

بررسی آنزیم‌های کاربردی و نقش آن‌ها در صنعت خمیر و کاغذ

صالح قهرمانی*، سحاب حجازی، سعید مهدوی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

دانشیار بخش تحقیقات علوم چوب و فرآورده های آن، عضو هیئت علمی موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، تهران، ایران

s.ghahramani@ut.ac.ir

چکیده

امروزه با ورود آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزورهای زیستی به صنعت خمیر و کاغذ، شاهد پیشرفت این صنعت، بهبود کیفیت کاغذهای تولیدی، صرفه‌جویی در منابع سلولزی و افزایش بازدهی محصول هستیم. این مقاله به تبیین نقش مهم‌ترین آنزیم‌های صنعتی مورد استفاده شامل سلولاز، همی سلولاز، اندوگلوکاناز، لاکاز، لیپاز و استراز در صنعت خمیر و کاغذ می‌پردازد. نتایج نشان داده است که آنزیم‌های ذکر شده، دارای مزایایی نظیر کاهش نیاز به مواد شیمیایی، بهبود کیفیت رنگ‌بری، افزایش استحکام و خواص مقاومتی کاغذ، جوهرزدایی و حذف مواد پلیمری چسبناک از خمیر کاغذ هستند. از این رو سبب بهبود کیفیت کاغذهای تولیدی بدون آسیب زیست محیطی می‌شوند. با توجه به نقش موثرتر آنزیم‌ها در صنعت کاغذسازی، نسبت به روشهای سنتی، لزوم بررسی بیشتر روی آنزیم‌های صنعتی و کاربرد آن‌ها در پروسه تولید خمیر و کاغذ به منظور پیشرفت هرچه بیشتر صنعت کاغذسازی ضروری به نظر می‌رسد.

کلمات کلیدی: صنعت خمیر و کاغذ، سلولاز، همی سلولاز، لیپاز، زیست محیطی

مقدمه

بیوشیمیایی را کاتالیز می‌کنند و از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی، سبب افزایش سرعت این واکنش‌ها می‌شوند (۲). امروزه با راه‌یابی آنزیم‌های تجاری به صنعت خمیر و کاغذ، شاهد بهبود کیفیت کاغذهای باطله و ضایعات بازیافتی کاغذ هستیم. به طوری که کاغذهای بازیافتی حاصل از فرآیندهای آنزیمی از کیفیت، استحکام و سفیدی خوبی برخوردار هستند (۱). یکی از نقش‌های پراهمیت آنزیم‌های مورد استفاده در صنعت خمیر و کاغذ، رنگ‌بری و

صنعت خمیر و کاغذ از دیرباز با چالش فرآیندهای تولیدی سنتی که نیازمند مقادیر زیاد آب، انرژی و مواد شیمیایی بوده‌اند، مواجه بوده است. یکی از موارد مقابله با این چالش بزرگ، استفاده از آنزیم‌ها در این صنعت می‌باشد که امروزه اهمیت قابل‌توجهی یافته است. آنزیم‌ها سبب حفظ منابع شده و موجب بهبود کیفیت و عملکرد می‌شوند. آنزیم‌ها در واقع کاتالیزورهای زیستی هستند که واکنش‌های

سفیدسازی الیاف سلولز موجود در خمیر شیمیایی کاغذ می‌باشد. همچنین آنزیم‌ها قادر به حذف مواد پلیمری چسبناک و آلاینده‌ها می‌باشند، که هر دو مورد موجب کاهش کیفیت کاغذ می‌شوند (۹). این مقاله به بررسی نقش آنزیم‌های صنعتی مورد استفاده در چهار فرآیند مهم صنعت خمیر کاغذ یعنی خمیرسازی، رنگ‌بری، جوهرزدایی و حذف آلاینده‌های ناشی از مواد افزودنی می‌پردازد. فرآیند خمیرسازی شامل قطعه قطعه کردن تنه‌های درختان، ساییدن و نرم کردن آن‌ها در حضور آب به منظور جداسازی الیاف سلولز از یکدیگر و جداسازی آن‌ها از بافت لیگنین احاطه کننده آن‌ها (مواد اولیه لیگنوسلولزی) می‌باشد. فرآیند رنگ‌بری به منظور سفید کردن خمیر کاغذ، از طریق ایجاد تغییر و یا حذف گروه‌های رنگ‌ساز موجود در آن صورت می‌گیرد. فرآیند جوهرزدایی و حذف آلاینده‌ها از خمیر کاغذ، دو فرآیند بسیار با اهمیت در سیستم بازیافت کاغذ محسوب می‌شوند (۱۵). در ادامه، به بررسی این آنزیم‌های صنعتی می‌پردازیم.

آنزیم سلولاز

یکی از مهمترین آنزیم‌های مورد استفاده در صنعت خمیر و کاغذ، آنزیم سلولاز می‌باشد که در تجزیه سلولز به کار می‌رود. سلولز، پلی‌ساکارید ساختاری و خطی موجود در گیاهان به شمار می‌رود و متشکل از واحدهای گلوکز با پیوند $\beta(1\rightarrow4)$ است. این آنزیم به صورت کمپلکس آنزیمی متشکل از سه آنزیم اندوگلوکوناز (اندو $\beta(1\rightarrow4)$ -گلوکوناز)، اگزوگلوکوناز (سلوبیوهیدرولاز) و β -گلوکوزیداز (سلوبیاز) عمل می‌کند (۸). اندوگلوکوناز که کربوکسی متیل سلولاز نیز نامیده می‌شود، به طور تصادفی به بخش آمورف سلولز حمله کرده و راه را برای عمل آنزیم

اگزوگلوکوناز باز می‌کند. اگزوگلوکوناز موجب جدا شدن یک یا دو مولکول گلوکز از سر غیر احیاکننده یا احیاکننده زنجیره سلولز می‌شود و β -گلوکوزیداز، سبب شکستن پیوندهای گلیکوزیدی در دیمرهای قندی شده و سلوبیوز را به گلوکز تبدیل می‌کند (۱۱ و ۴). یکی از کاربردهای مهم سلولاز در صنعت خمیر و کاغذ، در فرآیند خمیرسازی می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که افزودن آنزیم‌های سلولاز، همی‌سلولاز و پکتیناز به خمیر کاغذ، سبب بهبود کیفیت خمیر کرافت و بهبود پالایش خمیر و لیگنین‌زدایی می‌شود. بنابراین در حضور این سه آنزیم، خواص مقاومتی الیاف افزایش پیدا می‌کند (۷). آنزیم سلولاز می‌تواند انعطاف‌پذیری الیاف را افزایش دهد و در نتیجه، خواص خمیر را بهبود بخشد. این موضوع به خصوص در مورد الیاف زبر با دیواره‌های ضخیم صادق است. بکارگیری یک میلی‌گرم 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 دست‌ساز را بهبود می‌بخشد. البته تیماردی بیش از حد با آنزیم، سطوح الیاف را ساییده و خواص مقاومتی خمیر را کاهش می‌دهد. طبق گزارش‌های موجود، استفاده از سلولاز در تولید خمیر کاغذ از کاج رادپاتا، موجب افزایش براقیت و انرژی مصرفی در مرحله پالایش شده، درحالی‌که اعمال تیمار سلوبیوهیدرولاز بر خمیر مکانیکی حاصله از چوب نوئل، انرژی مصرفی پالایش را کاهش داده است (۱۴). آنزیم سلولاز همچنین با هیدرولیز میکروفیبریل‌های اطراف فیبر اصلی، سبب آزادسازی تونر و ذرات جوهر از سطوح فیبر و در نتیجه، افزایش شدت آب‌گیری در ماشین کاغذ می‌شود (۱۳).

همی سلولاز

آنزیم‌های همی سلولاز، قادر به تجزیه همی سلولز هستند. همی سلولز شامل مجموعه‌ای از پلی ساکاریدهای متصل به سلولز موجود در دیواره‌ی سلولی گیاهان می‌باشد. از جمله این پلی ساکاریدها می‌توان به β -D-گلوکان‌ها، پلی گالاتورانان‌ها و هتروپلی ساکاریدهای متشکل از مانوز، گزیلوز و گالاتوز اشاره کرد. همی سلولازها می‌توانند به عنوان یک گلیکوزید هیدرولاز عمل نمایند و پیوندهای گلیکوزیدی بین واحدهای مونوساکاریدی را هیدرولیز کنند و یا به صورت کربوهیدرات استراز عمل کرده و پیوندهای استری ساختار را در هم بشکنند (۸). دو آنزیم بسیار پر ارزش در این خانواده که نقش مهمی در پیشرفت صنعت خمیر کاغذ داشته‌اند، گزیلاناز (زایلاناز) و ماناناز هستند. امروزه مشخص شده است که هر دو آنزیم ذکر شده، نقش بسیار موثری در فرآیند رنگ‌بری دارند. گزیلاناز در صنایع خمیر و کاغذ می‌تواند در پیش‌رنگ‌بری خمیر کرافت، مورد استفاده قرار گیرد. در ضمن، استفاده از این آنزیم می‌تواند نگرانی‌های مربوط به آلودگی زیست محیطی کلر در فرآیند رنگ‌بری را تا اندازه قابل توجهی کاهش دهد. گزیلاناز سبب بهبود روند استخراج لیگنین در طی پروسه‌ی تولید یا بازیافت کاغذ شده و پیوند بین لیگنین و کربوهیدرات‌ها را دستخوش تغییرات کرده و یا گزیلان رسوب کرده روی الیاف را جداسازی نماید (۱۲). گزیلاناز قادر است استخراج لیگنین را بهبود بخشیده، تغییراتی در پیوند میان لیگنین و کربوهیدرات‌ها ایجاد نماید و یا گزیلان (زایلان) دوباره رسوب کرده بر روی الیاف را بزدايد. به‌طور کلی، هر دو آنزیم گزیلاناز و ماناناز با حذف بخشی از

گزیلان موجود در الیاف سلولزی خمیر کاغذ، میزان دسترسی مواد شیمیایی رنگ‌بر و اکسیدکننده به الیاف کاغذ را افزایش می‌دهند. البته باید توجه داشت که حذف کلی گزیلان، باعث کاهش استحکام خمیر کاغذ می‌شود. در عمل رنگ‌بری، هدف اصلی خروج لیگنین و کروموفورها از ساختار خمیر کاغذ است. تحقیقات نشان داده‌اند که مخلوطی متشکل از سلولاز و همی سلولاز می‌توانند موجب افزایش آب‌گیری از خمیرهای بازیافتی و مقوای لاینر شوند و همچنین مقدار مواد افزودنی پلیمری مورد نیاز برای افزایش مقاومت کاغذ را کاهش دهند (۱۶).

اندوگلوکاناز

آنزیم اندوگلوکاناز نیز مانند سلولازها و همی سلولازها سبب تجزیه ساختار سلولز می‌شود. این آنزیم باعث شکست پیوندهای β -گلیکوزیدی بین واحدهای گلوکزی سازنده‌ی سلولز دیواره سلولی گیاهان می‌شود. یکی از نقش‌های مهم این آنزیم در صنعت خمیر و کاغذ، افزایش میزان آب‌گیری الیاف بازیافتی در مقایسه با افزودن پلیمرها است. افزودن آنزیم اندوگلوکاناز قبل از فرآیند پالایش، علاوه بر حفظ خصوصیات مقاومتی، سبب کاهش میزان پالایش و در نتیجه، کاهش انرژی مورد نیاز برای آن می‌شوند. بنابراین سبب بهبود خواص مقاومتی در سطح مشخصی از فرآیند پالایش می‌شوند. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن آنزیم اندوگلوکاناز به خمیر کاغذ پس از پالایش، درجه روانی خمیر را افزایش داده و در نتیجه، سرعت ماشین کاغذسازی را بالا می‌برند. تیمار آنزیمی با اندوگلوکاناز، می‌تواند سبب کاهش غلظت دوغاب خمیر در هدباکس و بنابراین شکل‌گیری بهتر کاغذ، افزایش خواص مقاومتی، کاهش وزن پایه و

استفاده بهینه‌تر از الیاف بازیافتی شود. البته در هنگام تیمار آنزیمی با اندوگلوکاناز، باید از مقدار کم این آنزیم استفاده کرد. چون بررسی‌ها نشان داده‌اند که اندوگلوکاناز به بخش بی‌شکل سلولوز حمله کرده و باعث کاهش سریع مقاومت الیاف می‌شود (۶). استفاده از آنزیم اندوگلوکاناز در صنعت خمیر و کاغذ، می‌تواند منجر به کاهش طول زنجیره‌ها و کاهش گرانروی شده و واکنش‌پذیری خمیر تولید شده از چوب را افزایش دهد. بررسی‌ها نشان داده که بکارگیری اندوگلوکاناز در هیدرولیز خمیر کاغذ، موثرتر از بکارگیری آنزیم سلوبیوهیدرولاز است (۳).

لاکاز

آنزیم لاکاز، یک نوع اکسیداز حاوی مس محسوب می‌شود که در بسیاری از گیاهان، قارچ‌ها و میکروارگانیسم‌ها وجود دارد. لاکاز باعث اکسیداسیون الکترونی فنل‌ها یا ترکیبات شبه فنلی می‌شود. این آنزیم در صنعت خمیر و کاغذ نیز کاربرد دارد. از جمله مهم‌ترین نقش‌های این آنزیم در صنعت خمیر و کاغذ، پلیمرسازی یا کوپلیمرسازی مواد مختلف با الیاف چوبی است. برای مثال، تیمار لیگنین در حضور لاکاز، موجب اتصال آن به پلیمرهای کربوهیدراتی موجود در الیاف چوبی می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهند که آنزیم لاکاز، قدرت پیوند تخته فیبرهای تولید شده از الیاف نوئل نیروژی و راش را افزایش می‌دهد (۷). لاکاز از طریق پیوند بین الیاف، موجب بهبود خواص مقاومتی کاغذ و کاهش مصرف انرژی در تولید خمیر به روش مکانیکی می‌شود (۱۴).

لیپاز

آنزیم لیپاز از خانواده استرازا محسوب می‌شود و آنزیم هیدرولیز کننده چربی‌هایی نظیر تری‌آسیل

گلیسرول‌ها به شمار می‌رود. این آنزیم سبب شکستن پیوندهای استری در ساختمان چربی‌ها می‌شود. امروزه این آنزیم به چند منظور در صنعت خمیر و کاغذ مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال، لیپاز با هیدرولیز گروه‌های استری، موجب شکسته شدن جوهر چاپ به ذرات کوچک‌تر و جدا شدن آن‌ها از سطوح فیبر می‌شود (۱۳). همچنین لیپاز می‌تواند برای هیدرولیز تری‌آسیل گلیسرول‌های آزاد شده در خلال خمیرسازی مکانیکی و پیشگیری از مشکلات تولید قیر مورد استفاده واقع شود. یکی از کاربردهای مهم آنزیم لیپاز در صنعت کاغذسازی، حذف آلاینده‌های پلیمری چسب‌دار است که در حین مصرف کاغذ به آن افزوده می‌شوند مانند چسب‌ها، مواد پوشاننده، تمبرهای پستی و برچسب‌ها. این مواد موجب تشکیل تجمع‌های بزرگ چسبناک شده و در نتیجه، مشکلاتی را برای خط تولید ایجاد می‌کنند. لیپاز نقش مهمی در جداسازی و حذف آنزیمی این آلاینده‌ها از خمیر کاغذ باطله دارد (۱۳).

استراز

نقش آنزیم‌های استراز، هیدرولیز پیوند استری درون ساختار زیستی است. این آنزیم نیز در صنعت خمیر و کاغذ به منظور کاهش اندازه و تعداد آلاینده‌های پلیمری چسب‌دار مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). همان‌طور که در بخش لیپاز اشاره شد، چسب‌ها، مواد پوشاننده و سایر اتصال دهنده‌های موجود در کاغذ بازیافتی، می‌توانند موجب تجمع مواد چسبناک در خمیر کاغذ شوند. اگر این مواد چسبناک با یکدیگر ادغام و ذرات بزرگ‌تری را ایجاد کنند، می‌توانند سبب بروز مشکلات در فرآیند تولید شوند. از این‌رو، باید آن‌ها را از پروسه تولید خارج نمود (۳).

نتیجه‌گیری

نیاز به مواد شیمیایی را کاهش می‌دهند. همچنین از آن‌ها می‌توان در فرآیند رنگ‌بری و سفیدسازی الیاف سلولزی بازیافتی و حذف لیگنین استفاده نمود. استفاده از آنزیم‌ها در خمیرسازی موجب کاهش انرژی مصرفی و افزایش خواص مقاومتی کاغذ می‌شود. به منظور انجام فرآیند جوهرزدایی و شکستن ذرات جوهر چاپ، می‌توان از آنزیم‌هایی نظیر لیپاز بهره برد. همچنین می‌توان از آنزیم‌ها به منظور حذف مواد پلیمری چسبناک متصل به الیاف سلولزی بهره برد (۱۴، ۱۳، ۱۵، ۶، ۳، ۹، ۱۲، ۱۰ و ۷) با در نظر گرفتن تمام مزایای ذکر شده، لزوم بررسی بیشتر روی آنزیم‌های صنعتی و چگونگی استفاده از آن‌ها در پروسه تولید خمیر و کاغذ در جهت پیشرفت صنعت کاغذسازی، ضروری می‌نماید.

باید در نظر داشت که استفاده از روش‌های سنتی موجود در فرآوری خمیر کاغذ که شامل مراحل خمیرسازی، رنگ‌بری، جوهرزدایی و حذف آلاینده‌های ناشی از مواد افزودنی است، معمولاً کم بازده بوده و از نظر زیست محیطی هزینه‌بر هستند. از این‌رو، لزوم استفاده از فناوری دوستدار محیط زیست با تاکید بر حفظ و تمدید منابع چوب، از طریق بازیافت الیاف سلولزی در دنیای امروزی ضرورت می‌یابد. آنزیم‌ها با توجه به خصوصیات ساختاری و عملکردیشان، یکی از بهترین گزینه‌ها برای پیشرفت و بهبود صنعت خمیر و کاغذ هستند. از جمله فواید بکارگیری آنزیم‌ها در صنعت خمیر کاغذ، می‌توان به این موارد اشاره کرد: آنزیم‌ها با افزایش بازدهی فرآیند تولید خمیر و کاغذ،

References

- ۱- لکوریج ت. م.، موقرنژاد ک.، (۲۰۰۴). استفاده از تکنولوژی آنزیم در فرآوری خمیر و بازیافت کاغذ باطله، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران.
- 2-Aehle W., (2007). Enzymes in Industry, Production and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. k Ga A, weinheim, 517.
- 3-Cohen R., Suzuki M.R., Hammel K.E., (2005). Processive endoglucanase active in crystalline cellulose hydrolysis by the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*, *Appl Environ Microbiol.*, 71(5): 2412-2417.
- 4-Endler A, Persson S, (2011). Cellulose synthases and synthesis in Arabidopsis, *Mol Plant*, 4: 199-211.
- 5-Fitzhenry J.W., Hoekstra P.M., Glover D., (2000). Clean Method for Stickies Control with Stick Away Enzyme in ONP Pulps in: Tappi pulping, process and product quality conference, Boston, MA.
- 6-Francis D.W., Ouchi V., (2001). Effect of dissolved and colloidal solids on newsprint properties, *Journal of pulp and paper science*, 27(9): 289-295.
- 7-Jacobs C., Gustafsson R., Heitman J., (2000). *Paper and Timber*, 82: 114-119.
- 8-Jarle Horn S., Vaaje-Kolstad G., Westereng B., Eijsink V., (2012). Novel enzymes for the degradation of cellulose. *Biotechnology for Biofuels*, 5: 45.

فهرست منابع

- 9-Kenealy W.R., Jeffries T.W., (2003). Enzyme Processes for pulp and paper. A Review of Recent Developments. American chemical Society, 210-239.
- 10-Mustranta A., Buchert J., Spetz P., Holmbom B., (2001). Treatment of mechanical pulp and process waters with lipase, Nordic pulp and paper research journal, 16(2): 125-129.
- 11-Pauly M., Keegstra K., (2008). Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels, Plant J., 54: 559-568.
- 12-Sreenath H.K., Yang V.W., Burdsall H.H., Jeffries T.W., (1996). In enzymes for pulp and paper Processing, American Chemical Society: Washington, DC, pp: 267-279.
- 13-Sykes M., Klungness J.H., Tan F., Abubakr S., (1997). Enzymatic removal of stickie contaminants, TAPPI Proceedings Pulping Conference, pp: 687-691.
- 14-Thornton J., Ekman R., Holmbom B., Pettersson C.J., (1994). Effects of alkaline treatment on dissolved carbohydrates in suspensions of Norway Spruce thermomechanical pulp, Journal of wood chemistry and technology, 14(2): 177-194.
- 15-Wong K.K.Y., James C.S., Campion S.H.; (2000). Xylanase pre- and post-treatments of bleached pulps decrease absorption coefficient, J Pulp Pap Sci, 26: 377-383.
- 16-Wong K.Y., Yokota S., Saddler J.N., Jong E., (1996). J. Wood Chem. Technol., 16:121-138

Evaluation of functional enzymes and their role in the pulp and paper industry

Saleh Ghahramani*, Sahab Hedjazi, Saeed Mahdavi

M.Sc. of Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, Iran

Associate Professor of Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural
Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Associate Professor of Department of Wood Research Division and Forest, Research Institute of Forests
and Rangelands, Tehran, Iran

s.ghahramani@ut.ac.ir

Abstract

Today, with the arrival of enzymes as biological catalysts in pulp and paper industry, we are witnessing the development of the industry, improve the quality of paper production, saving cellulose resources and increase crop yields. This article will explain the role of the most important industrial enzymes used cellulase, hemi-cellulase, endoglucanase, Lakaz, lipase and esterase present in the pulp and paper industry. The results showed that the enzyme has advantages such as reducing the need for chemicals, improve the quality of bleached, increased strength and resistance properties of paper, deinking and pulp are removed from the viscous polymeric materials. So improve the quality of the papers are produced without environmental damage. Since the enzyme is more effective than the traditional paper industry, the need for more research on industrial enzymes and their applications in the pulp and paper manufacturing process to further progress seems necessary in pulp and paper industry.

bioreactor and have been investigated suitable bioreactor for the production of microbial biopolymers.

Keywords: pulp and paper industry, cellulase, hemi-cellulase, lipase, environmental