



کاربرد فن آوری زیست آنزیمی در صنایع خمیر کاغذ

امیرهومن حمصی

استادیار گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی (تهران)

چکیده

دوران دشواری برای صنایع خمیر و کاغذ در مقیاس جهانی فرا رسیده است. استاندارد مصرف کننده بالا بوده و تولید با رقابتی شدید همراه است. در برخی کشورها، لزوم کاهش هزینه‌ها سبب یکپارچه شدن شرکتها از طریق ادغام در یکدیگر شده و سودآوری آنها تحت تأثیر فاکتورهایی از قبیل جهانی شدن، دغدغه‌های زیست محیطی و رقابت، محدود شده است. تولید خمیر و کاغذ، صنعتی بزرگ و از نوع سرمایه‌بر بوده و حجم تولید نقش عمده‌ای در بقای آن ایفا می‌کند. از طرفی مصرف سرانه کاغذ در جهان و به تبع آن در کشور ایران رو به افزایش است. تأمین این نیاز مستلزم پیدا کردن روشهای جدید برای استفاده بهینه از منابع لیگنوسلولزی با کارایی بیشتر و پیامدهای زیست محیطی کمتر است. توسعه صنایع شیمیایی بر مبنای استفاده پایدار از منابع لیگنوسلولزی کشور، اقدام به نوسازی صنایع خمیر و کاغذ موجود و استفاده از فناوری زیستی را به عنوان راهکارهایی استراتژیک در آینده میان مدت و بلند مدت توجیه می‌کند. در این مطالعه، پس از شناسایی مشکلات موجود در صنایع خمیر و کاغذ کشور، نمونه‌هایی از کاربرد آنزیم‌های مختلف در فرآیند تولید خمیر کاغذ، رنگبری، بازیافت الیاف و جوهرزدایی، رسوب‌زدایی، بهبود خواص الیاف و کاهش آلاینده‌های زیست محیطی بررسی گردید.

واژه های کلیدی: فن آوری زیستی، آنزیم، خمیر و کاغذ، رنگبری، بازیافت، جوهرزدایی

مقدمه

فن آوری زیستی برای تأمین و افزایش کیفیت مواد اولیه صنایع خمیر و کاغذ، کاهش هزینه‌های تولید و معرفی محصولاتی جدید با ارزش افزوده زیاد، دارای پتانسیل مناسبی است. فناوری‌های آنزیمی جدید قادرند مشکلات زیست محیطی را کاهش داده و ویژگیهای الیاف را بهبود بخشند. از آنجا که صنایع خمیر و کاغذ دارای تجهیزات بسیار تخصصی و از نوع سرمایه‌بر می‌باشد، بسیار مهم است که فناوری‌های جدید پیشنهادی، قابلیت کاهش هزینه‌ها و یا تطابق آسان با فرآیندهای طراحی شده موجود را داشته باشند.

در کشورهایی که صنایع موجود قادر به تأمین تقاضای بازار هستند، معمولاً شرکت‌های تولید خمیر و کاغذ تمایلی به نوسازی و یا توسعه کارخانه‌های خود ندارند، ولی به هر حال توسعه این صنعت در آینده و قابلیت رقابت در بازار، مستلزم تحقیق بر روی

آنزیم‌ها به منظور استفاده از آنها در مراحل مختلف تولید خمیر و کاغذ است. از دیدگاه مزایای فنی و زیست محیطی، در حالیکه ایجاد تغییرات فنی در فرآیند تولید خمیر و کاغذ به علت ماهیت محصول و اندازه واحد تولیدی امر مشکلی است، این صنایع، بسته به مورد، خود را با دغدغه‌های زیست محیطی و شرایط اقتصادی تطبیق داده‌اند. در واقع، بسته به شرایط و در صورت لزوم و تحت تأثیر عوامل اقتصادی، فناوری‌های جدید به صنایع تولید خمیر و کاغذ تحمیل شده است. به عنوان نمونه، در واکنش به دغدغه‌های زیست محیطی و تدوین قوانین سخت‌گیرانه، در نتیجه استفاده از فناوری‌های جدید، مقدار ترکیبات جانبی آروماتیک کلردار که طی فرآیند رنگبری خمیر کاغذ تشکیل می‌شوند، کاهش یافته است (۲). این دستاورد از طریق بکارگیری مواد رنگبر جدید محقق گردیده است. استفاده از فناوری‌های آنزیمی، به کاهش یا حذف کامل کلر طی فرآیند تولید کاغذ چاپ و تحریر در قالب استفاده از روش‌های رنگبری بدون مصرف کلر عنصری (ECF) و رنگبری بدون مصرف رنگبرهای کلردار (TCF) کمک می‌کند. استفاده از آنزیم‌ها به طور غیرمستقیم به حفظ محیط زیست نیز کمک می‌کند. کاهش هزینه‌های رنگبری در نتیجه استفاده از آنزیم‌ها، امکان بازیافت الیاف را برای تولیدکنندگان فراهم نموده و در نتیجه، تقاضا برای استفاده از منابع جنگلی را کاهش داده است. نمونه‌هایی از کاربرد تجاری آنزیم‌ها به منظور کاهش هزینه‌های تولید و بهبود محصول در برخی از کشورهای پیشرو در فناوری‌های مربوطه، موجود است. در فرآیند تولید خمیر کاغذ به روش مکانیکی و همچنین سولفیت از چوب کاج که درصد رزین آن بالاست، استفاده از آنزیم لیپاز^۳ می‌تواند منجر به کاهش تجمع قیر در خمیر شود (۵). آنزیم‌ها می‌توانند از تجمع چسب و قیر که اصطلاحاً «مواد چسبناک»^۴ نامیده می‌شوند، در ماشین‌های کاغذساز جلوگیری نمایند.

آنزیم‌ها همچنین قادرند مرحله رنگبری در فرآیند بازیافت کاغذ را تسهیل نموده و هنگامی که مقدار الیاف بازیافتی تغذیه شده به فرآیند زیاد باشد، آبدگیری از خمیر کاغذ را بهبود بخشند. هنگامی که آبدگیری از خمیر افزایش می‌یابد، ماشین کاغذسازی می‌تواند با سرعت بیشتری کار کند که این امر منجر به صرفه‌جویی در هزینه‌های سرمایه‌ای^۵ می‌شود. استفاده از زیلاناز^۶ در رنگبری، بدون لزوم ایجاد تغییر در فرآیند موجود، موجب صرفه‌جویی در هزینه مواد شیمیایی می‌شود. این فناوری در هر دو فرآیند TCF و ECE، سرعت رنگبری را افزایش داده و از طریق رفع تنگناهای موجود در بخش تولید دی‌اکسید کلر، بازده رنگبری با استفاده دی‌اکسید کلر را بهبود بخشیده است. از آنجا که این فناوری، امکان استفاده مناسب‌تر از تجهیزات سرمایه‌ای موجود را فراهم می‌نماید، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده از تحقیقات آزمایشگاهی، سایر موارد استفاده از آنزیم‌ها عبارت از حذف مواد شیمیایی مورد استفاده برای تمیز کردن ماشین کاغذسازی، افزایش بازدهی در فرآیند تولید خمیر به روش کرافت، کاهش زمان پالایش، تغییر خواص الیاف، افزایش انعطاف‌پذیری الیاف و ایجاد پیوند بین زنجیرهای جانبی یا گروه‌های عاملی می‌باشند (۲۰).

جنبه‌های کاربردی

کاربرد صنعتی - تجاری فناوری زیستی در صنایع خمیر و کاغذ کشور، مستلزم آگاهی بیشتر از مکانیزم عملکرد آنزیم‌ها و چگونگی اثر آنها بر روی الیاف، توسعه و بهبود فرآیند استفاده از آنها و تغییر آنها به منظور عملکرد مناسب‌تر تحت شرایط موجود تولید است. معیار تعیین‌کننده درخصوص توسعه استفاده از آنزیم‌ها، میزان کارایی آنها است. مزایای استفاده از آنزیم‌ها باید به گونه‌ای باشد که ایجاد تغییر در فرآیند و فناوری تولید را توجیه نماید. با وجود آنکه بهره‌گیری از صرفه‌های مقیاس، می‌تواند به

1. Elemental Chlorine Free
2. Total Chlorine Free
3. Lipases
4. Stickies
5. Capital cost
6. Xylanase

مقدار زیادی از هزینه تولیدات آنزیمی بکاهد، عامل اساسی در بکارگیری فناوری زیستی توسط شرکت‌های تولیدکننده خمیر و کاغذ، مقدار منافع حاصله است.

در برخی موارد، محدودیت‌های فنی مانع استقرار فناوری زیستی در یک کارخانه می‌شود. استفاده از یک آنزیم خاص در یک فرآیند مستلزم تنظیم و سازگاری پارامترهای تولید از قبیل pH، افزودن مواد شیمیایی از قبیل مواد فعال‌کننده سطحی و یا تحمیل هزینه‌های سرمایه‌ای برای خرید مخازن اختلاط و غیره است (۱۲). علاوه بر هزینه‌های سرمایه‌ای اولیه استقرار فناوری زیستی در یک واحد تولیدی، به علت لزوم ایجاد تغییر در فرآیندهای پائین دستی به منظور ایجاد تطابق با سیستم جدید، هزینه‌های دیگری بر تولیدکنندگان تحمیل می‌گردد.

با توجه به آنچه که ذکر شد، چنانچه امکان استفاده از آنزیم‌ها در یک سیستم موجود - بدون نیاز به ایجاد تغییرات اساسی در تجهیزات - میسر باشد، پذیرش آن توسط تولیدکنندگان آسان‌تر خواهد بود. این واقعیت، لزوم انجام تحقیق به منظور ایجاد نوآوری در روش‌های بکارگیری آنزیم‌ها به گونه‌ای که هر چه بیشتر در فرآیندهای موجود قابل استفاده باشند را توجیه می‌کند. اغلب چگونگی عملکرد زیست‌شناختی و یا زیست‌شیمیایی آنزیم‌ها به درستی روشن نگردیده و مستلزم آزمایش‌های بیشتری است. به عنوان نمونه، در شرایط اسیدیته و دمای حاکم بر فرآیند تولید خمیر کاغذ به روش کرافت، از زایلاناز انتظار می‌رود رفتاری گرمایا^۱ و قلیایی بروز دهد، در حالیکه عوامل دیگر شرایط را به گونه‌ای برای این آنزیم مهیا می‌کنند که منجر به افزایش رنگبری خمیر کاغذ شود (۱۴).

به منظور استقرار موفقیت‌آمیز فناوری‌های آنزیمی در کارخانه‌های تولیدی، لازم است آزمایش‌های بیشتری بر روی زایلاناز انجام شده و سطح استفاده و منبع تهیه و همچنین جایگاه اعمال تیمار آنزیمی در فرآیند، با دقت بیشتری تعیین گردد. احتمالاً تیمار انواع مختلف خمیرها و الیاف، با سطوح متفاوتی از آنزیم‌هایی مشخص تناسب بیشتری داشته و نتایج مطلوب‌تری حاصل می‌گردد. معمولاً لازم است اسیدیته بهینه، دمای عملکرد و میزان حساسیت آنزیم به سایر ترکیبات موجود در فرآیند مورد مطالعه قرار گرفته و تغییرات لازم اعمال گردد.

تا حدود ۲۵ سال قبل، تنها راه اعمال این تغییرات، یافتن ارگانوسم‌ها و آنزیم‌های جدید بود. امروزه علاوه بر ادامه رویکرد قبلی، قابلیت ترکیب مجدد DNA، امکان کلون‌سازی^۲ آنزیم‌ها از منابع شناخته شده قبلی و میکرو ارگانوسم‌هایی که کشت آنها مشکل بوده و یا کشت ناپذیر هستند را فراهم نموده است. بدین ترتیب می‌توان تغییراتی در خصوص دما و اسیدیته عملکرد و پایداری این آنزیم‌ها ایجاد نمود.

به کارگیری روش‌هایی از قبیل جهش تصادفی^۳، آمیختگی ژن‌ها^۴، تکامل مستقیم^۵ و ایجاد تغییرات مشخص موضعی^۶ در موضع فعال و غیره، امکان ایجاد تغییر در آنزیم‌های طبیعی به منظور برآوردن نیازهای موجود را برای متخصصین زیست فناوری فراهم نموده است. اخیراً امکان طراحی و آزمایش آنزیم‌های جدیدی که به طور طبیعی یافت نمی‌شدند، فضای جدیدی برای توسعه فناوری زیستی فراهم نموده است (۱، ۱۰).

1. Thermostability
2. Cloning
3. Random Mutagenesis
4. Gene shuffling
5. Directed evolution
6. Site-specific changes

مواد و روش‌ها

در این مطالعه ابتدا وضعیت موجود صنایع بزرگ تولید خمیر و کاغذ کشور بررسی و مشکلات فرآیندی، فنی و زیست محیطی حاکم بر این صنایع به طور کلی شناسایی گردید. همچنین منابع علمی مربوط به مکانیزم عملکرد آنزیم‌ها و کاربرد آنها در فناوری زیستی مورد مطالعه قرار گرفت. سپس، با توجه به قابلیت استفاده وسیع از آنزیم‌های مختلف در صنایع تبدیل شیمیایی، آندسته از آنزیم‌هایی که در صنایع خمیر و کاغذ کاربرد بیشتری دارد شناسایی شد. در نهایت در راستای حل مشکلات موجود در صنایع خمیر و کاغذ کشور، کاربردهای مختلف فناوری زیستی و آنزیم‌های مورد نظر- با توجه به نتایج حاصل از تحقیقات اخیر پژوهشگران نقاط مختلف دنیا در مقیاس آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و تجاری - مورد مطالعه قرار گرفت

نتایج

۱- استفاده از آنزیم‌ها در فرآیند تولید خمیر کاغذ

فرآیند تولید خمیر کاغذ با تبدیل چوب یا مواد اولیه لیگنوسولوزی به الیاف قابل انعطاف و مناسب برای ساخت کاغذ، شروع می‌شود. با توجه به کاربرد نهایی و خصوصیات مورد نظر، فرآیندهای مختلفی به منظور تولید کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از متداول‌ترین این روش‌ها، فرآیند کرافت می‌باشد که شامل پخت چوب در مایع سولفید قلیایی داغ بوده و عمده لیگنین موجود در بافت چوب را زدوده و توده‌ای از الیاف سلولزی تا حدودی انعطاف‌پذیر ولی محکم را تولید می‌کند. تولید خمیر کاغذ با روش سولفیت اسیدی معمولاً به منظور ساخت کاغذهای چاپ و تحریر مورد استفاده قرار می‌گیرد. دو روش خمیرسازی شیمیایی مورد اشاره، به ترتیب پایه و اساس تولید کاغذهای بسته‌بندی (روش کرافت) و چاپ و تحریر را تشکیل می‌دهند. روش‌های مکانیکی^۱، ترمومکانیکی^۲ و شیمیایی- ترمومکانیکی^۳، خمیرهایی با خواص مقاومتی و نوری کمتر ولی بازده بیشتر تولید می‌کنند. چنین الیافی برای تولید کاغذهای روزنامه و یا مجلات مناسب هستند. پس از تولید خمیر، الیاف شسته شده و در صورت نیاز به داشتن کاغذ سفید، رنگبری می‌شوند. پس از آن، ممکن است عملیات دیگری از قبیل آهارزنی، افزودن پرکننده‌ها و مواد رنگی به منظور تولید کاغذهایی با مشخصات مورد نظر، انجام شود.

یکی از منابع عمده تأمین مواد اولیه صنایع تولید خمیر و کاغذ، الیاف بازیافتی حاصل از کاغذهای مصرفی است. مراحل عمده در بازیافت کاغذ عبارتند از تولید خمیر، شستشو، غربال خمیر و شناور سازی (به منظور زدایش رنگ و سایر آلاینده‌ها)، رنگبری و در نهایت تصفیه پساب‌ها آنزیم‌ها در هر یک از این مراحل قابل استفاده هستند. در ادامه نمونه‌هایی از کاربرد آنزیم‌ها در فرآیندهای یاد شده و چگونگی ایجاد تغییر در آنها به منظور تطابق بیشتر با نیازها بررسی می‌شود.

در فرآیند تولید خمیر، از آنزیم‌ها به منظور افزایش بازده الیاف، کاهش انرژی پالایش و یا اعمال تغییرات ویژه در الیاف استفاده می‌شود (۲۲). آنزیم سلولاز در فرآیندهای متعددی از صنایع کاغذ سازی مورد استفاده قرار گرفته است. تحقیقات نشان داده‌اند که پیش عمل آوری خرده چوب‌ها با استفاده از آنزیم‌های سلولاز، همی سلولاز و پکتیناز موجب افزایش بازده خمیر در فرآیند کرافت می‌شود.

استفاده از آنزیم‌ها موجب لیگنین‌زدایی بهتر خمیر کاغذ و صرفه‌جویی در مواد شیمیایی مورد استفاده در فرآیند رنگبری، بدون ایجاد تغییر در خواص مقاومتی کاغذ می‌شود (۳). البته قیمت آنزیم‌ها و همچنین شبهاتی در خصوص چگونگی هم‌افزایی عملکرد آنزیم‌های درشت مولکول و مواد شیمیایی کوچک مولکول در فرآیند لیگنین‌زدایی، موانعی در خصوص کاربرد سلولاز در فرآیند

1. Mechanical
2. Thermomechanical
3. Chemo-mechanical

کرافت ایجاد نموده است. سلولاز در فرآیند تولید خمیر کاغذ به روش مکانیکی نیز مورد آزمایش قرار گرفته است. البته در این خصوص نتایج متناقضی حاصل گردید (۲۵).

طبق گزارشهای موجود، استفاده از سلولاز در تولید خمیر کاغذ از کاج رادیاتا موجب افزایش براقیت و انرژی مصرفی در مرحله پالایش گردیده، در حالیکه اعمال تیمار سلوبیوهیدرولاز^۱ بر خمیر مکانیکی حاصله از چوب نوئل، انرژی مصرفی پالایش را کاهش داده است. سایر آنزیم‌ها از قبیل لاکاز^۲ و پروتئاز^۳، موجب کاهش مصرف انرژی در تولید خمیر به روش مکانیکی می‌گردند. مزیت دیگر استفاده از آنزیم لاکاز، افزایش پیوند بین الیاف است که موجب بهبود خواص مقاومتی کاغذ می‌شود (۲۳). در چند دهه اخیر، آنزیم‌ها به منظور پالایش الیاف دست اول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تیمار خمیر کرافت با آنزیم‌های سلولاز و زایلاناز، موجب کاهش انرژی مورد نیاز برای پالایش آن می‌شود. در هنگام استفاده از آنزیم سلولاز باید دقت شود که خواص مقاومتی الیاف، کاهش نیابد.

استفاده از آنزیم زایلاناز بر روی خمیرهای رنگبری نشده، مؤثرتر از خمیر کرافت رنگبری شده است. استفاده از آنزیم‌ها موجب افزایش بازده خمیرهای ترمو مکانیکی نیز می‌شود. تحقیقات نشان داده است که استرزدایی^۴ از O-استیل-گالاکتو گلوکومانان‌های^۵ قابل حل موجود در نوئل نیروژی^۶ با استفاده از استیل استراز^۷، موجب رسوب گالاکتوگلوکومانان بر روی الیاف و در نتیجه افزایش بازده فرآیند می‌شود. همانطور که میدانیم خمیر حل شونده^۸ از خمیرهای حاوی مقدار زیادی سلولز تولید می‌شود. این خمیرها به منظور تولید زنجیرهای کربوهیدراتی قابل حل واکنش‌پذیر، فرآوری شده و سپس از طریق روش اکستروژن (روزن رانی)^۹ به رشته و یا لایه‌های نازکی (فیلم) تبدیل می‌شوند (۱۸).

استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز^{۱۰}، باعث کاهش گرانی و طول زنجیرها و افزایش واکنش‌پذیری خمیر تولید شده از چوب اکالیپتوس و آکاسیا می‌شود. در خصوص هیدرولیز خمیر کاغذ، استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز مؤثرتر از بکارگیری آنزیم سلوبیوهیدرولاز به مقدار برابر است. استفاده از آنزیم سلولاز در یک فرآیند دو مرحله‌ای، به طوری که مواد نامحلول در قلیا، بازیافت و با آنزیم تیمار گردیده و سپس دوباره به ترکیب اولیه اضافه گردند، منجر به تولید خمیر حل شونده‌ای می‌گردد که قابلیت انحلال آن در قلیا بیشتر از خمیری است که ابتدا مستقیماً در معرض آنزیم قرار گرفته و سپس توسط قلیا تیمار شود.

البته در یک سطح مشخص از هیدرولیز، قابلیت حل شدن الیاف حاصله از فرآیند دو مرحله‌ای، کمتر است. استخراج قلیایی خمیر حل شونده حاصل از خمیر کرافت رنگبری شده الیاف پهن‌برگان و کاغذهای بازیافتی غنی از الیاف پهن‌برگان، و بعد تیمار بوسیله زایلاناز و سپس استخراج قلیایی مجدد، موجب کاهش مقدار همی‌سلولز در خمیر، گرانی و انحلال‌پذیری در قلیا می‌شود.

۲- کاربرد آنزیم‌ها در رنگبری خمیر کاغذ

همواره یکی از اهداف استفاده از آنزیم‌ها در صنایع خمیر و کاغذ، بکارگیری آنها به منظور رنگبری خمیر کاغذ بوده است.

1. Cellobiohydrolase treatment
2. Laccase
3. Protease
4. De-esterifying
5. O-acetyl-galactoglucomannans
6. Norway Spruce
7. Acetyl esterase
8. Dissolving Pulp
9. Extrude
10. Endoglucanase

هدف از رنگبری، سفید کردن خمیر کاغذ از طریق ایجاد تغییر و یا حذف گروه‌های رنگساز موجود در آن است. در ابتدای معرفی فناوری زیستی به این صنعت، آنزیم‌های تخریب‌کننده لیگنین مهم تلقی می‌شدند، ولی Viikary و همکاران در سال ۱۹۸۶ دریافتند که آنزیم زایلاناز به عنوان یک عامل پیش رنگبری‌کننده خمیر کاغذ، موثر می‌باشد. در سالهای اخیر، قابلیت استفاده از لاکاز^۱ یا منگنز پراکسیداز^۲، به تنهایی و یا در ترکیب با سایر مواد واسط دارای وزن مولکولی کم، در رنگبری خمیر کاغذ مورد آزمایش قرار گرفته است.

کاربرد زایلاناز در پیش رنگبری

یکی از موارد کاربرد موفقیت‌آمیز آنزیم‌ها در صنایع خمیر و کاغذ، استفاده از زایلاناز در پیش رنگبری خمیر کرافت می‌باشد. با استفاده از آنزیم‌ها می‌توان تا حدودی از نگرانیهای زیست محیطی مربوط به استفاده از کلر در فرآیند رنگبری کاست. پژوهشگران متعددی این موضوع را مورد بررسی قرار داده و مکانیزم عملکرد زایلاناز در رنگبری خمیر کاغذ همچنان در دست مطالعه است (۲۷). زایلاناز قادر است استخراج لیگنین را بهبود بخشیده، تغییراتی در پیوند میان لیگنین و کربوهیدرات‌ها ایجاد نماید و یا زایلان دوباره رسوب کرده بر روی الیاف را بزداید.

طی فرآیند تولید خمیر به روش کرافت، هگزن اورونیک اسید^۳ از باقیمانده‌های ۴-متیل-گلوکورونیک اسید^۴ موجود در زایلان، تشکیل می‌شود. گسست ساختار زایلان به حذف این گروه‌ها کمک نموده و در نتیجه موجب صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی مورد استفاده در رنگبری می‌شود.

تیمار شیمیایی با اسیدهای ملایم نیز می‌تواند به حذف انتخابی این گروه‌های رنگساز کمک کند. حذف هگزن اورونیک اسید توسط تیمار با استفاده از زایلاناز می‌تواند از برگشت شفافیت خمیر کرافت جلوگیری نماید. سایر مطالعات انجام شده نشان داده است که تیمار بوسیله زایلاناز موجب دسترسی مناسب‌تر قلیا به لیگنین می‌شود. این امر، موجب زدایش مناسب‌تر لیگنین و افزایش کارایی رنگبری می‌گردد. یادآوری می‌شود که زایلان ممکن است دسترسی به ساختار لیگنین را محدود کرده و در طی فرآیند تولید خمیر به روش کرافت، بر روی سطوح الیاف رسوب نموده و از استخراج لیگنین جلوگیری کند. استفاده از زایلاناز می‌تواند چنین مشکلاتی را برطرف نماید. در واقع بهبود، فرآیند لیگنین‌زدایی و زدایش هگزن اورونیک اسید- که مصرف‌کننده مواد شیمیایی رنگبری است- فرآیند پیش رنگبری با استفاده از آنزیم زایلاناز را توجیه می‌کند. لازم به ذکر است شواهدی وجود دارد که زایلان لزوماً بر روی الیاف کلیه انواع خمیرها رسوب نکرده و دانش فعلی درخصوص مکانیزم عملکرد زایلاناز، بهبود فرآیند رنگبری را تضمین نمی‌کند. در واقع زدایش کربوهیدرات‌ها (زایلان)، لزوماً با افزایش کارایی رنگبری همبستگی ندارد.

انواع جدید آنزیم زایلاناز

قابلیت کاربرد بالقوه آنزیم زایلاناز و نیاز به یافتن آنزیم‌هایی که برای فرآیند رنگبری خمیر کاغذ مناسب باشند، باعث گردیده تا پژوهشگران برای یافتن انواع جدید این آنزیم در موجودات و محیط‌های مختلف به جستجو پردازند. از آنجا که فرآیند کرافت منجر به تولید خمیرهای قلیایی در دمای بالا می‌گردد، آنزیم‌هایی که به تنظیم درجه حرارت و pH نیاز ندارند، در این خصوص مناسب‌ترند. اخیراً منابعی که قابلیت تهیه این قبیل آنزیم‌های قلیایی و گرمادوست^۵ از آنها وجود دارد، مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. در مجموع مطالعات متعددی درخصوص جداسازی و کلون‌سازی انواع جدید زایلاناز از منابع مختلف، صورت گرفته است. در

1. Laccases
2. Peroxidases Manganese
3. Hexen uronic acid
4. 4-methyl-glucuronic acid
5. Thermophilic

تحقیقی که در بانک‌های اطلاعاتی تخصصی به منظور شناسایی مقالات تدوین شده در مورد زایلاناز، انجام شد، سالانه تعداد ۲۴ مقاله علمی طی سالهای ۱۹۸۲ تا ۱۹۹۰ میلادی یافت شد. در حالیکه طی سالهای ۱۹۸۱ تا ۲۰۰۰ میلادی، تعداد مقالات ارائه شده به ۱۸۸ عدد در سال رسیده است. البته تمامی این مقالات درباره معرفی انواع جدید زایلاناز نبوده و احتمالاً یک معیار مناسب‌تر، تعداد مقالات منتشر شده در مورد رمز گذاری توالی DNA زایلاناز می‌باشد. در این ارتباط حدود ۳۸۰ مقاله در خصوص توالی رمز گذاری پروتئین‌های زایلاناز از خانواده‌های ۱۰ و ۱۱ به ثبت رسیده است.

آگاهی از ساختار یک پروتئین و توالی آمینو اسیدهای آن می‌تواند علت فعالیت برخی از انواع زایلاناز در محیط قلیایی و فعالیت برخی دیگر صرفاً در محیط‌های اسیدی را توضیح دهد.

زایلاناز *Aspergillus niger* به واسطه برخورداری از اسپارتیک اسید^۱، در محیط‌های اسیدی فعال است، در حالیکه زایلانازهای فعال در شرایط قلیایی، دارای اسپارژین^۲ هستند. اطلاعات حاصله از چنین مطالعاتی می‌تواند به سازگار نمودن مناسب‌تر زایلاناز با یک عملکرد خاص منتهی گردد.

دامنه کاربرد آنزیم زایلاناز

آنزیم زایلاناز برای فرآوری دامنه وسیعی از الیاف لیگنوسولوزی مورد استفاده قرار گرفته است. گزارشهایی مبنی بر تأثیر مثبت استفاده از زایلاناز در بهبود رنگبری خمیرهای تولید شده از انواع سوزنی برگان *radiata pine, Douglas-fir, Western* (Tupelo)، باگاس، اوکالیپتوس، بامبو، الیاف رامی و ساقه ذرت، منتشر گردیده است. لازم به ذکر است از همه انواع زایلاناز نمی‌توان برای فرآوری تمامی منابع تولید خمیر کاغذ استفاده کرد. در واقع، با توجه به مطالعات انجام شده، در یک کاربرد معین، برخی از انواع آنزیم‌ها عملکرد مناسب‌تری نسبت به سایرین دارند. به طور کلی، بیشترین انواع زایلاناز مورد استفاده در فرآیند رنگبری، متعلق به خانواده آنزیم‌های G (یا ۱۱) می‌باشند که در مقایسه با آنزیم‌های خانواده F (یا ۱۰) کوچکتر می‌باشند.

منبع تهیه الیاف، تنها معیار انتخاب نوع زایلاناز مورد استفاده در فرآیند رنگبری نبوده و نوع خمیر تولید شده نیز در این خصوص مطرح است. استفاده از زایلاناز در رنگبری انواع خمیرهای کرافت، سولفیت، خمیر حل شونده، خمیر مکانیکی و ترمومکانیکی امکان‌پذیر است (۶ و ۷). لیگنین زدایی بوسیله اکسیژن پس از تولید خمیر کاغذ به روش کرافت، استفاده از زایلاناز را پیچیده‌تر می‌کند، چرا که مقدار مناسب استفاده از آن را باید به طور تجربی تعیین نمود. لیگنین زدایی بوسیله اکسیژن باعث دسترس‌پذیری بیشتر به زایلان شده و در نتیجه مقدار آنزیم مورد نیاز به منظور رنگبری، کمتر از خمیر کرافت معمولی خواهد بود.

استفاده از تیمار زایلاناز در خصوص رنگبری خمیر سولفیت، موفقیت آمیز بوده است. تیماردهی متوالی و مکرر با استفاده از زایلاناز و اکسیژن قلیایی، موجب افزایش رنگبری خمیر سولفیت می‌گردد. نیاز به تیماردهی مکرر آنزیمی، چنانچه با اتخاذ تدابیر مناسب برای بازیافت آنزیم همراه نباشد، توجیه اقتصادی این روش‌ها را زیر سؤال می‌برد. اعمال تیمار زایلاناز بر روی خمیر سولفیت رنگبری شده با پراکسید هیدروژن، تأثیر مثبتی به همراه ندارد. طبق گزارشهای منتشر شده، با استفاده از زایلاناز می‌توان مقدار پنتوزان موجود در خمیر حل شونده را کاهش داد (۱۶). البته عملکرد موفقیت آمیز این روش، به مقدار پنتوزان موجود در خمیر و تکرار فرآیند و اعمال استخراج قلیایی بستگی دارد. زایلاناز قادر به افزایش برافیت خمیر حل شونده پیش تیماردهی شده با قارچ است. همچنین، در خصوص مرحله‌ای از فرآیند که اعمال تیمار آنزیمی امکان‌پذیر است، تفاوت‌هایی وجود دارد. تیمار آنزیمی را می‌توان قبل یا بعد از هر یک از مراحل تولید خمیر، تیمار قلیایی و یا رنگبری اعمال نمود. لازم به یادآوری است که فرآیندهای

1. Aspartic acid
2. Asparagine

رنگبری قلیایی و تیمار آنزیمی از مکانیزم‌های متفاوت و غیر مکرملی تبعیت نموده و تلفیق این مراحل سودمند نخواهد بود. همچنین روشهای رنگبری نیز متفاوت بوده و انواع روش‌های رنگبری با ازن^۱، کلرات^۲، اسید پراستیک^۳ و پروکسید^۴، هر کدام کاربردهای خود را در صنعت دارا هستند. بنابراین با توجه به روش مورد استفاده برای رنگبری، ممکن است بهینه‌سازی تیمار آنزیمی برای برخورداری از حداکثر سازگاری لازم باشد.

سایر آنزیم‌های مورد استفاده در رنگبری خمیر کاغذ

به طور کلی، اثر زیلاناز در براقیت خمیر تولید شده غیرمستقیم تلقی می‌شود. زیلاناز در واقع موجب زدایش واکنش گرهایی می‌شود که مانع فعالیت رنگبری هستند. درخصوص رنگبری کاغذهای زرد بازیافتی با استفاده از تیمار سلولاز نیز مکانیزم مشابهی گزارش شده است. گزارشهایی نیز در رابطه با رنگبری مستقیم با استفاده از آنزیم زیلاناز منتشر شده است. البته عمده فرآیند رنگبری مستقیم با استفاده از آنزیم‌های اکسید کننده که مستقیماً به ترکیبات رنگ ساز لیگنین حمله می‌کنند، انجام می‌شود. آنزیم‌هایی که به اجزاء لیگنینی الیاف حمله می‌کنند، اکسید کننده هستند. قارچ‌های *Trametes Versicolor* و *Phanerochaete chrysosporium* موجب تخریب لیگنین در خمیر کرافت شده و براقیت آن را افزایش می‌دهند. قارچ *P. chrysosporium*، آنزیم‌های منگنز پراکسیداز (MnP) و لیگنین پراکسیداز (Lip) را تولید می‌کند.

قارچ *T. Versicolor*، آنزیم‌های منگنز پراکسیداز، لیگنین پراکسیداز و لاکاز تولید می‌کند. هر دو قارچ یاد شده سلوبیوز دهیدروژناز^۵ نیز می‌سازند که نقش آن در تخریب چوب و سایر کاربردهای بالقوه آن اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۲). تیمار خمیر با استفاده از آنزیم‌های قارچی نیز تا حدودی موجب افزایش براقیت خمیر می‌شود، ولی براقیت حاصل از رشد مستقیم قارچ بر روی خمیر کاغذ، بیشتر است. هرچند به کارگیری آنزیم‌های اکسید کننده به جای استفاده مستقیم از ارگانوسم‌ها، مانع هیدرولیز سلولز می‌شود. قارچ *T. Versicolor* می‌تواند بیشترین مقدار لاکاز و منگنز پراکسیداز را تولید نموده و حداکثر براقیت را ایجاد نماید (۲۶). در صورت مهیا بودن شرایط، لاکاز و منگنز پراکسیداز می‌توانند موجب کاهش مقدار لیگنین در خمیر کاغذ شوند. برای اینکه منگنز پراکسیداز حداکثر فعالیت خود را داشته باشد، به هیدروژن پراکسید و یون Mn^{++} نیاز دارد. آنزیم لاکاز برای رنگبری مؤثر به یک ترکیب مولکولی کم وزن تحت عنوان «واسط»^۶ نیاز دارد. البته لازم نیست به بعضی از انواع خمیرها یون Mn^{++} اضافه شود، چرا که آنها دارای مقدار کافی یون Mn^{++} و یا یک عامل کی‌لیت ساز^۷ مانند اکسالات^۸ بوده و قادرند مقدار یون Mn^{++} مورد نیاز برای فعالیت مؤثر آنزیم را آزاد کنند.

تاکنون هیچ ترکیب واسط طبیعی در محیط‌های کشت قارچی مورد استفاده در رنگبری شناسایی نشده و اعتقاد برخی از پژوهشگران بر آنست که منگنز پراکسیداز مهمتر از لاکاز است. شواهدی وجود دارد که مواد استخراجی نوئل نروژی احتمالاً دارای یک واسط طبیعی برای لاکاز می‌باشد. منگنز پراکسیداز و لیگنین پراکسیداز برای فعالیت خود به مقدار زیادی پراکسید هیدروژن نیاز داشته و حتی در صورت وجود مقدار تقریباً زیاد این ترکیب، هنوز غیر فعال هستند. محیط‌های کشت قارچی، این آنزیم‌ها را به مقدار نسبتاً کمی تولید می‌کنند. بنابراین، هزینه تولید این آنزیم‌ها و نیاز آنها به مقدار زیادی پراکسید هیدروژن برای فعالیت، استفاده از این

1. Ozone
2. Chlorates
3. Peracetic acid
4. Peroxide
5. Cellobiose dehydrogenase
6. Mediator

7. ترکیب آلی که یک کاتیون چند ظرفیتی را در ساختار مولکولی حلقوی خود در برگرفته و در نتیجه فعالیت شیمیایی عادی آن یون را از بین می‌برد.

8. Oxalate

آنزیم‌ها در آینده نزدیک را غیرمیسر کرده است. امروزه این آنزیم‌ها به مقدار بیشتری در اختیار هستند، ولی مشکل حساسیت آنها در خصوص دسترسی به مقدار زیادی پراکسید هیدروژن، همچنان باقی است (۱۹). با افزودن مستمر مقدار کمی پراکسید هیدروژن و یا ایجاد سیستمی به منظور تولید آن (از طریق گلوکز اکسیداز^۱ و گلوکز) می‌توان پراکسید هیدروژن مورد نیاز را تأمین نمود.

استفاده از منگنز پراکسیداز و زایلاناز همراه با استخراج قلیایی و رنگبری با پراکسید هیدروژن، یکی از روش‌های پیشنهادی برای رنگبری بدون مصرف رنگبرهای کلردار (TCF) تلقی می‌گردد. رنگبری با پراکسید هیدروژن پس از تیماردهی با منگنز پراکسیداز، روشی مؤثر گزارش شده است. در یک آزمایش، استفاده از منگنز پراکسیداز، براقیت نهایی را ۱۰ واحد افزایش داد (۱۶). در آزمون دیگری و طی یک فرآیند طولانی رنگبری، استفاده همزمان از زایلاناز و منگنز پراکسیداز به همراه افزودن مستمر هیدروژن پراکسید، موجب بهبود مضاعف براقیت گردید. استفاده از زایلاناز قبل از تیماردهی با لاکاز و ترکیب واسط آن، لیگنین‌زدایی را بهبود می‌بخشد، هرچند تیماردهی همزمان با لاکاز، غیر مؤثر گزارش شده است (۸). همانطور که ذکر شد، استفاده از لاکاز به منظور رنگبری مشروط به دسترسی آسان به آن و قیمت ترکیب واسط مورد نیاز برای تخریب لیگنین است. لاکاز و منگنز پراکسیداز سطح یکسانی از رنگبری را ایجاد می‌کنند، ولی تولید انبوه لاکاز آسان‌تر بوده و دسترسی تجاری به آن آسان‌تر است.

لاکاز و منگنز پراکسیداز هر دو در مراحل اولیه باعث تیرگی خمیر کاغذ می‌شوند که در مراحل بعد و طی رنگبری و شستشو برطرف می‌شود (۱۷). جستجو برای یافتن انواع جدید آنزیم لاکاز و ترکیبات واسط آن با موفقیت‌هایی همراه بوده است. استخراج انواع جدیدی از لاکاز از منابع مختلف همانند باکتری‌های *Bacillus subtilis* و *Azospirillum Lipoferum* گزارش شده است. همچنین کاربرد ترکیبات واسط جدیدی از قبیل کمپلکس‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. بسیاری از پژوهشگران اثر ترکیبات واسط متداول لاکاز از قبیل ۱- هیدروکسی بنزوتریازول^۲ (1-HBT) و ۲ و ۲ - آزینوبیس (۳-اتیل بنزوتیازولین - ۶ - سولفونات)^۳ یا (ABTS) را با انواع لاکاز مورد مطالعه و مقایسه قرار داده‌اند. دو ترکیب واسط 1-HBT و ABTS برای لیگنین زدایی مناسب‌تر از سایرین بوده ولی گران هستند.

سایر ترکیبات واسط از قبیل ویولوریک اسید^۴ را نیز می‌توان مورد استفاده قرار داد که البته باعث کاهش فعالیت لاکاز می‌شوند. لاکاز و ترکیبات واسط آن باعث افزایش براقیت خمیرهای با مقدار لیگنین کم می‌شود و در خصوص خمیرهای با مقدار لیگنین زیاد، موجب کاهش لیگنین گردیده ولی براقیت به همراه نخواهد داشت (۱۱). انواع مختلف لاکاز به طرق متفاوتی با ترکیبات واسط واکنش می‌دهند و لازم است قبل از استفاده، اثر ترکیبی آنها مورد آزمون قرار گیرد. تیمار خمیر کاغذ با لاکاز و ترکیبات واسط آن، باعث تخریب بخشی از لیگنین موجود در خمیر می‌شود، در حالیکه استخراج قلیایی خمیر و تیمار مجدد آن با لاکاز، باعث خروج مقدار بیشتری لیگنین می‌شود. با وجود مزایای فراوان استفاده از آنزیم‌های اکسید کننده در رنگبری خمیر کاغذ، به علت قیمت بالای آنها و به اعتقاد بسیاری از کارشناسان، این فناوری هنوز توجه اقتصادی ندارد. البته حساسیت منگنز پراکسیداز به دسترسی مستمر به مقدار زیادی پراکسید هیدروژن و نیاز به استفاده از یک ترکیب واسط ارزان قیمت، مؤثر و غیرسمی برای لاکاز، مشکلات اساسی دیگری هستند که تحقیقات بیشتری در این زمینه را طلب می‌کند (۴).

۳- کاربرد آنزیم‌ها در بازیافت الیاف

هدف اصلی از بازیافت کاغذ، جوهر زدایی و زدایش سایر آلاینده‌ها ضمن حفظ خواص نوری و مقاومتی الیاف است. از آنزیم‌ها می‌توان به منظور افزایش نرخ آبگیری (آبکشی) از خمیر کاغذ، تسهیل زدایش آلاینده‌ها و افزایش قدرت پیوند الیاف بازیافتی

1. Glucose Oxidase
2. 1-hydroxybenzotriazole
3. 2,2-azino-bis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate)
4. Violuric acid

استفاده کرد (۱۳). مقاومت به آبیگری الیاف بازیافتی بر تشکیل ورقه کاغذ اثر نامطلوب داشته، سرعت عملکرد ماشین کاغذ سازی را کاهش و انرژی لازم برای خشک کردن کاغذ را افزایش می‌دهد. استفاده از آنزیم‌ها، جداسازی الیاف در مراحل شستشو و شناور سازی را تسهیل نموده و در نتیجه زدایش جوهر و سایر آلاینده‌ها را بهبود می‌بخشد

پالایش و آبیگری

استفاده مناسب از آنزیم اندوگلوکاناز^۱ می‌تواند میزان آبیگری الیاف بازیافتی را در مقایسه با افزودن پلیمرها، بیشتر افزایش دهد. اعمال تیمار آنزیمی مستلزم زمان ماندگاری بیشتر خمیر و اختلاط کافی آن (برای اثر گذاری بر ساختار سطح الیاف) می‌باشد. در اسیدیته، دما و غلظت مناسب و در صورت اختلاط کافی، مدت زمان کوتاه ۱۵ دقیقه برای تیماردهی آنزیمی کفایت می‌کند. مقدار مناسب آنزیم و زمان تیماردهی آن به چگونگی آماده سازی و فعالیت آنزیم بستگی دارد. افزودن آنزیم قبل از پالایش، ضمن حفظ خصوصیات مقاومتی از مقدار پالایش و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای آن می‌کاهد (۲۱). به عبارت دیگر به این ترتیب می‌توان در یک سطح مشخص از پالایش، خواص مقاومتی را با استفاده از آنزیم‌ها بهبود بخشید. افزودن آنزیم پس از پالایش، درجه روانی خمیر را افزایش می‌دهد و در نتیجه سرعت ماشین کاغذسازی افزایش می‌یابد.

پالایش به کمک تیمار آنزیمی می‌تواند موجب کاهش غلظت دوغاب خمیر در هداکس و در نتیجه شکل‌گیری بهتر کاغذ، افزایش خواص مقاومتی، کاهش وزن پایه و در مجموع استفاده بیشتر از الیاف بازیافتی شود. لازم به ذکر است طبق تحقیقات انجام شده، استفاده از تیمار آنزیمی با مقدار کم آنزیم توصیه می‌گردد، چرا که اندوگلوکاناز به بخش بی‌شکل سلولوز حمله نموده و باعث کاهش سریع مقاومت الیاف می‌شود.

کارایی تیمار آنزیمی به نوع الیاف نیز بستگی دارد. در مقایسه با الیاف شیمیایی، الیاف مکانیکی مقاومت بیشتری نسبت به فعالیت سلولاز از خود نشان می‌دهند. از آنجا که بازگردانی قدرت پیوند به الیاف بازیافتی بسیار مهم است و با توجه به آنکه این الیاف معمولاً به کربنات کلسیم آغشته هستند، عملکرد قلیایی آنزیم سلولاز یکی از خصوصیات مطلوب آن تلقی می‌شود. نشاسته مورد استفاده در آهار زنی^۲ کاغذ می‌تواند در آب کارخانه‌های بازیافت الیاف تجمع کرده و فرآیند آبیگری را با مشکلاتی مواجه کند. در این موارد آنزیم آلفا-آمیلاز^۳ می‌تواند آبیگری را احتمالاً به دلیل کاهش مواد جامد آب برگشتی، بهبود بخشد. شواهدی وجود دارد که تیماردهی بوسیله آنزیم آمیلاز، آبیگری خمیر کاغذ بازیافتی را افزایش داده و در نتیجه موجب افزایش سرعت ماشین کاغذ سازی می‌شود. کاغذ بازیافتی از منابع مختلفی تولید می‌شود. کاغذهای اداری ضایعاتی مخلوط (MOW)^۴، کاغذهای روزنامه کهنه و کاغذهای بسته‌بندی کنگره‌ای مستعمل (OCC)^۵، منابع اصلی تولید کاغذ بازیافتی هستند.

چسب‌ها، مواد پوشاننده و سایر اتصال دهنده‌های موجود در کاغذ بازیافتی، می‌توانند موجب تجمع مواد چسبناک در خمیر شوند (۹). چنانچه این مواد چسبناک با یکدیگر ادغام و ذرات بزرگتری را پدید آورند، می‌توانند مشکلاتی را در فرآیند تولید ایجاد نمایند و بنابراین باید آنها را از فرآیند خارج نمود. طبق گزارشهای موجود، یکی از انواع استراز^۶ در کاهش ابعاد و تعداد ذرات این مواد چسبناک مؤثر است.

1. Endoglucanases
2. Sizing
3. Alpha-amylase
4. Mixed Office Waste
5. Old Corrugated Containers
6. Esterase

مخلوط سلولاز و همی سلولاز می‌تواند موجب افزایش آبگیری از خمیرهای بازیافتی و مقوای لاینر^۱ شده و از مقدار مواد افزودنی پلیمری مورد نیاز برای افزایش مقاومت کاغذ بکاهد. البته سلولاز و زایلاناز در مواجهه با مواد فعال کننده سطحی آنیونی^۲ که معمولاً در بازیافت کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند، مشکلاتی را ایجاد می‌کنند. استفاده از مواد فعال کننده سطحی کاتیونی و یا غیر یونی می‌تواند باعث افزایش فعالیت سلولاز و زایلاناز شوند.

جوهر زدایی

یکی از کاربردهای عمده آنزیم‌ها در بازیافت الیاف، جوهر زدایی آنهاست. بیش از ۷۰ درصد MOW را کاغذهای فاقد پوششی تشکیل می‌دهد که بوسیله تونر چاپگرهای لیزری یا معمولی چاپ شده‌اند و جوهر زدایی از آنها بوسیله فرآیندهای قلیایی متداول، کار مشکلی است.

آنزیم سلولاز می‌تواند تا حدودی زدایش تونر چاپگرها از کاغذهای ضایعاتی اداری را تسهیل نماید. برای جوهر زدایی، مؤثر علاوه بر آنزیم سلولاز به یک ماده فعال کننده سطحی غیر یونی نیاز است. طبق گزارشهای علمی موجود، عملکرد سلولاز تغییر یافته به روش شیمیایی در بازیافت الیاف، مؤثرتر از آنزیم تغییر نیافته است. در مطالعه‌ای، پژوهشگران مشتقات کوپلیمر اکسید پلی اتیلن^۳ و مالئیک انیدرید^۴ را به گروه‌های آمینی آنزیم اضافه نموده و سپس آنزیم تغییر یافته را برای تیمار الیاف بازیافتی مورد استفاده قرار دادند. مشاهده شد که کاغذهای تولید شده از الیاف تیمار شده با سلولاز تغییر یافته خصوصیات فیزیکی مناسب‌تری از قبیل مقاومت کششی و پیوندهای داخلی بیشتر - نسبت به کاغذهای تولید شده با تیمار آنزیم غیر تغییر یافته - دارا هستند. سلولاز تغییر یافته در خصوص جدا سازی ذرات جوهر از الیاف طی جوهر زدایی به روش شناور سازی، مؤثرتر است.

طی مطالعه‌ای - در اثر تیماردهی با سلولاز تغییر یافته - درجه روانی، سفیدی و مقاومت کششی کاغذ به ترتیب ۳۱، ۱۳ و ۲۴ درصد افزایش یافت (۱۹). آنزیم سلولاز موجب کاهش واکنش متقابل ذرات جوهر و تونر با الیاف می‌گردد. در خصوص کاغذهای آهار زنی شده به روش قلیایی، پس از تنظیم اسیدیته به مقدار ۳ و افزودن یک ماده فعال کننده سطحی هیدروکربنی، این تیمار مؤثرتر خواهد بود. براساس مشاهدات میکروسکوپی، نقش عمده آنزیم سلولاز در جوهر زدایی، جدا سازی ذرات جوهر از الیاف و بیرون کشیدن آن از توده الیاف طی فرآیند مکانیکی از هم پاشیدگی است. به نظر می‌رسد آنزیم آلفا آمیلاز هم نقش مؤثری در جوهر زدایی از الیاف بازیافتی داشته باشد، هرچند هنوز مشخص نیست که مکانیزم عملکرد آن همانند سلولاز باشد.

سایر کاربردهای آنزیم‌ها در صنایع خمیر و کاغذ

الف - رسوب زدایی

آب مورد استفاده در فرآیند تولید کاغذ معمولاً حاوی مواد غذایی مناسب برای رشد میکروب‌ها می‌باشد. رشد میکروب‌ها - در صورت بسته بودن چرخه آب کارخانه و در نتیجه تمرکز ریزارگانیسیم‌ها بر روی مواد غذایی - و تجمع رسوبات می‌تواند مشکلات اساسی برای کارخانه ایجاد کنند. میکروارگانیسیم‌هایی که منجر به بروز چنین مشکلاتی می‌شوند، ممکن است هوازی^۵ یا غیر هوازی^۶ باشند. تشکیل لجن^۷ بر روی تجهیزات، معمولاً نتیجه چنین شرایطی است. تجمع لجن می‌تواند مشکلاتی از قبیل خرابی

1. Liner boards
2. Anionic surfactants
3. Polyethylene Oxide Copolymer
4. Maleic anhydride
5. Aerobic
6. Anaerobic
7. Slime

پمپ‌ها و یا توقف ماشین کاغذ سازی را به همراه داشته باشد اولین راهکار برای حل این مشکل، جلوگیری از تشکیل لجن با استفاده از مواد باکتری‌کش است. چنانچه لجن تشکیل و انباشته گردد، زدایش آن یکی از عملیات مهم در صنایع کاغذ سازی محسوب گردیده و پاک نمودن آن اغلب مستلزم توقف کامل خط تولید و گرمایشی قلیایی^۱ خط تولید است.

لجن یا زیست لایه^۲ عمدتاً از کربوهیدرات‌ها و پلیمرهای پروتئینی تشکیل شده‌اند. آنزیم‌هایی از قبیل آمیلاز و پروتئاز^۳ برای گرمایشی آنزیمی تجهیزات جرم گرفته، کاربرد مفیدی دارند. یکی از راه کارهای لجن زدایی از تجهیزات، تولید مقدار کافی از لجن توسط ارگانوسم‌ها، جدا سازی، غنی سازی و سپس انتخاب ارگانوسم‌هایی است که بر روی آن رشد می‌کنند. با این روش می‌توان منابعی برای استخراج آنزیم‌های جدید به منظور پاکسازی لجن‌ها، ایجاد نمود. روش مشابه دیگر، کشت دادن قارچ T. Versicolor بر روی مواد کلونیدی و صاف کردن محیط کشت آن به منظور استخراج آنزیم‌های جدید است. تجمع مواد کلونیدی^۴ و حل شونده^۵ به خصوص هنگامی که به منظور صرفه‌جویی در مصرف آب، از سیستم بسته می‌شود، مشکلاتی را ایجاد می‌کند. طی چند سال گذشته، آنزیم لیپاز^۶ به منظور زدایش مواد با پایه چربی^۷ از این آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته است (۲۵). اجزای کربوهیدراتی این مواد کلونیدی را می‌توان از طریق تیماردهی توسط آنزیم استرئاز که منجر به رسوب نمودن کربوهیدرات‌ها بر روی الیاف می‌شود، حذف نمود

ب- بهبود خواص الیاف

کوشش‌هایی به منظور ایجاد تغییر در الیاف به کمک آنزیم‌ها به عمل آمده است. آنزیم‌هایی مانند پراکسیداز و لاکاز برای پلیمر کردن و یا کوپلیمرسازی مواد مختلف با الیاف چوبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

اتصال گواپیاکول سولفونات^۸ به الیاف با استفاده از لاکاز، باعث انحلال بیشتر لیگنین در آب می‌شود، در حالیکه اتصال ۴- هیدروکسی فنیل استیک اسید^۹، تأثیر مثبتی در این خصوص ندارد ولی باعث افزایش گروه‌های کربوکسیلیک اسید، ماندگاری آب، مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذهای حاصل از خمیرهای با عدد کاپای زیاد می‌گردد. طبق گزارش‌های منتشر شده، ایجاد تغییر در الیاف با استفاده از گواپیاکول سولفونات در حضور آنزیم تیروزین^{۱۰}، تأثیر چندانی در بهبود خواص الیاف ندارد. آنزیم لاکاز، پلیمریزاسیون ترکیبات آکرلیک به لیگنوسولفانات^{۱۱} را تسریع می‌کند. این آنزیم در حضور پراکسیدهای خاص باعث اتصال آکرلامید^{۱۲} به لیگنین می‌شود. تیمار لیگنین در حضور آنزیم لاکاز باعث اتصال آن با پلیمرهای کربوهیدراتی الیاف چوبی می‌شود. با توجه به شواهد موجود، آنزیم لاکاز همچنین قدرت پیوند تخته فیبرهای تولید شده از الیاف نوئل نروژی و راش را افزایش داده است (۴). ترکیبات محلول در آب خمیر ترمومکانیکی نوئل این پیوندها را تقویت کرده و در صورتی که این ترکیبات از دست بروند، اثر آن را می‌توان با یک ترکیب واسط جبران نمود. ترکیبات واسط، قادرند خواص مقاومتی خمیر کرافت رنگبری نشده تغییر یافته با لاکاز را افزایش دهند. آنزیم‌های پراکسیداز و اکسیداز نیز برای ایجاد تغییر در پلیمرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

1. Caustic boil outs
2. Biofilm
3. Proteases
4. Colloidal
5. Dissolved
6. Lipase
7. Lipid-based Material
8. Guaiacol Sulfonate
9. 4-hydroxyphenylacetic acid
10. Tyrosine
11. Lignosulfanate
12. Acrylamide

با استفاده از پراکسیداز حاصل از ترب کوهی^۱ و یا پلی فنول اکسیداز^۲ سیبزمینی می توان اجزای لیگنین با وزن مولکولی کم را ته نشین و در نتیجه از محیط خارج کرد. بکارگیری منگنز پراکسیداز در حلال های آلی، امکان پلیمریزاسیون گویایاکول و سایر ترکیبات فنولی و آمین های آروماتیک را میسر می سازد (۲۸). از آنجا که بسیاری از مواد واکنش دهنده با آنزیم های اکسید کننده انحلال پذیری ناچیزی در آب دارند و با توجه به توانایی عملکرد این آنزیم ها در محلول های آلی و ایجاد تغییر در ترکیبات پلیمری، امکان انجام بسیاری از واکنش ها میسر شده است. با وجود آنکه آنزیم ها به عنوان کاتالیزور معمولاً موجب تشکیل پیوند می گردند، جهت دهی و کنترل واکنش های حاصله به خصوص در صورت استفاده از پلیمرهای پیچیده ای مانند لیگنین و الیاف چوبی، میسر نیست. آنزیم سلولاز قادر است انعطاف پذیری الیاف را افزایش داده و در نتیجه خواص خمیر را بهبود بخشد. این موضوع به خصوص در مورد الیاف زبر با دیواره های ضخیم حاصل از چوب دوگلاس - فر صادق است. بکارگیری یک میلی گرم پروتئین سلولاز در ازای هر گرم خمیر خشک، درجه روانی خمیر را افزایش و زبری آن را کاهش داده و در نتیجه چگالی و نرمی کاغذ دست ساز را بهبود می بخشد. البته تیماردهی بیش از حد با آنزیم، سطوح الیاف را ساییده و خواص مقاومتی خمیر را کاهش می دهد.

از آنجا که فرآیند پالایش در مورد خمیرهای دارای الیاف بلند و زبر تأثیر کمتری داشته و بیشتر منجر به از هم پاشیدگی الیاف کوتاه می شود، چنانچه قبل از تیماردهی با آنزیم، خمیر را با توجه به طول الیاف آن تفکیک کنند، نتایج رضایت بخش تری حاصل خواهد شد (۲۰). پژوهشگران موفق شدند با تیماردهی جداگانه خمیرهای تفکیک شده - هر یک تحت شرایط مطلوب خود - و سپس تلفیق مجدد آنها، مقاومت کششی خمیر حاصله را در حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد افزایش دهند. آنزیم سلولاز و زایلاناز همچنین قادرند چگالی کاغذ دست ساز حاصله از خمیر کرافت را افزایش دهند. ظاهراً اثر مفید آنزیم سلولاز و زایلاناز بر خواص خمیر کاغذ، از بین بردن زبری سطح الیاف و در نتیجه افزایش سطح موجود برای ایجاد پیوندهای بین الیاف است. خمیرهای مکانیکی مقاومت بیشتری نسبت به اثر تیمار آنزیمی از خود نشان می دهند. آنزیم لاکاز نیز قادر به افزایش پیوند بین لیفی در الیاف مکانیکی است، ولی احتمالاً مکانیزم عملکرد آن با سلولاز و زایلاناز متفاوت است.

نتیجه گیری

اخیراً در صنایع تولید خمیر و کاغذ کشورهای پیشرو، استفاده از فناوری های دوست دار محیط زیست توسعه یافته و مورد تأکید قرار گرفته است. در این خصوص، موارد متعددی از کاربرد مناسب آنزیم ها در این مقاله پیشنهاد شده است. امروزه استفاده از زایلاناز در پیش رنگبری خمیر کرافت و کاربرد آنزیم های مختلف به منظور بازیافت کاغذ در مقیاس تجاری مطرح است. در آینده نزدیک، امکان تولید محصولاتی با ارزش افزوده مناسب و با استفاده از فرآیندهای آنزیمی تحقق خواهد یافت. البته چنانچه پیشنهاد جدیدی در خصوص استفاده از آنزیم ها، با روشهای موجود قابل انطباق نباشد، تغییر فرآیند و یا آنزیم پیشنهادی اجتناب ناپذیر است. اتخاذ تصمیم در این خصوص بستگی به جنبه های اقتصادی فرآیند و قابلیت تغییر فناوری موجود دارد. با توجه به روند موجود، کاربرد آنزیم ها در صنایع خمیر و کاغذ کشور و ایجاد تغییر در آنها به منظور استفاده بهینه در این صنعت اجتناب ناپذیر بوده و انجام مطالعات آزمایشگاهی و نیمه صنعتی در این زمینه قویاً توصیه می گردد.

1. Horse radish
2. Polyphenoloxidase

منابع و مآخذ:

1. Beg, Q. K.; Kapoor, M.; Mahajan, L.; Hoondal, G. S. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 56, 326-338.
2. Dence, C. W.; Reeve, D. W. In *Pulp bleaching-principles and practice*; 1996, Tappi Press, Atlanta, pp 365-377.
3. Kinrk, T. K.; Jeffries, T. W. In *Enzymes for pulp and paper processing*; 1996, American Chemical Society: Atlanta, pp 1-14.
4. Jacobs-Young, C. J.; Gustafson, R. R.; Heitmann, J. A. *Paper and Timber* 2000, 82, 114-119.
5. Richardson, J. D.; Wong, K. K. Y.; Clark, T. A. *J. Pulp Pap. Sci.* 1998, 24, 125-129.
6. Pere, J.; Siika-Aho, M.; Viikari, L. *Tappi J.* 2000, 82, 1-8.
7. Gliese, T.; Kleemann, S.; Fischer, K. *Pulp Pap. Can.* 1998, 99, 171-174.
8. Jiang, Z.-H.; Van Lierop, B.; Berry, R. *Tappi J.* 2000, 83, 167-175.
9. Chakar, F. S.; Allison, L.; Ragauskas, A. J.; McDonough, T. J.; Sezgi, U. O. *Tappi J.* 2000, 83, 62.
10. Morris, D. D.; Gibbs, M. D.; Chin, C. W. J.; Koh, M. H.; Wong, K. K. Y.; Allison, R. W.; Nelson, P. J.; Bergquist, P. L. *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 64, 1759-1765.
11. Duran, N.; Milagres, A. M. F.; Esposito, E.; Haun, M. In *Enzymatic Degradation of Insoluble Carbohydrates 1995* Saddler, J. N.; Penner, M. H., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, pp 332-338.
12. Clarke, J. H.; Davidson, K.; Rixon, J. E.; Halstead, J. R.; Franssen, M. P.; Gilbert, H. J.; Hazlewood, G. P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000, 53, 661-667.
13. Wong, K. K. Y.; James, C. S.; Campion, S. H. *J. Pulp Pap. Sci.* 2000, 26, 377-383.
14. Yu, H. S.; Wang, C. H.; Wen, X. H.; Fu, S. Y.; Huang, X. Y. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry 1997, Quebec, 130-131-130-134.
15. Li, K.; Xu, F.; Driksson, K. E. L. *Appl. Environ. Microbiol.* 1999, 65, 2654-2660.
16. Sreenath, H. K.; Yang, V. W.; Burdsall, H. H.; Jeffries, T. W. In *Enzymes for Pulp and Paper Processing 1996*, Jeffries, T. W.; Viikari, L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, pp 267-279.
17. Fitzhenry, J. W.; Hoekstra, P. M.; Glover, D. *Tappi Pulping Conference 2000*,
18. Treimanis, A.; Leite, M.; Eisimonte, M.; Viestrus, U. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 1999, 13, 53-57.
19. Dykstra, G. M.; Stoner, M. T. *Tappi Biological Sciences Symposium 1997*, Tappi Press, Atlanta, San Francisco, 117-123.
20. Zhang, X.; Cai, Y.; Stebbings, D.; Beatson, R. P.; Saddler, J. N. 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry 1998, Vancouver, C151-C154.
21. Francis, D. W.; Ouchi, M. D. *J. Pulp Pap. Sci.* 2001, 27, 289-295.
22. Mustranta, A.; Buchert, J.; Spetz, P.; Holmbom, B. *Nordic Pulp & Paper Res. J.* 2001, 16, 125-129.
23. Thornton, J.; Ekman, R.; Holmbom, B.; Pettersson, C. J. *Wood Chem. Technol.* 1994, 14, 177-194.
24. Lund, M.; Ragauskas, A. J. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 55, 699-703.
25. Chandra, R. P.; Ragauskas, A. J. *Tappi Pulping Conference 2001*, Tappi Press, Atlanta.
26. Mai, C.; Majcherczyk, A.; Huttermann, A. *Enzyme Microb. Tech.* 2000, 27, 167-175
27. Felby, C.; Pedersen, L. S.; Nielsen, B. R. *Holzforchung* 1997, 51, 281-286
28. Iwahara, K.; Honda, Y.; Watanabe, T.; Kuwahara, M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000, 54, 104-111.

Application of Biotechnology in Pulp and Paper Industry

A.H.Hemmasi

Assistant Prof. of Wood & Paper Engineering Dept., Science and Research Branch, IAU

Abstract

A difficult period has globally begun for pulp and paper industry. The consumer standards are high and production is severely competitive. In some countries, the necessity for reducing production costs, has caused integration of the companies and their profitability has been affected and restricted by factors such as globalization, environmental concerns and competition. Pulp and paper production is a large capital – intensive industry where production capacity has a major role in its survival. On the other hand, paper consumption per capita is increasing in the world and so in Iran. To meet this demand, we need to find new methods for optimum and efficient usage of lignocellulosic resources with less environmental affects. Development of chemical conversion industries based on sustainable use of lignocellulosic resources of Iran can justify renewal of the existing pulp and paper industries and utilization of biotechnology as a strategic solution in midterm and long term. In this research the current problems of Iranian pulp and paper industries were identified and then some applications of different enzymes in pulp and paper production process, bleaching, fiber recovery and deinking, deposit removal, fiber property improvement and reduction of environmental pollutants were investigated.

Key words: biotechnology, enzyme, pulp and paper, bleaching, recycling, deinking