuborékok hatékony eltávolítását és a pórusokba a kezelőoldat bejuttatását [11–14].

Karaboğa és munkatársai szintén a pamut enzim előkészítését tanulmányozták [15]. Az enzim irtelenítés és a pektináz enzim előkészítés sebességét vizsgálták az ultrahangos kezelés (25 kHz) paramétereinek a függvényében. Megállapították, hogy az ultrahang jelentős mértékben növeli az enzimkatalizált reakciók sebességét, amit a tömegtranszportra gyakorolt kedvező hatásának tulajdonítottak. Csak az irtelenítést vizsgálva: a hagyományos eljárásához képest kisebb enzim koncentrációval dolgoztak és 5 perces ultrahangos kezelésnél már kielégítő eredményeket kaptak. Az ugyanabban, valamint a külön kádban végzett irtelenítés és biofőzés esetén azt találták, hogy a külön kádokban végzett kezeléseknél jobb a hatásfok, mint az egy kádban végzett kombinált műveleteknél, amit a felszabadult bomlástermékek reakciósebességet mérő hatásaival magyaráztak. A pamutszövet szakítószilárdsága és tömegcsökkenése nem különbözött jelentősen a kontroll (ultrahanggal nem kezelt) szövetek értékeitől.

Az ultrahang oxidatív enzimekre kifejtett hatásáról eddig csak kevés eredmény született. *Basto* és munkatársai lakkáz enzim stabilitását és fehérítő hatását vizsgálták ultrahangos rendszerben [16]. Kísérleteik során a tapasztalt enzimaktivitás csökkenést poli(vinil-alkohol) hozzáadásával kívánták ellensúlyozni, de rövid kezelések esetén nem érték el vele szignifikáns javulást. Ugyanakkor, ultrahang jelenlétében nagyobb fehérséget kaptak, továbbá a szövet visszasárgulása nem következett be.

Glükóz-oxidáz (GOx) enzim stabilitását és szerkezetváltozásait vizsgálták ultrahangos kezelést követően UV-VIS spektroszkópia, termogravimetriás mérések és cirkuláris dikroizmus (CD) alkalmazásával [17]. A GOx-et rendkívül széles körben használják és mivel képes katalizálni hidrogén-peroxidot termelő reakciókat is, ezért egyik potenciális enzim lehet a biofehérítésben. 23 kHz frekvenciájú ultrahanggal kezelték az enzimdátot puffer-mentes, vizes közegben, 1 órás periódusokban. A TGA, UV/VIS, CD spektroszkópia vizsgálatok alapján megállapították, hogy rövid kezelések esetén az enzim megőrzi globuláris szerkezetét, de hosszabb kezelések az enzim másodlagos szerkezetében kisebb változásokat okozhatnak.

A *Vouters* vezette francia kutatócsoport munkájában a hagyományos textilkikészítési folyamatokat ultrahanggal kombinálták [18]. Tapasztalataik alapján a kiegészítő ultrahangos kezelés 20–30 %-kal csökkentette a színezék-, ill. vegyszerfogyasztást, ezáltal a kibocsátott szennyvíz mennyiségét is. 20 %-os víz-, 30 %-os energia-megtakarítást értek el, és ugyanazzal a kezeléssel átlagban 20 %-kal jobb minőségű terméket állítottak elő. Bebizonyították, hogy a kisfrekvenciás ultrahanggal nagyobb hatékonyság valószínűsíthető meg, de kihangsúlyozták azt is, hogy az ultrahang bevezetése a

textilipari gyakorlatba még számos további optimalizálási vizsgálatot igényel.

Összefoglalás

Az ultrahang alkalmazása területén elért kiemelkedő kutatási eredmények ellenére az ultrahang hatékonyságnövelő hatásának egzakt fizikai magyarázata még ma sem teljesen tisztázott. Ennek hátterében a terület ún. fekete doboz megközelítése állhat, ami azt jelenti, hogy a folyamatot befolyásoló több tényezőt (pl. az ultrahang intenzitását és frekvenciáját, a közeg körülményeit, és az ultrahang hullámok és a textília között kialakuló kölcsönhatásokat stb.) együtt kezelik, ennek következtében pedig gyakorlatilag figyelmen kívül hagyják azokat. A helytelen megközelítés akadályozza az ultrahanggal javított anyagtranszport optimalizálását, és így gátolja az ultrahang technológiájának ipari bevezetését.

Annak érdekében, hogy az ultrahangos kezelés alkalmazása ne eredményezze a folyamat kiszámíthatatlan kimenetelét, vagy instabil reakciót, esetleg eredménytelen folyamatot, elengedhetetlen az ultrahang egyes paraméterei és az ultrahangos rendszer konkrét beállítási hatásának a vizsgálata. Részletes, átgondolt, minden paraméterre kiterjedő kísérleti terv alapján szükséges jellemezni az ultrahang hatását enzimkatalizált folyamatokban is, hogy a végső célig, azaz a hatékony, gyors és tervezhető enzim technológiai folyamatokig eljuthassunk.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA-nak a kutatás támogatásáért (Projekt azonosító: K82044).

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÜMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Felhasznált irodalom

- Curie, J., Curie, P. *Développement par pression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres a faces inclinées*, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris, 91, 294-297 (1880)
- Galton, F. *Inquiries into Human Faculty and Development*. MacMillan, London (1883)
- Török, B., Molnár, Á. *Kémiai átalakulások mikrohullámú és szonokémiai aktiválással*. A kémia újabb eredményei, 82. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest (1996)
- Chemistry with ultrasound*. Ed.: Mason, T. J. Elsevier Applied Science, London (1990)
- Asher R.C. *Ultrasonics in chemical analysis*, Ultrasonics, 25(1), 17-19 (1987)
- Blake, F.G. Jr. *Technical memo 12*, Acoustics Research Laboratory, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (1949)
- Moholkar, V.S., Nierstras, V.A., Warmoeskernen, M.M.C.G. *Intensification of Mass Transfer in Wet Textile Processes by Power Ultrasound*, AUTEX Research Journal, 3(3), 130-138 (2003)
- Moholkar, V.S., Warmoeskernen, M.M.C.G. *Acoustical Characteristics of Textile Materials*, Textile Research Journal, 73(9), 827-837 (2003)
- Moholkar, V.S., Warmoeskernen, M.M.C.G. *Integrated Approach to Optimization of an Ultrasonic Processor*, AIChE Journal, 49(11), 2918-2932 (2003)

10. Moholkar, V.S., Warmoeskernen, M.M.C.G. *Mechanism of Mass-Transfer Enhancement in Textiles by Ultrasound*, AIChE Journal, 50(1), 58-64 (2004)
11. Yachmenev, V.G., Blanchard, E.J., Lambert, A.H. *Study of the influence of ultrasound on enzymatic treatment of cotton fabric*, AATCC Book of Papers, 472-481 (1998)
12. Yachmenev, V.G., Blanchard, E.J., Lambert, A.H. *Study of the influence of ultrasound on enzymatic treatment of cotton fabric*, Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 1(1), 47-51 (1999)
13. Yachmenev, V.G., Bertoinere, N.R., Blanchard, J. *Effect of sonication on cotton preparation with alkaline pectinase*, Textile Research Journal, 71(6), 527-533 (2001)
14. Yachmenev, V.G., Blanchard, E.J., Lambert, A.H. *Use of ultrasonic energy for intensification of the bio preparation of greige cotton*, Ultrasonics 42, 87-91 (2004)
15. Karaboğa, C., Körlü, A.E., Duran, K., Bahtiyari, M. İ. *Use of ultrasonic technology in enzymatic pretreatment processes of cotton fabrics*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 15(4), 97-100 (2007)
16. Basto, C., Tzanov, T., Cavaco-Paulo, A. *Combined Ultrasound-Laccase Assisted Bleaching of Cotton*, Ultrasonics Sonochemistry 3, 350-354 (2007)
17. Guiseppi-Elie, A., Choi, S-H., Geckeler, K.E. *Ultrasonic processing of enzymes: Effect on enzymatic activity of glucose oxidase*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 58, 118-123 (2009)
18. Vouters, M., Rumeau, P., Tierce, P., Costes, S. *Ultrasonics: an industrial solution to optimise costs, environmental requests and quality for textile finishing*, Ultrasonics Sonochemistry, 11, 33-38 (2004)