نشریه حفاظت و بهره‌برداری از منابع طبیعی
جلد هفتم، شماره اول، ۱۳۹۷
۳۱-٤٦
http://ejang.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejang.2019.6303.1178

مروری کوتاه بر روش‌های کنترل بیولوژیکی مواد محلول و کلوئیدی (DCS) موجود در سیستم کاغذسازی

مقدسه اکبری[۱]، *ایمان اکبرپور[۲] و حسین رسالتی[۳]

[۱]دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد صنایع خمیر و کاغذ، کارشناس گروه آموزشی مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، [۲]دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه تخصصی علوم و مهندسی کاغذ، [۳]استاد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه صنایع چوب و کاغذ

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲٦؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٦/۱۱/۰۱

چکیده

سابقه و هدف: با اجرای قوانین زیست‌محیطی سخت و بسته شدن سیستم چرخه آب در کارخانه‌های کاغذسازی، مواد کلوئیدی و محلول (DCS) در آب سفید ماشین کاغذسازی انباشته می‌شوند. تجمع بیش از حد DCS در آب فرآیندی ممکن است حرکت‌پذیری ماشین کاغذ را کاهش و خوردگی تجهیزات، تشکیل کف، قیر و رسوب را افزایش دهد. بنابراین کنترل DCS نقش مهمی را در بهبود حرکت‌پذیری ماشین کاغذ و بهبود کیفیت کاغذ ایفا می‌کند. افزودن پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی به‌عنوان خنثی‌کننده، یک استراتژی متداول برای کاهش میزان این مواد بوده و موجب مصرف مواد شیمیایی خطرناک و افزایش بار آلودگی و اثرات زیست‌محیطی پساب کارخانه کاغذسازی می‌شود. با توجه به افزایش سطح آگاهی در مورد اثرات آلودگی در صنعت خمیر و کاغذ، تقاضا برای جایگزینی فرآیندهای متداول با فرآیندهای سبز شامل استفاده از میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌ها، به‌شدت افزایش یافته است که این نه تنها به‌عنوان یک راه‌کار عملیاتی و اقتصادی محسوب می‌شود، بلکه دوست‌دار محیط زیست نیز می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در سال‌های اخیر برای حل مشکلات موجود در فرآیند ساخت کاغذ استفاده از روش‌های بیولوژیکی همانند آنزیم و قارچ‌ها توصیه شده است. در این پژوهش تأثیر استفاده از تیمارهای بیولوژیکی شامل آنزیم‌های مختلف شامل لیپاز، پکتیناز و آنزیم‌های تثبیت‌شده بررسی شده است.

یافته‌ها: استفاده از فن‌آوری‌های آنزیمی نه تنها به‌عنوان یک جایگزین عملی و اقتصادی محسوب می‌شوند بلکه دوست‌دار محیط زیست نیز می‌باشند. به‌عنوان مثال با استفاده از آنزیم‌ها (لیپاز) به‌ویژه در حالت تثبیت‌شده، می‌توان

* مسئول مکاتبه: iman.akbarpour@gmail.com

متوسط اندازه ذرات رسوبات رزینی و میزان کدورت پساب نهایی را به‌طور قابل‌توجهی کاهش داد. هم‌چنین رشد قارچ مولد پوسیدگی سفید در آب‌ها منجر به کاهش قابل‌توجهی در کل مواد محلول و کلوئیدی سیستم می‌شود. آنزیم‌های مختلف مانند انواع لاکاز، سلولاز و لیپاز از طریق رشد قارچ و آزاد شدن در سیستم آب سفید قادر خواهند بود به‌طور مستقیم اجزای مختلف DCS را تخریب کرده و نقش مهمی را در کاهش لیگنان‌ها، مواد استخراجی و مقدار رزین و اسیدهای چرب موجود در آب سفید کارخانه کاغذسازی ایفا خواهد نمود. هم‌چنین تحت شرایط کنترل شده، ترکیبی از قارچ و آنزیم کارآیی بیش‌تری برای تخریب برخی از ترکیبات DCS نسبت به یک آنزیم واحد دارد.

نتیجه‌گیری: به‌طورکلی نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان داد که بیوتکنولوژی می‌تواند به واسطه تخریب ترکیبات آلی DCS و یا ترکیبات مزاحم آنیونی در کاغذسازی در جهت کنترل و حل مشکلات مربوط به آن‌ها مؤثر واقع شود و منجر به بهبود کیفیت کاغذ نهایی شود.

واژه‌های کلیدی: تیمار بیولوژیکی، سیستم بسته چرخه آب، فرآیندهای دوست‌دار محیط زیست، کاغذسازی، مواد جامد محلول

مقدمه

روش‌های بیولوژیکی به‌طور گسترده در مراحل متفاوت تولید خمیر و کاغذ مانند رنگ‌بری (کمروو و همکاران، ۲۰۰٤)، پالایش (گیل و همکاران، ۲۰۰۹)، مرکب‌زدایی و کنترل قیر (گوتیررز و همکاران، ۲۰۰۱)، اصلاح الیاف (لیو و همکاران، ۲۰۰۹) و تیمار پساب (پوخرل و ویراقاوان، ۲۰۰٤) مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵، ۱۰، ۱۱ و ۲۱). کاغذسازی فرآیند فیلتر کردن پیوسته سوسپانسیون رقیق حاوی الیاف، نرمه‌ها و ذرات پرکننده غیرآلی است. در کاغذسازی مدرن پلیمرهای کاتیونی با ساختار متفاوت عموماً به‌عنوان عوامل کمک‌کننده به ماندگاری برای نگه داشتن نرمه‌ها و ذرات پرکننده در ورقه کاغذ به خمیرکاغذ اضافه می‌شوند. این پلیمرها بین سطح با بار منفی نرمه‌ها و ذرات پرکننده با الیاف پل تشکیل می‌دهند.

مواد آنیونی محلول، که ماده مداخله‌کننده (مزاحم) یا زباله آنیونی[1] نامیده می‌شوند، می‌توانند با عوامل کمک‌کننده ترکیب و کارآیی آن‌ها را کاهش دهند (۳٦). براساس گزارش‌های منتشرشده توسط نورمی و همکاران (۲۰۰٤)، مواد محلول (DS)[2] موجود در سیستم کاغذسازی عمدتاً از انحلال همی‌سلولزها، پکتین‌ها، لیگنان‌ها، لیگنین و مشتقات لیگنین منشاء گرفته، در حالی‌که مواد کلوئیدی (CS)[3] عمدتاً از مواد استخراجی چربی‌دوست مانند اسیدهای چرب، اسیدهای رزینی، تری‌گلیسیریدها، استرهای استریلی، استرول‌ها تشکیل می‌شوند (۳۱).

1- Anionic trash
2- Colloidal substances
3- Colloidal substances

جدول ۱- مهم‌ترین منابع ایجاد ترکیبات مزاحم (زباله‌های) آنیونی (۲).

Table 1. The most important resources for anionic trash compounds.

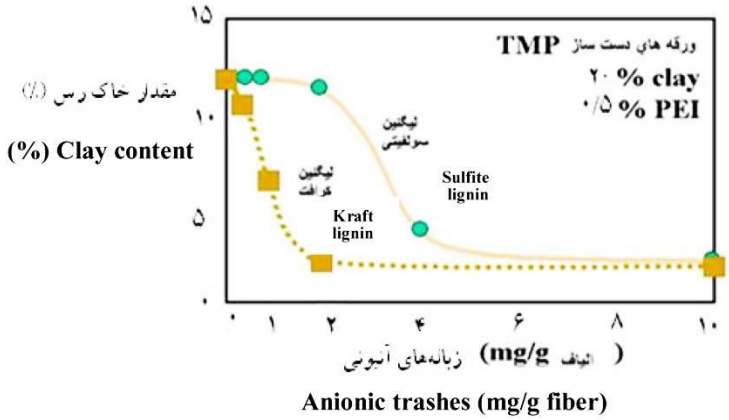
مواد حاصل از آب فرآیندی The materials from process water	مواد حاصل از فرآیند رنگ‌بری The materials from bleaching process
کلسیم و سختی آب Calcium and water hardness	اسید و قلیا Acid and alkali
اسید و قلیا Acid and alkali	نمک‌های سدیمی Sodium salts
مواد آلی Organic materials	یون کلسیم ناشی از هیپوکلریت کلسیم Calcium ion from calcium hypochlorite
مواد سوسپانسیون Suspension materials	سلولزهای محلول در قلیا و همی‌سلولزها Dissolved cellulose in alkali and hemicelluloses
کلرهای باقی‌مانده Residual chlorine	ترکیبات لیگنین‌دار Lignin containing compounds
مواد حاصل از فرآیند ساخت خمیرکاغذ **The materials from the pulping process**	**مواد حاصل از خمیرکاغذهای برگشتی و مرکب‌زدایی‌شده** **The materials from paper broke and recycled pulps**
اسید و قلیا Acid and alkali	نشاسته Starch
نمک‌های سدیمی Sodium salts	چسب‌ها Stickies
صابون‌های روزینی Rosin Soaps	ذرات مرکب Ink particles
صابون‌های اسید چرب Fatty acid soaps	سایر آلاینده‌ها Other contaminants
ترکیبات لیگنین‌دار Lignin containing compounds	
قیر چوب Wood pitch	
کربنات کلسیم موجود در مایع پخت Calcium carbonate in cooking liquor	

با توجه به محدوده اندازه ذرات، DCS[1] به مواد کلوئیدی یا مواد محلول دسته‌بندی می‌شوند. مواد کلوئیدی آن‌دسته از مواد پراکنده بزرگ‌تر از ۰/۲۲ میکرومتر هستند که این مواد در واکنش‌های شیمی‌تر نقش دارند و منجر به پیچیدگی و آشفتگی در سیستم تولید می‌شوند (۴۳). مواد چسبناک کلوئیدی به آسانی به توری دستگاه تصفیه و فیلتر کاغذسازی چسبیده و باعث کاهش میزان ماندگاری و بسته شدن توری می‌شوند. هم‌چنین این ترکیبات می‌توانند منجر به ایجاد رسوب بر روی ماشین کاغذسازی و در نتیجه سبب شکستگی و کاهش استحکام نوار نمدی کاغذسازی شوند. مواد محلول مواد پراکنده‌ای هستند که اندازه آن‌ها کوچک‌تر از ۰/۲۲ میکرومتر است. این مواد عمدتاً کربوهیدرات‌های محلول و برخی پلیمرهای آنیونی هستند که می‌توانند با افزودنی‌های

1- Dissolved and colloidal substances

کاتیونی کاغذسازی مانند عوامل کمک نگهدارنده و عوامل کمک آب‌گیری واکنش دهند. این مواد با محدود کردن خروج آب، کارآیی فلیترشدن در نتیجه حرکت‌پذیری ماشین کاغذ را کاهش می‌دهند (۵). همی‌سلولزهای آنیونی، اسیدهای پکتیکی، لیگنین اکسید شده، مواد استخراجی کلوئیدی آنیونی و کلوئیدهای چسبناک در بین ترکیبات DCS، زیان‌آورترین مواد برای فرآیند کاغذسازی می‌باشند. معمولاً مقدار مواد محلول حدود ٦٠ درصد و در بعضی موارد تا ۹۵ درصد از ترکیب DCS را تشکیل می‌دهد، که نسبت به مواد کلوئیدی بیش‌تر است (۲۸ و ۲۹).

بر اساس گزارش‌های منتشرشده، ترکیبات DCS می‌توانند مشکلات مختلفی را در فرآیند کاغذسازی و کیفیت محصولات کاغذی حاصل ایجاد کنند. از مهم‌ترین مشکلات فرآیندی و کیفی در این زمینه می‌توان به تشکیل رسوب بر روی قطعات و ماشین‌آلات ماهر و همکاران (۲۰۰۷)، کاهش مقاومت تر محصول نهایی ژانگ و همکاران (۲۰۰۰)، تداخل با عوامل کمک نگهدارنده و یا عوامل کاتیونی کمک‌کننده به آب‌گیری و کاهش کارآیی آهاردهی دون‌هام و همکاران (۲۰۰۲)، کاهش درجه روشنی کاغذ ژانگ و همکاران (۲۰۰۰) و کاهش مقاومت کاغذ لیندسترم و همکاران (۱۹۷۷) اشاره کرد (۱۹، ۲۵ و ٤٤). در فرآیندهای با ترکیبات مزاحم زیاد، نیاز کاتیونی سیستم افزایش یافته و در نتیجه برای رسیدن به یک سطح مشخص از ماندگاری درگذر اول، به مواد شیمیایی کمک نگه‌دارنده بیش‌تری مورد نیاز می‌باشد. در بعضی از خمیرکاغذهای مکانیکی- شیمیایی- گرمایی رنگ‌بری‌شده با پراکسید هیدروژن و نیز بعضی خمیرکاغذهای نیمه‌شیمیایی سولفیت مثل سولفیت خنثی، مقدار زباله‌های آنیونی آنقدر زیاد است که خنثی‌سازی همه این ترکیبات، بسیار مشکل بوده و عملاً مواد کمک نگه‌دارنده و نشاسته کاتیونی کارآیی مطلوب خود را از دست خواهد داد (٦) (شکل ۱).



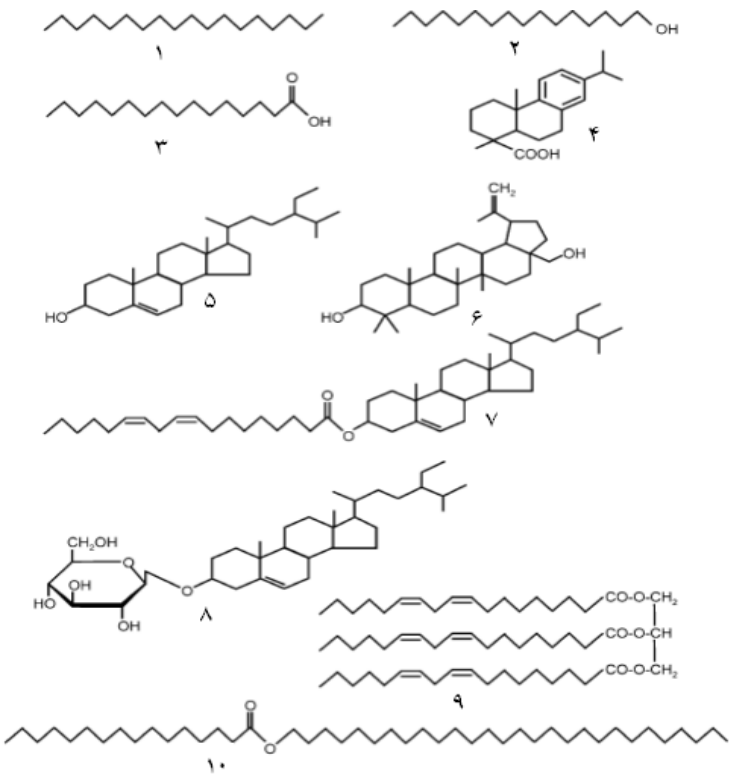
شکل ۱- تأثیر زباله‌های آنیونی بر ماندگاری مواد پرکننده (۱۳ و ١٤).

Figure 1. The effect of anionic trashes on filler retention.

روش‌های زیادی برای حل مشکلات ناشی از ترکیبات DCS در سیستم تولید خمیر و کاغذ به‌کار گرفته شده است. در این زمینه فن‌آوری‌های بیوتکنولوژی می‌تواند به‌عنوان راه‌کار جدید برای کاهش اثرات مضر DCS مورد استفاده قرار گیرد و نتایج موفقیت‌آمیزی هم حاصل شده است. به‌دلیل ماهیت خاص مواد

DCS، آنزیم‌ها پتانسیل قابل‌توجهی را در تغییر ساختار شیمیایی و تجزیه پلی‌ساکاریدها، مواد استخراجی و لیگنین به‌صورت گزینشی دارند. در واقع استفاده از فن‌آوری بیوتکنولوژی ممکن است برای تخریب بخشی از DCS یا تخریب کامل آن و کاهش اثرات مضر این مواد مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نقاط افزودن آنزیم‌ها بسیار قابل تغییر بوده و در این زمینه قارچ یا آنزیم می‌تواند برای تیمار خرده چوب، الیاف بعد از پرس پیچی، الیاف بعد از پالایش، محصولات خمیرکاغذ و آب سفید مورد استفاده قرار گیرد.

تیمار DCS با قارچ‌ها: همان‌طور که می‌دانیم مواد استخراجی چربی‌دوست (شکل ۲) و دیگر مواد لیگنوسلولزی اغلب به‌عنوان رزین‌های چوب معرفی شده و شامل آلکان‌ها (۱)، الکل‌های چرب (۲)، اسیدهای چرب (۳)، اسیدهای رزینی (٤)، استرول‌ها (۵)، ترپنوئیدهای دیگر (٦)، استرول‌های مزدوج (۷ و ۸)، تری‌گلیسیریدها (۹)، و موم‌ها (۱۰) می‌باشند. این ترکیبات چربی‌دوست موجب تشکیل رسوب قیر طی فرآیندهای خمیر و کاغذ می‌شوند. رسوب قیر باعث ایجاد مشکلات جدی مانند کاهش سطح تولید، افزایش هزینه‌های تعمیر و نگهداری تجهیزات، هزینه‌های عملیاتی بیش‌تر، کاهش کیفیت محصولات نهایی می‌شود (۱). علاوه بر این پساب حاوی مواد استخراجی چوب ممکن است سمی و برای محیط زیست نیز مضر باشد (۲۰).



شکل ۲- ساختار شیمیایی ترکیبات تشکیل‌دهنده عمده مواد استخراجی چربی‌دوست یافت‌شده در گیاهان چوبی و غیرچوبی: ۱- اکتادکان؛ ۲- ۱- هگزادکانول؛ ۳- اسید پالمیتیک؛ ٤- اسید آبیتیک؛ ۵- سیتوسترول؛ ٦- بتولینول؛ ۷- سیتوستریل لینولئات؛ ۸- سیتوستریل ۳- β-D- گلوکوپیرانوزید؛ ۹- تری‌لینولئین؛ ۱۰- اکتاکوسیل هگزادکانوآت (۱ و ۲۰).

Figure 2. The chemical structure of the major constituents of lipophilic extractives found in woody and non-woody plants: 1- Octadecane; 2- 1-Hexadecanol; 3- Palmitic acid; 4- Abitic acid; 5- Sitosterol; 6- Betolinol; 7- Cytostrile linoleate; 8- Cytostrile 3- β-D-glucopyranoside; 9- Trilinoleine; 10- Octococyl hexadecanoate.

حذف مواد استخراجی از چوب قبل از خمیرکاغذسازی به‌عنوان یک فن‌آوری مطلوب برای کنترل مشکلات ناشی از وجود قیر پیشنهاد شده است. قارچ مولد پوسیدگی سفید تخریب‌کننده عمده لیگنین در طبیعت است. بعضی از گونه‌های قارچی، لیگنین را عمدتاً تخریب می‌کنند (تخریب انتخابی) در حالی‌که سایر گونه‌ها تمامی ترکیبات چوب را کاهش می‌دهند (تخریب هم‌زمان). قابلیت قارچ پوسیدگی سفید برای حمله به تمام ترکیبات دیواره سلولی از جمله لیگنین، سلولز و همی‌سلولز به خوبی مشخص شده است (۲۷). تیمار خرده‌چوب‌ها با قارچ مولد *Sapstain* (ایجاد لکه آبی یا رنگ متمایل به سبز- سیاه توسط قارچ در چوب) موجب کاهش ترکیبات صمغی قبل از خمیرکاغذسازی می‌شود (۳).

بر اساس گزارش منتشرشده توسط اریکسون و همکاران (۱۹۹۳)، مواد محلول و کلوئیدی موجود در خمیرکاغذ و آب سفید به‌طور عمده از ترکیبات چوبی (در کارخانه تولید کاغذ روزنامه) منشاء می‌گیرند. در این رابطه استفاده از سیستم‌های قارچی در تیمار آب‌های فرآیندی و یا خمیرکاغذها بیانگر آن بوده که قارچ‌ها نه تنها مواد مضر را تخریب می‌کند بلکه موجب افزایش بازده خمیرکاغذ نیز می‌شود (اریکسون و همکاران، ۱۹۹۳؛ براش و همکاران، ۱۹۹٤)، (۳ و ۹). اما مدت زمان واکنش طولانی‌مدت و محدوده تغییرات کم درجه حرارت، فعالیت مؤثر قارچ را محدود کرده و استفاده از تیمار میکروبی را برای استفاده در محیط صنعتی مشکل ساخته است. این در حالی است که با استفاده از تیمارهای آنزیمی، امکان استفاده از زمان واکنش کوتاه‌تر و تحمل بیش‌تر به دماهای بیش‌تر در مقایسه با تیمار قارچی میسر خواهد شد (۱٤).

استفاده از آنزیم‌هایی شامل استراز، لیپاز، پکتیناز و لاکاز به‌طور گسترده در کنترل DCS مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین نتایج بعضی از گزارش‌ها بیانگر آن است که سایر آنزیم‌ها مثل مانانازها و سلولازها هم می‌توانند برای کنترل DCS مورد استفاده قرار گیرند. در جدول ۲ تأثیر آنزیم‌های مختلف برای کنترل مواد DCS اشاره شده است (٤ و ۳۹).

جدول ۲- استفاده از تیمارهای آنزیمی برای کنترل مواد محلول و کلوئیدی (۳۹).

Table 2. Using enzymatic treatments to control the dissolved and colloidal solids.

نوع آنزیم Enzyme type	محل اثرگذاری The position of influence	تأثیر کلی General effect
لیپاز (رزیناز A 2X)* Lipase (Resinase A2X)	مواد استخراجی Extractives	کنترل قیر در یک کارخانه کاغذ بر پایه خمیرکاغذ مکانیکی گراندوود Pitch control in groundwood based mechanical paper mill
استراز Esterase	گروه‌های استیل در گالاکتوگلوکومانان Acetyl groups in galactoglucomannan	رسوب گالاکتوگلوکومانان Galactoglucomannan deposit
پکتیناز Pectinase	پلی‌گالاکتورونیک اسیدها Polygalacturonic acid	کاهش کاتیون‌خواهی Cationic demand decreasing
سلولاز Cellulase	سلولز Cellulose	کاهش کدورت محلول صاف شده TMP Turbidity decrease of TMP filtered suspension
ماناز Manase	گلوکومانان Glucomannan	بی‌ثبات‌سازی مواد استخراجی کلوئیدی Destabilization of colloidal extractives
زایلاناز Xylanase	زایلان Xylane	بی‌ثبات‌سازی مواد استخراجی کلوئیدی Destabilization of colloidal extractives

* نوعی آنزیم لیپاز تجاری است که به‌عنوان عامل تمیزکننده برای کنترل مشکلات قیر ابتدا در شرکت Novo Nordisk Bioindustrials تهیه شد و با این نام تجاری به بازار معرفی شده است.

استفاده از آنزیم لیپاز در تیمار DCS: آنزیم لیپاز، محلول در آب و به‌عنوان رزین آب‌گریز محسوب می‌شود. تیمار آنزیمی لیپاز بیش‌تر روی ذرات کلوئیدی عمل کرده و رسوب قیر را کاهش می‌دهد. تیمار آب سفید با لیپاز می‌تواند تری‌گلیسرید و بخشی از استرهای استرولی را تخریب و منجر به افزایش اسیدهای چرب رزینی شود (۳۹ و ٤٤). مواد کلوئیدی مانند تری‌گلسیریدها، استرهای استرولی از مهم‌ترین عوامل ایجاد رسوبات چسبنده می‌باشند. در این رابطه تیمار آنزیمی نقش مهمی را در حل چنین مشکلاتی ایفا می‌کند. به‌عنوان مثال نتایج آزمایش‌های مقیاس صنعتی نشان داد که آنزیم لیپاز می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیز برای کنترل DCS، کاهش کدورت و میزان کاتیون‌خواهی سیستم، هیدرولیز کامل تری‌گلیسرید و همچنین بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ استفاده شود (۷، ۲٦ و ٤١).

استفاده از آنزیم پکتیناز در تیمار DCS: خمیرکاغذهای مکانیکی و بازیافتی بیش‌تر به‌وسیله پراکسید هیدروژن تحت شرایط قلیایی رنگ‌بری می‌شوند. رنگ‌بری خمیرکاغذهای مکانیکی و یا بازیافتی با پراکسید می‌تواند منجر به آزاد شدن بسیاری از اسیدهای پکتیک و افزایش کاتیون‌خواهی DCS در آب شود (٤٠). پکتین‌ها می‌توانند به بخش‌های با جرم مولکولی کم تخریب‌شده و طی رنگ‌بری با پراکسید در pH بالا متیل‌زدایی شوند و این موجب می‌شود بعضی از پکتین‌های اولیه الیاف به‌صورت اسیدهای پکتیک با دانسیته بار بالا به داخل آب فرآیندی حل شوند. اسیدهای پکتیکی عمدتاً از گروه‌های گالاکتورونیک اسید تشکیل شده و بخش عمده‌ای از بار منفی (کاتیون‌خواهی) آب خمیرکاغذ مکانیکی رنگ‌بری‌شده را تشکیل می‌دهد. این ترکیبات هم‌چنین مواد شیمیایی کاتیونی کاغذ را مصرف کرده و معمولاً به‌عنوان مواد مضر یا زباله آنیونی در نظر گرفته می‌شوند (۳۵ و ۳٦). همچنین تخریب آنزیمی اسیدهای پکتیکی منجر به کاهش قابل‌توجه کاتیون‌خواهی سیستم می‌شود (۲۸، ۳۳ و ٣٤).

اولین کاربرد صنعتی پکتیناز در سال ۲۰۰۵ توسط ریکارد و همکاران در ۲ کارخانه آمریکایی انجام گرفت. نتایج نشان داد که پکتیناز کاتیون‌خواهی محلول صاف شده را می‌تواند تا ۵۰٪ کاهش می‌دهد. استفاده از پکتیناز منجر به صرفه‌جویی در مصرف آلوم، عوامل کمک نگه‌دارنده کاتیونی، مواد کاتیونی افزاینده مقاومت و نشاسته کاتیونی و بهبود حرکت‌پذیری ماشین کاغذ شد. همچنین نتایج آزمایش در بخش پایلوت نشان داد که پکتیناز برای کاهش کاتیون‌خواهی نسبت به دو منعقدکننده تجاری (پلی‌دادمک و پلی‌اکریل آمید) مقرون به صرفه‌تر است. پکتیناز تجاری ویژگی‌های مقاومتی و نوری کاغذ را تحت‌تأثیر قرار نداده و مقدار نرمه‌های خمیرکاغذ را نیز افزایش نمی‌دهد. استفاده از پکتیناز در سال ۲۰۰۵ در کارخانه تولیدی کاغذ پوشش‌دهی شده سنگین منجر به صرفه‌جویی ۲ میلیون دلاری در مصرف مواد شیمیایی کاتیونی شد (٣٤). این نتایج بیانگر تأثیر مثبت آنزیم پکتیناز در کاهش هزینه‌های اقتصادی سیستم کاغذسازی می‌باشد. نتایج استفاده از تیمار آنزیمی پکتیناز در کنترل کاتیون‌خواهی خمیرکاغذ TMP رنگ‌بری‌شده با پراکسید قلیایی نشان داد که حدود نیمی از زباله‌های آنیونی موجود در خمیرکاغذ رنگ‌بری‌شده را می‌توان با آنزیم پکتیناز کاهش داد. به‌عنوان مثال بر اساس گزارش منتشرشده توسط رید و همکاران (۲۰۰۰)، با افزایش میزان مصرف پکتیناز به ۱۷۸U/l، میزان کاتیون‌خواهی به‌شدت کاهش می‌یابد به‌طوری‌که در خمیرکاغذ TMP، کاهش کاتیون‌خواهی در حدود ۲۸ تا ٦۰٪ گزارش شده است. همچنین آنزیم پکتیناز اثر پلی‌مرهای کاتیونی را به‌عنوان عوامل کمک‌کننده به

ماندگاری ذرات پرکننده بهبود می‌بخشد (رید و ریکارد، ۲۰۰۰)، (۳۳ و ۳٤). نتایج استفاده از تأثیر آنزیم پکتیناز در خمیرکاغذهای TMP رنگ‌بری‌شده با پراکسید نشان داد که پکتیناز علاوه بر کاهش کاتیون‌خواهی، کارآیی پلیمرهای کاتیونی کمک‌کننده به ماندگاری نرمه‌ها و خاکستر را نیز افزایش می‌دهد (۳۳).

استفاده از دانه‌های کیتوزان برای کاهش کاتیون‌خواهی پکتین یا اسیدهای پلی‌گالاکتورونیک (PGA) حاصل از خمیرکاغذهای مکانیکی رنگ‌بری‌شده با پراکسید قلیایی توسط لیو و همکاران (۲۰۱۰) مورد بررسی قرار گرفت (۲۲). نتایج بیانگر آن است که قابلیت جذب PGA (گونه چوبی توس) دانه‌های کیتوزان تا حد زیادی تحت‌تأثیر درجه اتصال متقابل آن‌ها است. زباله آنیونی PGA به‌شدت با افزایش دمای تیمار کاهش یافته و کم‌ترین مقدار زباله آنیونی نیز در دمای ۵۵°C به‌دست آمده که تا حدی به‌دلیل تخریب بیش‌تر PGA در دمای بالاتر می‌باشد.

استفاده از ترکیب پکتیناز و مواد شیمیایی برای تیمار خمیرکاغذ BCTMP[1] صنوبر می‌تواند میزان کاتیون‌خواهی DCS آب فرآیندی را در مقایسه با نمونه‌های تیمارشده با پکتیناز بیش‌تر کاهش دهد (٤۲). هم‌چنین تیمار DCS با پکتیناز می‌تواند آب‌گیری و ماندگاری را در پایانه تر و کیفیت کاغذ را بهبود بخشد. در این راستا لی و همکاران (۲۰۰٦)، پکتیناز را برای تیمار DCS موجود در BCTMP مورد استفاده قرار دادند و گزارش دادند که تیمار پکتیناز می‌تواند ماندگاری نرمه‌ها را افزایش دهد. همچنین نتایج تأثیر آنزیم پکتیناز در تیمار DCS خمیرکاغذ مرکب‌زدایی شده روزنامه کهنه رنگ‌بری‌شده نشان داد که با استفاده از پکتیناز، سرعت آب‌گیری تا ۳۰ درصد افزایش یافت و طول شکست و شاخص ترکیدن کاغذ نیز به‌ترتیب تا ۳۳ درصد و ۱٦/۷ درصد افزایش نشان داد (۱۷). هنگامی‌که DCS موجود در خمیرکاغذ مکانیکی رنگ‌بری‌شده با پراکسید قلیایی، با پکتیناز تیمار شد، ماندگاری نرمه‌ها و سرعت آب‌گیری در حضور عوامل کمک نگه‌دارنده CPMA و عامل کنترل بار پلی‌دادمک نیز افزایش یافت (۲۸).

استفاده از تیمار آنزیمی لاکاز در تیمار DCS: لاکاز آنزیم اکسایشی است که بیش‌تر بر روی ترکیبات فنلی عمل می‌کند. اما استفاده از سیستم‌های لاکاز- واسطه تا حد زیادی قابلیت لاکاز را برای تخریب ترکیبات فنلی افزایش می‌دهد. سیستم‌های لاکاز/ واسطه به‌طور گسترده برای لیگنین‌زدایی خمیرکاغذ، مرکب‌زدایی و رنگ‌بری مورد بررسی قرار گرفته و اخیراً پژوهشگران به تخریب مواد استخراجی چربی‌دوست متمرکز شده‌اند (٤۵). نتایج پژوهش ژانگ و همکاران (۲۰۰۰) نشانگر آن بوده که لاکاز یا یک سیستم لاکاز/ واسطه برای تیمار ترکیبات DCS مؤثر می‌باشد به‌طوری‌که تیمار آب سفید با لاکاز تأثیر کمی بر رزین و اسیدهای چرب DCS داشته و لیگنان‌ها و سایر مواد استخراجی چربی‌دوست کاهش قابل‌توجهی یافته و مقدار لیگنین (به‌دلیل بسپارش لیگنان‌های فنلی با جرم مولکولی کم)، افزایش یافته است. استفاده از لاکاز یا لاکاز/ واسطه برای تیمار DCS به‌ویژه برای برخی مشتقات لیگنین و مواد استخراجی اشباع‌نشده مؤثر و امکان‌پذیر است (٤٤).

استفاده از سیستم ترکیبی قارچ و آنزیم برای تیمار DCS: استفاده ترکیبی از قارچ و آنزیم طبق گزارش منتشر شده توسط ژانگ و همکاران (۲۰۰٦)، کارآیی بهتری را در تیمار DCS دارد آن‌ها هم‌چنین یک سیستم ترکیبی قارچ و آنزیم را به‌منظور استفاده در یک کارخانه TMP/ روزنامه با سیستم بسته آب برای تخریب مواد محلول و کلوئیدی مختلف موجود در

1- Bleached thermo mechanical chemical pulp

(۱) آب سفید کارخانه [1](MWW)، (۲) مدلی از آب سفید بازیابی‌شده [2](RWW) و (۳) مدلی از آب سفید بازیافت شده که با یک غشاء، فیلتر شده [3](MFWW) را گزارش داده است (٤٤). نتایج نشان داد که رشد قارچ مولد پوسیدگی سفید در آب‌ها منجر به کاهش قابل‌توجه مقدار کل مواد محلول و کلوئیدی می‌شود. آنزیم‌های مختلف مانند لاکازها، سلولازها و لیپازها طی رشد قارچ تولید شده و به درون آب سفید آزاد می‌شوند. این آنزیم‌ها قادر خواهند بود به‌طور مستقیم اجزای مختلف DCS را تخریب کنند. تیمار MWW و RWW با آنزیم قارچی مقادیر قابل‌توجهی از ترکیبات DCS مزاحم را تخریب می‌کند. آنزیم‌های موجود در محلول صاف شده قارچ می‌تواند تا ۹۰ درصد از لیگنان‌ها و مواد استخراجی که پیوند استری دارند را کاهش دهد. مقدار رزین و اسیدهای چرب حدوداً ٤۰ درصد و ٦۰ درصد در آب سفید کارخانه و نمونه آب سفید مدل کاهش می‌یابد. استفاده از ترکیب قارچ و آنزیم تحت شرایط کنترل‌شده، کارآیی بیش‌تری را در تخریب بعضی از ترکیبات DCS نسبت به شرایط آنزیمی تنها دارد.

تثبیت آنزیم [4] برای تیمار DCS: با توجه به قیمت زیاد و عدم بازیابی آنزیم‌های آزاد شده [5] از سیستم‌های واکنش، استفاده گسترده از آن‌ها محدود شده است. برای حل این محدودیت، روش تثبیت آنزیم از سال ۱۹۱٦ معرفی شده است. آنزیم‌ها با استفاده از روش‌های مختلف با حامل‌های متفاوت ترکیب و بر روی ماده زمینه [6] قرار می‌گیرند. آنزیم‌ها پس از تغلیظ و قرار گرفتن بر روی جایگاه خاص، امکان واکنش آن‌ها با ماده زمینه فراهم می‌شود. این فرآیند، تثبیت آنزیم نامیده می‌شود. مزایای استفاده از آنزیم‌های تثبیت‌شده در مقایسه با استفاده از آنزیم آزاد شده می‌تواند شامل امکان واکنش مکرر، کارآیی در زمان طولانی‌تر، بهبود پایداری آنزیم، افزایش کارآیی و کاهش هزینه کلی باشد (٦ و ٢٤).

رای تثبیت آنزیم دلایل مختلفی وجود دارد. علاوه بر جابجایی [7] آسان‌تر آنزیم، جداسازی بهتر آن از یک محصول مشخص میسر شده که در نتیجه آلودگی پروتئینی محصول را کم و یا حذف می‌کند. همچنین تثبیت آنزیم امکان بازیابی [8] مؤثر یا استفاده مجدد از آنزیم‌های گران‌قیمت را در کاربردهای مختلف به‌ویژه سیستم پیوسته با بستر ثابت [9] فراهم می‌کند. از دیگر مزایای تثبیت آنزیم می‌توان به پایداری [10] بیش‌تر آن در شرایط ذخیره‌سازی و عملیاتی مثل دناتوره شدن (تغییر ماهیت [11]) در اثر اعمال حرارت، حلال‌های آلی و یا خودهضمی [12] اشاره کرد. بنابراین بهینه‌سازی کارآیی آنزیم از طریق ثبات و پایداری بیش‌تر، استفاده بیش‌تر آن در محدوده pH و درجه حرارت‌های بیش‌تر و افزایش میزان تحمل آن در مقابل حلال‌های آلی می‌تواند با تثبیت آنزیم فراهم شود. آنزیم‌ها تقریباً مولکول‌های شکننده بوده و می‌توانند به‌آسانی ساختار سه‌بعدی منحصربه‌فرد خود از دست داده و فعالیت ویژه آن‌ها در اثر دناتوره شدن کاهش می‌یابد. به‌طور کلی ۳ روش سنتی متمایز برای تثبیت آنزیم وجود دارد. الف: اتصال به عامل ناقل [13]؛ ب: به دام انداختن [14] انداختن [14] یا کپسول‌دار کردن [15] و ج: ایجاد اتصال عرضی [16]. اتصال به ناقل می‌تواند به‌صورت فیزیکی،

1- Mill white water
2- Recycled white water
3- Model recycled white water
4- Immobilization of enzymes
5- Liberated enzymes
6- Substrate

7- Handling
8- Recovery
9- Fixed-bed operation
10- Stability
11- Denaturation
12- Autolysis
13- Binding to carrier
14- Entrapment
15- Encapsulation
16- Cross linking

یونی یا کئوالانسی باشد اما اتصال از نوع فیزیکی عموماً ضعیف بوده و نمی‌تواند آنزیم را در شرایط صنعتی با عوامل و مواد بسیار واکنش‌پذیر و با مقاومت یونی بالا[1] بر روی ناقل نگه دارد. ناقل می‌تواند رزین مصنوعی، پلیمر زیستی و یا پلیمر معدنی (پلیمرهای با منافذ متوسط[2]) مانند سیلیکا یا زئولیت باشد. روش به دام انداختن شامل وارد کردن آنزیم در شبکه پلیمری (صفحه ژلی[3]) مثل پلیمر آلی یا سیلیکای سُل- ژل و یا سیستم غشایی شامل میکروکپسول یا الیاف توخالی[4] می‌باشد. این روش نیازمند سنتز شبکه پلیمری در حضور آنزیم می‌باشد. روش سوم شامل اتصال عرضی کریستال یا کلوخه‌های آنزیم با استفاده از معرف‌های زیستی عمل‌گرا[5] برای تهیه ماکروپارتیکل‌های بدون ناقل[6] می‌باشد.

تثبیت آنزیم بر روی ناقل اغلب منجر به افت قابل‌توجه فعالیت آن شده به‌طوری‌که این حالت در شرایطی که میزان آنزیم ورودی زیاد باشد، بسیار بیش‌تر خواهد بود. بنابراین اخیراً توجه بسیار زیادی به استفاده از آنزیم‌های تثبیت‌شده بدون ناقل مثل کریستال‌های آنزیم با اتصال عرضی ($CLEC_s$)[7] و کلوخه‌های آنزیم با اتصال عرضی ($CLEA_s$)[8] شده و اغلب دارای مزایای میزان فعالیت بیش‌تر، ثبات و پایداری بیش‌تر و هزینه تولیدی کم‌تر با توجه وجود ناقل گران‌قیمت می‌باشد. امروزه اثبات شده که استفاده از $CLEC_s$ به‌عنوان عوامل زیستی تسریع‌کننده[9] نسبت به دناتوره شدن در اثر حرارت، حلال‌های آلی و عوامل تجزیه پروتئین[10] بسیار پایدارتر از آنزیم محلول یا پودر حاصل از خشک شدن انجمادی[11] می‌باشد. آنزیم‌های تثبیت‌شده $CLEC_s$ بسیار فعال بوده و اندازه آن قابل کنترل بوده و در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر متغیر می‌باشد. ثبات حرارتی زیاد این آنزیم‌ها طی عملیات، سهولت بازیابی، خاصیت تسریع‌کنندگی زیاد و امکان بهره‌وری (تولید) حجمی بیش‌تر، این آنزیم‌ها را برای تغییرشکل‌های زیستی در صنعت بسیار مناسب ساخته است. اما یکی از معایب عمده این آنزیم‌ها این است که برای کریستالی کردن آنزیم لازم است آنزیم درجه خلوص زیادی داشته باشد و همین امر کمی منجر به افزایش هزینه خواهد شد (۱۵، ۳۸ و ٤٥).

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های در زمینه تیمار DCS با آنزیم تثبیت شده به ندرت انجام و یا گزارش شده است. لیو (۲۰۱۲a) کیتوزان اصلاح‌شده را برای تثبیت پکتیناز مورد استفاده قرار داد، که سپس برای تیمار پلی‌گالاکتورونیک اسید (PGA) و آب سفید به‌کار برده شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که اثر تجزیه کاتالیزوری PGA به‌وسیله پکتیناز تثبیت‌شده بسیار قابل‌توجه بوده است؛ بعد از ۲۰ دقیقه واکنش تحت شرایط بهینه، کاتیون‌خواهی PGA تا ۸۷٪ کاهش یافت و کاتیون‌خواهی آب سفید را می‌توان تا ۳۷٪ کاهش داد. لیپاز تثبیت‌شده نیز برای تیمار آب سفید به‌کار برده شد (٤٦). نتایج نشان داد که کارآیی تخریب رسوبات رزین به ٦٦/٨٪ و متوسط اندازه ذرات رسوبات رزین از ۵۵۲ µm به ۲۷٦ µm رسیده و کدورت از ۱۰۱ NTU[12] به ۸۰/۸ NTU کاهش یافته است. به‌طورکلی آنزیم دوبار تثبیت‌شده بسیار مؤثرتر گزارش شده است. کارآیی تخریب رسوبات رزینی

1- High ionic strength
2- Mesoporous
3- Gel lattice
4- Hollow fiber
5- Bio-functional reagent
6- Carrier-free macroparticles
7- Cross-linked enzyme crystals
8- Cross-linked enzyme aggregates
9- Biocatalyst
10- Proteolysis
11- Lyophilized powder
12- Nephelometric turbidity unit

۷٤/۳ ٪ و متوسط اندازه ذرات رسوبات رزین از ۵۵۲ µm به ۱۵۱ µm کاهش می‌یابد، کدورت از ۱۰۱ NTU به ۷۵/۱ NTU کاهش یافته و کاتیون‌خواهی از ٤/۲۹ meq/l به ۱/۸۱ کاهش یافت. اعتقاد بر این است که تکنولوژی تثبیت آنزیم برای کنترل DCS دارای کاربرد زیادی است (۳۸، ٤۵ و ٤۷).

تیمار بیولوژیکی DCS: علاوه بر استفاده از تیمارهای قارچی و آنزیمی، سایر روش‌های بیولوژیکی مانند رآکتور بیولوژیکی غشایی (MBR[1]) و تجزیه بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی نیز می‌تواند برای کنترل DCS مورد استفاده قرار گیرد. هال و همکاران (۱۹۹٦) از تکنولوژی MBR برای تیمار آب سفید استفاده کردند، که ۱۰۰ درصد از اسیدهای چرب و رزینی، ۸٤ درصد از مواد آلی محلول و ۳۷ درصد از مواد جامد محلول تخریب شدند. قابلیت تجزیه بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی DCS موجود در آب بازیافتی از طریق شبیه‌سازی در آزمایشگاه، مورد بررسی قرار گرفت (لیانگ و همکاران، ۲۰۱۰)، (۱۲ و ۱۸). جالب توجه است، DCS با میکروب‌های بی‌هوازی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای حذف شده است که درصد حذف DCS و UV_{280} به‌ترتیب بعد از یک روز تیمار و تخریب DCS به‌ترتیب بیش از ٤۰/۵ درصد و ٦۸ درصد بوده است. پژوهش‌های انجام‌شده نشانگر آن بوده که برای کنترل DCS می‌توان از برخی از فن‌آوری‌های مورد استفاده برای تیمار آب‌های برگشتی یا بازیابی‌شده در تیمار آب سفید نیز استفاده نمود.

بحث و نتیجه‌گیری

بسیاری از کارخانه‌های خمیر و کاغذ در حال تجربه وجود مقادیر زیاد آلاینده‌ها مانند قیر، میکرو مواد چسبناک و زباله‌های آنیونی موجود در آب‌های فرآیندی خود هستند. هنگامی‌که غلظت آلاینده‌ها بسیار زیاد باشد، ماشین‌آلات کاغذسازی از رسوب قیر و مواد چسبنده، ماندگاری کم، آب‌گیری ضعیف دوغاب کاغذسازی، آسیب می‌بینند. علاوه بر این، آلاینده‌ها در کاربرد نهایی محصولات خمیر و کاغذ تولید شده مانند کاهش درجه روشنی و مقاومت کاغذ مؤثر هستند. برای کاهش میزان رسوب قیر و مواد چسبناک، طیف وسیعی از افزودنی‌های کنترل‌کننده قیر و مواد چسبنده، برای کاغذسازان در دسترس می‌باشد. در این راستا با توجه به افزایش سطح آگاهی عمومی و نیاز اصلی صنایع در جهت کاهش آلودگی، تقاضا برای جایگزینی فرآیندهای سنتی با فرآیندهای سبز یعنی استفاده از میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌ها افزایش یافته است. استفاده از فن‌آوری‌های آنزیمی نه تنها به‌عنوان یک جایگزین عملی و اقتصادی محسوب می‌شوند بلکه دوست‌دار محیط زیست نیز می‌باشند. به‌عنوان مثال با استفاده از آنزیم‌ها (لیپاز) به‌ویژه در حالت تثبیت‌شده، می‌توان متوسط اندازه ذرات رسوبات رزینی و میزان کدورت پساب نهایی را به‌طور قابل‌توجهی کاهش داد. همچنین رشد قارچ مولد پوسیدگی سفید در آب‌ها منجر به کاهش قابل‌توجهی در کل مواد محلول و کلوئیدی سیستم می‌شود. آنزیم‌های مختلف مانند انواع لاکاز، سلولاز و لیپاز از طریق رشد قارچ و آزاد شدن در سیستم آب سفید قادر خواهند بود به‌طور مستقیم اجزای مختلف DCS را تخریب کرده و نقش مهمی را در کاهش لیگنان‌ها، مواد استخراجی و مقدار رزین و اسیدهای چرب موجود در آب سفید کارخانه کاغذسازی ایفا خواهد نمود. همچنین تحت شرایط کنترل‌شده، ترکیبی از قارچ و آنزیم کارآیی بیش‌تری برای تخریب برخی از ترکیبات DCS نسبت به یک آنزیم واحد دارد.

1- Membrane biological reaction

افزودنی‌های شیمیایی متداول مانند عوامل منعقدکننده کاتیونی معدنی و آلی و همچنین افزودنی‌های معدنی مانند تالک متداول تأثیر محدودی در خمیرکاغذهای حاوی مقادیر زیاد زباله آنیونی دارد. در این راستا، پژوهش‌های قابل‌توجهی توسط تولیدکنندگان کاغذ در جهت معرفی و استفاده از افزودنی‌های جدیدتر در سیستم کاغذسازی در حال انجام است و در این زمینه تیمار بیولوژیکی، عمدتاً با به‌کارگیری از آنزیم‌های مختلف مانند آنزیم پکتیناز، لیپاز و لاکاز به‌طور گسترده در مراکز علمی و صنعت کاغذسازی به‌کار گرفته شده است. بیوتکنولوژی می‌تواند از طریق تخریب ترکیبات آلی DCS و یا ترکیبات مزاحم در کاغذسازی در جهت کنترل و حل مشکلات مربوط به آن‌ها مؤثر واقع شود و منجر به بهبود کیفیت کاغذ شود.

رهیافت‌های ترویجی

بسیاری از کارخانه‌های خمیر و کاغذ در حال تجربه وجود مقادیر زیاد آلاینده‌ها مانند قیر، میکرو مواد چسبناک و زباله‌های آنیونی موجود در آب‌های فرآیندی خود هستند. هنگامی‌که غلظت آلاینده‌ها بسیار زیاد باشد، ماشین‌آلات کاغذسازی از رسوب قیر و مواد چسبنده، ماندگاری کم، آب‌گیری ضعیف دوغاب کاغذسازی، آسیب می‌بینند. علاوه بر این، آلاینده‌ها در کاربرد نهایی محصولات خمیر و کاغذ تولید شده مانند کاهش درجه روشنی و مقاومت کاغذ مؤثر هستند. برای کاهش میزان رسوب قیر و مواد چسبناک، طیف وسیعی از افزودنی‌های کنترل‌کننده قیر و مواد چسبنده، برای کاغذسازان در دسترس می‌باشند. در این راستا با توجه به افزایش سطح آگاهی عمومی و نیاز اصلی صنایع در جهت کاهش آلودگی، تقاضا برای جایگزینی فرآیندهای سنتی با فرآیندهای سبز یعنی استفاده از میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌ها افزایش یافته است و بنابراین لازم است عملکرد کلی استفاده از این فن‌آوری‌ها به لحاظ مجموع ویژگی‌های فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی مورد ارزیابی دقیق قرار گیرد. از طرف دیگر اثربخشی تیمار آنزیمی هر چند قابل‌توجه مشاهده شده است، اما قیمت زیاد آنزیم و آسیب‌پذیری آن‌ها نسبت به برخی عوامل متغیر مانند pH و درجه حرارت، کاربرد گسترده آن‌ها را کمی محدود ساخته است. بنابراین، پژوهش‌های بیش‌تری برای تمرکز به بخش توسعه بیوتکنولوژی در صنعت کاغذسازی توصیه می‌شود و این زمینه می‌تواند با بهبود سازگاری آنزیم‌ها در شرایط مختلف و افزایش مدت زمان فعالیت آن‌ها (برای مثال با تثبیت آنزیم) میسر شود.

منابع

1. Back, E.L., and Allen, L.H. 2000. Pitch control wood resin and deresination. TAPPI, Atlanta.
2. Bliss, T. 1990. Screening. Pulp and Paper Manufacture, 3rd Edition, Vol. 6, Stock Preparation, TAPPI, Atlanta, 311p.
3. Brush, T., Farrell, R.L., and Ho, C. 1994. Biodegradation of wood extractives from Southern and Yellow pine by Ophiostoma piliferum. Tappi J. 77: 155-159.
4. Butchert, J., Tenkanen, M., and Viikari, L. 1997. Enzymatic modification of the dissolved and colloidal substances, Wet End Chemistry Conference 7 Cost Worlshop, 8p.
5. Camarero, S., Garcia, O., Vidal, T., Colom, J., del Rio, J.C., and Gutierrez, A. 2004. Efficient bleaching of non-wood high-quality paper pulp using laccase-mediator system, Enzyme Microb. Technol. 35: 2-3. 113-120.

6.Cao, L. 2006. Carrier-bound immobilized enzymes: principles, application and design. Willey-VCH, New Jersey, 536p.
7.Chen, S., Lin, Y., Zhang, Y., Wang, X., and Yang, J. 2001. Resin controlling during the production of newspaper with Masson, China Pulp and Paper, 20: 4. 63-64.
8.Dunham, A., Sherman, L., and Alfano, J. 2002. Effect of dissolved and colloidal substances on drainage properties of mechanical pulp suspensions, J. Pulp Paper Sci. 28: 9. 296-310.
9.Eriksson, K.E.L., Habu, N., and Sameiima, M. 1993. Recent advances in fungal cellobiose oxidoreductases, Enzyme Microb. Technol. 15: 12. 1002-1008.
10.Gil, N., Gil, C., Amaral, M.E., Costa, A.P., and Duarte, A.P. 2009. Use of enzymes to improve the refining of a bleached Eucalyptuse globulus kraft pulp, Biochem. Engin. J. 46: 2. 89-95.
11.Gutierrez, A., del Rio, J.C., Martinez, M.J., and Martinez, A.T. 2001. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing, Trends Biotechnol. 19: 9. 340-348.
12.Hall, E.R., and Liver, S.F. 1996. Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass-II. Partitioning on biosolids, Water Res. J. 30: 3. 672-678.
13.Hubbe, M.A. 2005. Microparticle programs for Drainage and Retention in Micro a Nanoparticles in: papermaking, Rodriguez JM(Ed), TAPPI PRESS, Georgia, Atlanta, 33p.
14.Hubbe, M.A., Sundberg, A., Mocchiutti, P., Ni, Y.H., and Pelton, R. 2012. Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions. Bioresour. J. 7: 4. 6109-6193.
15.Katchalski-Katzir, E. 1993. Immobilized enzymes: Learning from past Successes and failures. Trends Biotechnol. 11: 471-478.
16.Li, H., Ni, Y., and Sain, M. 2002. The presence of dissolved and colloidal substances in BCTMP and their effect on sizing. J. Pulp Paper Sci. 28: 2.5-49.
17.Li, Z., Zhan, H., and Qin, M. 2006. Effect of pectinase treatment of DCS in BCTMP on the efficiency of cationic polymer. China Pulp and Paper, 25: 8. 23-26.
18.Liang, J., He, Y., Wang, G., and Dai, W. 2010. Comparison of aerobic and anaerobic biodegradability of dissolved and colloidal substances in recycled water from regenerated papermaking. Research of Environment Science, 23: 7. 953-957.
19.Lindstrom, T., Soremark, C., and Weatman, L. 1977. The influence on paper strength of dissolved and colloidal substances in the white water, Svensk Papperstidn, 80: 11. 341-345.
20.Liss, S.N., Bicho, P.A., and Saddler, J.N. 1997. Microbiology and biodegradation of resin acids in pulp mill effluents: a minireview. Can. J. Microbiol. 43: 599-611.
21.Liu, C. 2008. Study of the dissolved and colloidal substances present in aspen Chemiphar mechanic al pulp, Master Thesis of Shandong Institute of Light Industry, Jinan, China, 70p.
22.Liu, K., Li, X.H., and Zhao, G. 2010. Lowering the cationic demand caused by PGA in papermaking by solute adsoption and immobilized pectinase on chitosan beads homepage: www.elsevier.com/ locate?carbpol, Pp: 648-652.
23.Liu, N., Shi, S., and Gao, Y. 2009. Fiber modification of kraft pulp with laccase in presence of methyl syringate. Journal of Enzyme and Microbial Technology, 44: 2. 89-95.
24.Liu, K., Zhao, G., He, B., Chen, L., and Huang, L. 2012a. Immobilization of pectinase and lipase on macroporous resin coated whit chitosan for treatment of whitewater from papermaking, Bioresour. Technol. 123: 616-619.
25.Liu, K., Zhao, G., He, B., Chen, L., and Huang, L. 2012b. Immobilization of lipase on chitosan beads for removal of pitch particles from whitewater during papermaking. Bioresour. J. 7: 4. 5460-5468.

26. Maher, L.E., Stack, K.R., Mclean, D.S., and Richardson, D.E. 2007. Adsorption behavior of cationic fixatives and their effect on pitch deposition. Appita J. 60: 2. 112-128.
27. Mancheno, J.M., Pernas, M.A., Martinez, M.J., Ochoa, B., Rua, M.L., and Hermoso, J.A. 2003. Structural insights into the lipase/esterase behavior in the Candida rugosa lipases family: crystal structure of the lipase 2 isoenzyme at 1.97A resolution. J. Mol. Biol. 332: 5. 1059-69.
28. Martínez, A.T., Speranza, M., Ruiz-Dueñas, F.J., Ferreira, P., Camarero, S., Guillén, F., Martínez, M.J., Gutiérrez, A., and del Río, J.C. 2005. Biodegradation of lignocellulosics: microbiological, chemical and enzymatic aspects of fungal attack to lignin. Inter. Microbiol. 8: 195-204.
29. Miao, Q. 2009. Study of the dissolved and colloidal substances in aspen CTMP and APMP, Doctoral Thesis of Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, China, 80p.
30. Miao, Q., Qin, M., Chen, L., and Huang, L. 2010. Study on the treatment of dissolved and colloidal substances from old newspaper deinked pulp with pectinase, 4th Research Progress in Paper Industry and Biorefinery, Guangzou, 849p.
31. Miao, Q., Qin, M., Hou, Q., Li, Z., and Sun, P. 2007. Characteristic of anionic trashes released during the bleaching of ONP, China Pulp and Paper, 26: 6. 1-4.
32. Nurmi, M., Westerholm, M., and Eklund, D. 2004. Factors influencing flocculation of dissolved and colloidal substances in a thermomechanical pulp water, J. Pulp Paper Sci. 30: 2. 41-44.
33. Pokhrel, D., and Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater- A review. Science of the Total Environment, 333: 1-3. 37-58.
34. Reid, I., and Ricard, M. 2000. Pectinase in papermaking: solving retention problems in mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide. Enzyme and Microbial Technology, Pp: 115-123.
35. Ricard, M., Orccotoma, J.A., Ling, J., and Watson, R. 2005. Pectinase reduces cationic chemical costs in peroxide-bleached mechanical grades. Pulp and Paper Canada, 106: 12. 84-88.
36. Ricard, M., Orccotoma, J.A., Ling, J., and Watson, R. 2005a. Pectinase reduces cationic chemical in peroxide-bleached mechanical grades, Pulp Paper Canada, 106: 12. 264-268.
37. Ricard, M., Reid, I., and Orcootoma, J.A. 2005b. Pectinase reduces the cationic demand of peroxide-bleached TMP: A paper machine trial, Pulp Paper Canada, 106: 12. 258-263.
38. Richalle, M., and Reid, I. 2003. Purified pectinase lowers cationic demand in peroxide- bleached mechanical pulp. Anzyme and Microbial Technology, Pp: 499-504.
39. Romo-Sanchez, S., Arevalo-Villena, M., García-Romero, E., Ramirez, H.L., and Briones-Perez, A. 2013. Immobilization of β-Glucosidase and Its Application for Enhancement of Aroma Precursors in Muscat Wine. Food and Technology, 7: 1381-1392.
40. Rundlof, M. 2002. Interaction of dissolved and colloidal substances with fines of mechanical pulp-influence on sheet properties and basic aspects of adhesion, Doctoral Thesis of Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 49p.
41. Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., and Eckerman, C. 1993. Release of potential"anionic trash" in peroxide bleaching of mechanical pulp. J. Paperi Ja. Puu, 75: 6. 426-431.
42. Wang, S. 2007. Study on the enzymatic control of DCS accumulated in circulated white-water system based on mechanical pulp, Doctoral Thesis of Tianjin University of Science and Technology, Technology, Tianjin, China, 125p.
43. Yang, S., Hu, H., and Liu, J. 2010b. Effects of enzyme combined chemical additives on controlling DCS in BCTMP pulp. J. Paper Making. 29: 8. 47-50.

44.Zhang, C.H., Qin, M.H., and Zhan, H.Y. 2006. Analytical methods for the dissolved and colloidal substances in wastepaper pulp-water system, J. Paper Making. Shanghai. 37: 1. 52-56.
45.Zhang, X., Stebbing, D.W., Saddler, J.N., Beatson, R.P., and Kruus, K. 2000. Enzyme treatments of the dissolved and colloidal substances present in mill white water and the effects on the resulting paper properties. J. Wood Chem. Technol. 20: 3. 321-335.
46.Zhou, J. 2010. Immobilization of cellulase on a reversibly soluble-insoluble support: properties and ppplication. J. Agric. Food Chem. 58: 6741-6746.
47.Zhou, L. 2006. Performance of fixing agents in controlling micro-stickies in recycled newsprint pulp, Master Thesis of Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, China, 121p.

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Conservation and Utilization of Natural Resources, Vol. 7 (1), 2018
http://ejang.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejang.2019.6303.1178

A brief review in biological methods to control dissolved and colloidal substances (DCS) in papermaking system

M. Akbari[1], *I. Akbarpour[2] and H. Resalati[3]
[1]M.Sc. Graduate of Pulp and Paper Industries, Expert in Dept. of Wood Engineering and Cellulosic Products, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources (SUASNR), [2]Ph.D. of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Faculty of Wood and Paper Engineering, Dept. of Paper Sciences and Engineering, [3]Professor, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources (SUASNR), Faculty of Wood and Paper Engineering, Dept. of Wood and Paper Industries
Received: 03.17.2014; Accepted: 01.21.2018

Abstract

Background and Objectives: With the implementation of strict environmental laws and water circuit closure in the papermaking mills, dissolved and colloidal substances (DCS) are accumulated in the white water. The DCS excessive accumulation in process water may reduce the runnability and increase the corrosion of equipment, foam formation, and increase precipitated pitch. Thus, DCS control plays an important role to improve the paper machine runnability as well as the paper quality. The addition of cationic poly-electrolyte as a neutralizer is a traditional strategy to reduce the content of the substances causing hazardous usage of chemicals and increases the pollution load and environmental impacts of paper mill effluent. With regard to increase in level of knowledge about the effects of pollution in the pulp and paper industry, it is strongly demanded to replace traditional processes with "green processes" including the use of the microorganisms and enzymes which are not only a practical and economically alternative, but also environmentally friendly ones.

Materials and Methods: In recent years, using biological methods such as enzyme and fungi have been proposed to solve the problems present in paper making process. In the current research, the effect of using biological treatments including different enzymes of lipase, pectinase and also immobilized enzymes has been investigated.

Results: Utilization of enzymatic technologies not only is a practical and economic alternative, but also environmentally friendly. For instance, the average particle size of resinous deposits and the amount of turbidity in the final effluent can be significantly reduced with enzymes (lipase), especially in immobilized form. Also, the growth of white-rot fungi in water results in a significant reduction in total dissolved and colloidal substances in the system. Various enzymes such as the types of laccase, cellulase and lipases, will directly be able to destroy various components of DCS through fungal growth and release in a white water system, and will play an important role in declining lignans, extractives and the amount of resin fatty acids in the paper mill white water. Also under controlled conditions, the combination of fungi and enzymes is more effective in destroying some of the DCS compounds than a single enzyme.

Conclusion: In general, the results of this study showed that biotechnology can be effective in the destruction of DCS organic compounds or anionic trashes, for controlling and solving problems related to them which may improve the quality of the final paper.

Keywords: Biological treatment, Closed water circuit, Dissolved solids, Environmental friendly process, Papermaking

* Corresponding author: iman.akbarpour@gmail.com