



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

استفاده از تکنولوژی آنزیم در فرآوری خمیر و بازیافت کاغذ باطله

تیمور منصور لکورج^{۱*}، کامیار موقرنژاد^۱
۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه مازندران
t.lakouraj@tech.umz.ac.ir

چکیده

بیوتکنولوژی پتانسیل لازم جهت افزایش کیفیت و تأمین ماده اولیه خمیر و کاغذ، کاهش هزینه های ساخت و فراهم آوردن محصولات جدید و باارزش را دارا است. فرآیندهای کنونی خمیرسازی نسبتاً غیرموثر و به لحاظ زیست محیطی مسأله دار هستند. از اینرو نیاز به فرآیندهای جدید احساس می شود. تکنولوژی های جدید آنزیمی قادر به کاهش دادن مشکلات زیست محیطی و اصلاح خصوصیات فیبر هستند. اهداف اولیه در بازیافت کاغذ، رنگبری الیاف (سفیدسازی) و حذف ذرات جوهر، تونرها و دیگر آلاینده ها از الیاف ضمن ثابت نگهداشتن و حتی بهبود خواص مقاومتی و ظاهری الیاف سلولزی می باشد. آنزیم ها میتوانند با امکانپذیر ساختن حذف آلاینده ها و سهولت جداسازی در فرآیندهای شستشو و شناورسازی، بمنظور افزایش شدت آگیری و افزایش استحکام پیوندی در الیاف بازیافتی مورد استفاده قرار گیرند. در این تحقیق مبانی تکنیکی رنگبری و جوهرزدایی آنزیمی در صنعت خمیر و کاغذ مورد بحث قرار گرفته و مدلهایی برای چگونگی عملکرد برخی آنزیم ها از قبیل زایلاناز، ماناناز، همی سلولاز، سلولاز و لیپاز در دستیابی به این اهداف مطرح شد. مکانیسم جوهرزدایی و روشهای جداسازی حذف ذرات جوهر و تونر مرور گردیدند. پیشنهاد میشود که آنزیم ها می توانند برای بهبود بازده عملیات واحد و بازده محصول خمیر توسط مهندسين فرآیند مورد استفاده قرار گیرند.

کلمات کلیدی: رنگبری، جوهرزدایی، آنزیم، بازیافت، کاغذ باطله

مقدمه

تعریف کاغذ بازیافتی بگونه ای که دربرگیرنده انواع الیاف باشد، دشوار است. از نظر NAMP، اتحادیه ملی بازرگانی کاغذ، کاغذ بازیافتی است که دست کم ۵۰ درصد الیاف آن صرفاً کاغذ باطله مصرف شده باشد. امر مسلم اینست که کاغذ بازیافتی باید همان عمل کاغذ دست اول را انجام دهد و بازیافتی بودن کاغذ نباید توجیهی بر کیفیت بد آن باشد. [۱]

تکنولوژی خمیر و کاغذ (Pulp and Paper) در سالهای اخیر توسعه یافته و حجم زیادی از کاغذهای باطله و ضایعاتی بازیافت شده است. ضروری است که کاغذ بازیافتی حاصل از این باطله ها از سفیدی، برآییت (Brightness) و استحکام خوبی برخوردار باشد و بازیافتی بودن آن نباید توجیهی بر کیفیت پایین آن باشد. [۱]

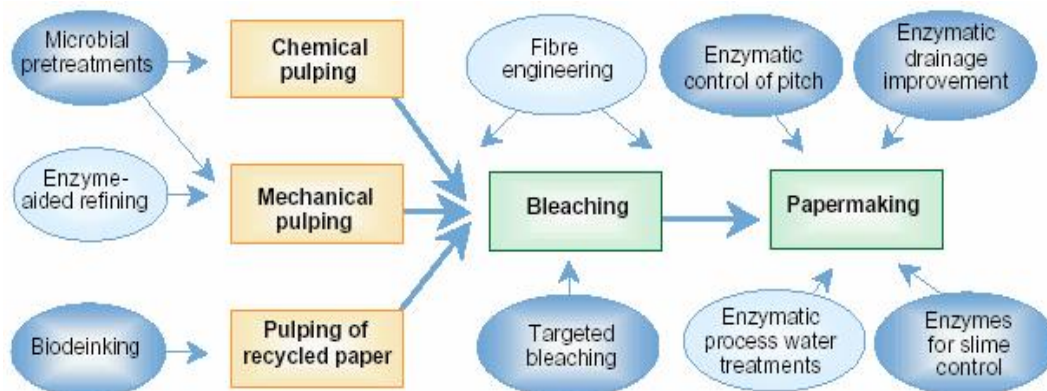
بیوتکنولوژی فرآوری خمیر و کاغذ را متحول ساخته است بطوریکه امروزه با تجاری شدن آنزیم و راه یافتن آن به این صنعت، شاهد افزایش رنگبری (Bleaching) و سفیدسازی از الیاف سلولز در خمیر شیمیایی کاغذ (بدلیل وجود لیگنین کمتر در مقایسه با الیاف سلولزی خمیر مکانیکی کاغذ) هستیم. [۲]

در سالهای اخیر حذف آنزیمی آلاینده ها و مواد چسبناک پلیمری از الیاف سلولزی بخصوص در فرآیند بازیافت کاغذ، بصورت فرآیند تجاری در حال انجام است. [۳] و [۴]

فیبریلاسیون آنزیمی الیاف در طی عمل پالایش الیاف (Fiber Rifining) بعنوان فرآیندی کاربردی شناخته شده است. استفاده از آنزیم ها سبب افزایش شدت آبگیری (Drainage Rate) از الیاف بازیافتی سلولز شده و عاملی موثر برای افزایش عملکرد ماشین کاغذ در خط تولید محسوب می گردد. [۵]

جداسازی و حذف انواع مختلف ذرات جوهر از الیاف بازیافتی در طی فرآیند بازیافت کاغذ با استفاده از آنزیم (Biodeinking) در مقیاس آزمایشگاهی و پیلوت در حال کارشدن است و ملاحظه شده است که این روش در مقایسه با روشهای شیمیایی متداول در جوهرزدایی از کاغذ باطله، موثرتر و اقتصادیتر بوده و استفاده از مواد شیمیایی را در جهت حفظ محیط زیست کاهش می دهد. [۶]

شکل زیر طرحی کلی از نقش بیوتکنولوژی در صنعت کاغذسازی را نشان می دهد. [۷]



شکل ۱- کاربردهای بیوتکنولوژی در صنعت خمیر و کاغذ

خمیرسازی و پالایش آنزیمی

مواد خام مورد استفاده در کاغذسازی، فیبرهای گیاهی هستند که از سه بخش اصلی سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل یافته اند. سلولز پلیمری از گلوکز، همی سلولز پلیمری از هگزوزان ها و پنتازون ها و لیگنین پلیمری از کوماریل، سیناپیل و کانفیریل الکل بوده که وظیفه آن تشکیل غشای بین سلولی و چسبانیدن الیاف با یکدیگر می باشد. [۸]

خمیر کاغذ از قطعه قطعه کردن تنه های درختان و ساییدن و نرم شدن آنها در حضور آب بدست می آید. هدف از خمیرسازی جداسازی الیاف سلولز از یکدیگر و لیگنینی که آنها را در بر گرفته می باشد. دو روش اساسی در خمیرسازی وجود دارد، روش مکانیکی و روش شیمیایی. [۸]

جداسازی لیگنین و الیاف از یکدیگر در خمیرسازی مکانیکی با استفاده از انرژی مکانیکی و عملیات فیزیکی در حضور آب یا بخار آب در آسیابهای دوار انجام میگیرد. در جریان خمیرسازی شیمیایی با استفاده از عوامل شیمیایی اتصالات زنجیره های جانبی پروپان و حلقه های بنزن در ساختار لیگنین شکسته شده و الیاف آزاد میشوند. در این روش فیبرها سالمتر و بلندتر بوده و ناخالصیهای موجود در خمیر نهایی (از جمله لیگنین) بسیار کمتر است. [۸]

حضور لیگنین در کاغذ سبب شکسته شدن آن شده و بدلیل اکسایش نوری و تشکیل گروههای رنگی، با گذشت زمان سبب افزایش زردی و تیرگی کاغذ میگردد. کاغذهای با کیفیت از الیافی ساخته میشوند که عاری از لیگنین باشند. با وجود فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی برای حذف لیگنین، مقداری از آن در خمیر و نهایتاً در کاغذ حاصله باقی می ماند. [۸]

فرآیند پالایش خمیر عبارتست از چرخش خمیر کاغذ در مسیری که در آن الیاف بین یک صفحه فلزی ثابت و یک صفحه در حال چرخش تحت فشار قرار میگیرند. پالایش خمیر سبب میگردد تا الیاف مناسبتر از هم جدا شوند. بازدهی تیمار آنزیمی به نوع فیبر بستگی دارد. الیاف مکانیکی در مقایسه با الیاف شیمیایی در مقابل آنزیم مقاومتر هستند. [۸]

آنزیمهایی مثل سلولاز (Cellulase)، همی سلولاز (Hemicellulase) و پکتیناز (Pectinase) برای افزایش خمیرسازی کرافت (روش شیمیایی قلیایی خمیرسازی) و بهبود پالایش خمیر و لیگنین زدایی بررسی شدند و ملاحظه شد که این آنزیمها موثر بوده و سبب افزایش خواص مقاومتی الیاف می شوند [۹]

در خمیرسازی مکانیکی نیز میتوان از آنزیم سلولاز پس از تیمار آنزیمی خمیر با آنزیم سلویویدرولاز بهره برد. [۱۰] همچنین آنزیمهایی مثل لاکاز و پروتئاز با افزایش شدت آبگیری از الیاف، در کاهش انرژی مصرفی در پالایش الیاف و خمیرسازی مکانیکی اثر مثبت دارند. [۱۱]

دسته ای دیگر از آنزیمها که در پالایش استفاده میشوند، آندوگالاکتانازها (Endoglucanases) می باشند. این آنزیمها الیاف سلولزی ناحیه آمورف را مورد حمله قرار میدهند و لذا باید در دوز پایین مصرف گردند تا منجر به کاهش شدید استحکام الیاف نشوند. [۱۲]

رنگبری و سفیدسازی آنزیمی

اولین بار در سال ۱۹۸۶ ویکاری و همکارانش گزارش کردند که آندوزایلانازها (Endoxylanases) نیاز به مواد شیمیایی مورد استفاده در رنگبری از خمیر کرافت را کاهش می دهند. [۲]

تیمار همی سلولازها در هر دوی نرم چوبها و سخت چوبها موثر بوده و بر خمیر کرافت سخت چوبها تأثیر بیشتری می گذارد. [۱۳] نتایج در خور توجه در سفیدسازی و رنگبری خمیر کاغذ با استفاده از ماناناز (Mannanases) و زایلاناز (Xylanase) بدست آمده و ملاحظه شده است که تأثیر ماناناز حتی در خمیرهای نرم چوب، به اندازه زایلاناز نیست. [۱۴]

مدلهای احتمالی برای رنگبری و سفیدسازی آنزیمی

حداقل دو توضیح برای چگونگی افزایش رنگبری و سفیدسازی خمیر کاغذ توسط ماناناز و زایلاناز وجود دارد. مدل اول پیشنهاد میکند که این آنزیمها باعث میگردند تا میزان دسترسی مواد شیمیایی رنگبر و اکسیدکننده مورد استفاده در رنگبری به الیاف سلولز بیشتر گردد. مکانیسم عمل را میتوان اینگونه پیش بینی کرد؛ با توجه به اینکه فیبرهای پوشش داده نشده جهت رنگبری و استخراج لیگنین توسط مواد شیمیایی مستعدترند، این آنزیمها زایلان موجود در الیاف سلولزی خمیر کاغذ را از بین می برند. مدل اول بیان میکند که زایلان سبب میشود تا لیگنین و کروموفورها و دیگر عوامل رنگدانه ای در شبکه خمیر کاغذ بطور فیزیکی بدام بیفتد. مدل دوم پیشنهاد میکند که همی سلولازها با شکستن اتصالات هم ظرفیت بین بخشهای لیگنین و همی سلولز سبب آزادسازی کروموفورها و لیگنین از شبکه سلولزی خمیر کاغذ میگردند. با یک قیاس منطقی میتوان گفت که لیگنین و کروموفورهای باقیمانده در خمیر با هم پیوند شیمیایی برقرار کرده اند. نقش زایلاناز در شکستن پیوندهای لیگنین-کربوهیدرات توسط ونگ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت و تأیید شد. [۱۵] سارناکی و همکارانش دریافتند که هیچگونه استقرار مجدد قابل ملاحظه ای از زایلان به سطح بیرونی الیاف در طی خمیرسازی وجود ندارد و لذا میتوان گفت که مدل انسدادی (مدل اول) اساس دقیق و استواری ندارد. [۱۶]

هیدرولیز سلولز باعث آزادسازی کروموفورها و لیگنین میشود اما حذف زایلان به خودی خود خوب نیست، زیرا باعث کاهش بازده خمیر کاغذ می شود و چنانچه در سطح وسیع اتفاق بیفتد سبب کاهش استحکام خمیر میگردد. بنابراین در عمل رنگبری هدف بیرون کشیدن زایلان نیست بلکه باید لیگنین و کروموفورها را خارج ساخت. دلیل استفاده از آنزیمها اینست که به کمک آنها میتوان این امر را به روشی اقتصادیتر و مناسب با محیط زیست در مقایسه با روشهای مرسوم شیمیایی به انجام رسانید.

مشخصات مورد نیاز برای آنزیم

چند ویژگی وجود دارد که تعیین میکند آنزیم برای رنگبری مناسب است یا خیر. این مشخصات عبارتند از: وزن ملکولی، pH، pI، دوام حرارتی، سابستریت. در اینجا به تشریح این موارد می پردازیم. [۲]

وزن ملکولی

آنزیم برای آزادسازی لیگنین و کروموفور باید به سابستریست دسترسی داشته باشد، لذا باید وزن ملکولی آن پایین باشد تا قادر به نفوذ در فیبرها باشد. البته نفوذ آنزیم بدرون خمیر کاغذ مسأله ای نیست که براحتی با وزن ملکولی یا تخلخل قابل تعیین باشد. پیوندهای سلولزی در برخی آنزیمها سبب افزایش چسبندگی سابستریست و نهایتاً کاهش شدت نفوذ آنزیم می گردد. برخی دیگر از آنزیمها جذب شده و یا براحتی از سابستریست جدا نمی شوند و بطور موضعی عمل می کنند. در هر حال نفوذ کامل آنزیم وجود ندارد و بخشی از آن توسط وزن ملکولی تعیین می گردد.

pH

آنزیم باید قادر به فعالیت در pH سوسپانسیون خمیر کاغذ باشد و غیر فعال نشود.

pI

یک آنزیم با نقطه ایزوالکتریک قلیایی بهتر به فیبرها چسبیده و آنها را محصور می کند. فیبرهای سلولز در محیط اسیدی (Sugar acids) بطور منفی باردار میشوند و چنانچه آنزیمی دارای pI قلیایی باشد، بعبارتی دارای بار مثبت در pH عملیاتی باشد، بطور موثرتری به فیبرها دسترسی دارد.

دوام حرارتی

آنزیم باید در رنج دمای عملیاتی مورد استفاده در بخش خمیرسازی و رنگبری (۵۰-۶۰°C) پایدار باشد.

سابستریست

آنزیم و سابستریست باید با هم متناسب باشند. در غلظتهای بالای مورد استفاده در رنگبری (بیشتر از ۱۰ درصد کل جامد) این مواد در تقابل با نفوذ آنزیم به درون فیبر عمل می کنند.

جوهرزدایی آنزیمی

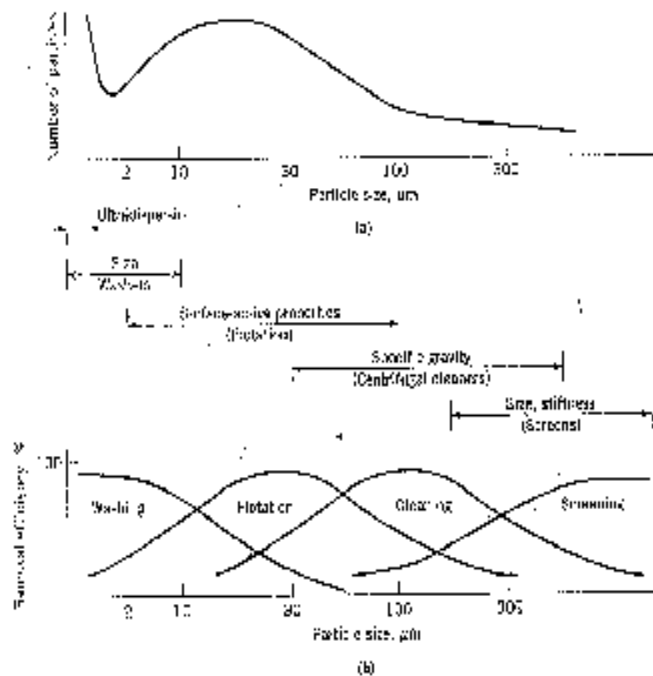
هدف اصلی در فرآیند جوهرزدایی که در صنعت بازیافت بسیار بااهمیت است، رسیدن به خمیری است که کاغذ حاصل از آن به میزان کافی سفید و فاقد ذرات و لکه های جوهر قابل تشخیص با چشم باشد. بعبارتی ذرات جوهر و دیگر آلاینده های با درشتی بزرگتر از ۴۰µm بایستی خارج گردند. مرحله اصلی، جداشدن ذرات جوهر از الیاف سلولز است. امروزه استفاده از تونرها در چاپ متداول شده است. تونرها پلیمرهایی هستند که به سطح فیبرها در کاغذ در طی فرآیند چاپ ذوب می شوند و با نفوذ در فیبر، به آن می چسبند. برخلاف جوهرهای قابل پخش که در چاپ افست و روزنامه استفاده می شوند، جوهرهای زیروگراف و لیزری قابل پخش نیستند. باقیماندن جوهر و تونر در کاغذ بازیافتی حاصل از خمیر، از براقیت آن می کاهد و پس زمینه نامناسبی به آن می دهد. [۱]

استفاده از آنزیمها بدلیل سهولت استفاده در فرآیند بازیافت، بازدهی بالا و مقرون به صرفه بودن نسبت به روش مرسوم جوهرزدایی شیمیایی بصورت تجاری درآمده است. از موثرترین آنزیمهایی که در این بخش مورد استفاده قرار میگیرند، میتوان سلولاز و لیپاز را نام برد. آنزیم سلولاز با هیدرولیز میکروفیبریل های حول فیبر اصلی، سبب آزادسازی تونر و ذرات جوهر از سطوح فیبر و نتیجتاً افزایش شدت آبگیری در ماشین کاغذ می شود. آنزیم لیپاز با هیدرولیز گروههای استری سبب می گردد تا جوهر چاپ به ذرات کوچکتر شکسته شود و از سطوح فیبر جدا گردد. [۴]

عمل آنزیم در شرایط جوهرزدایی از اجزای کاغذ تأثیر می پذیرد. الیاف سلولزی که بروش شیمیایی تولید شده اند در مقایسه با الیاف سلولزی خمیر مکانیکی، حساس تر و مستعدتر برای فعالیت آنزیم میباشند؛ زیرا الیاف خمیر مکانیکی دارای مقدار زیادی لیگنین میباشد که آنها را در مقابل آنزیم ها مقاوم می کند. بنابراین استفاده از آنزیم سلولاز در بازیافت کاغذهایی مثل OWP (کاغذ باطله اداری) که دارای درصد بالایی الیاف سلولزی خمیر شیمیایی هستند (لیگنین بسیار کمی دارند)، بهتر و مناسبتر است. [۸]

مکانیسم جوهرزدایی

پس از فیبریلاسیون کاغذ باطله به کمک مواد شیمیایی یا آنزیم ها و جداسدن ذرات جوهر از الیاف سلولز، با تکیه بر تفاوت های فیزیکی و شیمیایی آلاینده و الیاف میتوان آنها را از هم جدا کرد. بخشی از جوهر را با تمییزکننده های معمولی می گیرند اما بخش عمده آن در طی فرآیند شستشو و شناورسازی از خمیر کاغذ خارج میگردد. شکل ۱ روشهای مختلف جداسازی و اندازه ذرات را نشان می دهد. [۱۷]



شکل ۱- ذرات جوهر و روشهای جداسازی؛ تعداد ذرات موجود در خمیر (a) و بازده جداسازی ذرات در روشهای مختلف بر حسب اندازه ذرات جوهر (b)

سلولازها به چند روش ممکن می توانند جوهرزدایی را افزایش دهند.

کاهش درگ

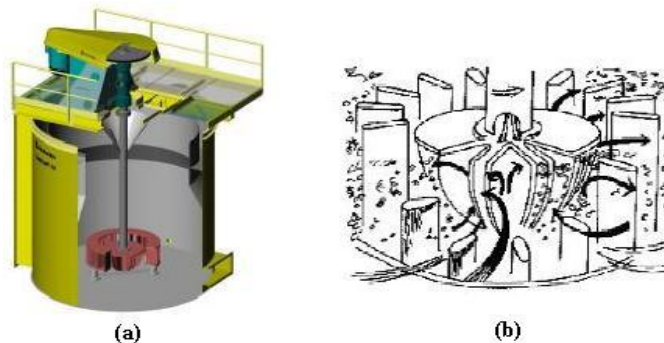
سلولازها با کاهش درگ هیدرودینامیکی سبب افزایش شدت فیلتراسیون و شناورسازی میگردند.

هیدرولیز کردن

سلولاز با هیدرولیز کردن الیاف سلولزی، مساحت سطح ویژه فیبرها را کاهش داده و به این ترتیب اثر متقابل بین فیبرها و آلاینده ها کاهش می یابد. در سطح فیبرهای سلولزی ساییده و خمیر شده حاصل از بازیافت، میکروفیبریلهایی وجود دارند که ذرات جوهر را در خود بدام می اندازند. با حضور آنزیم این میکروفیبریل ها و الیاف ریز و درهم حول یک فیبر اصلی هیدرولیز شده و اصطلاحاً آنزیم با "موچینی" از این فیبرها، بدام افتادن ذرات جوهر و تونر را کاهش می دهد. متداولترین روش برای حذف آلاینده ها و ذرات جوهر (50μ -۱۵) موجود در سوسپانسیون خمیر کاغذ، روش شناورسازی است. این روش جداسازی هنگامیکه بین آبدوست بودن اجزای یک مخلوط مایع تفاوت وجود داشته باشد، مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش جریانی از هوا یا دیگر گازها به شکل حبابهایی ریز به سل شناورسازی تزریق می شود. این حبابها در ضمن بالا آمدن در سل، اجزای آبگریز موجود در محلول را با خود به سطح می آورند و سبب می شوند تا آلاینده ها به شکل کف از سیستم خارج شوند. شکل ۲ یک سل جوهرزدایی را نشان می دهد. [۱] و [۷]

در بازیافت کاغذ، سوسپانسیون خمیر کاغذ حاصل از دفیبره شدن الیاف سلولزی کاغذهای باطله، در سل های شناورسازی و در حضور مواد شیمیایی، هوادهی می شود. از آنجاییکه ذرات جوهر موجود در سوسپانسیون خمیر کاغذ نسبت به الیاف سلولزی کاغذ، آبگریزتر هستند توسط حبابهای ریز صعودکننده به سطح سل می آیند و در آنجا تخلیه می شوند. [۱]

شکل ۲- ماشین شناورسازی: سل Outokumpu (a) و روتور- استاتور سل (b)



حذف آنزیمی آلاینده های ناشی از مواد افزودنی

مهمترین این آلاینده ها مواد پلیمری چسبدار هستند. موادی از قبیل انواع چسبها، سریش، پوشش دهنده ها، تمبرهای پستی و برچسبها که در حین مصرف به کاغذ افزوده میشوند، از منابع اصلی این آلاینده ها بشمار می آیند. این مواد سبب ایجاد تجمع های بزرگ چسبناک شده و مشکلاتی را در خط تولید بوجود می آورند. جداسازی و حذف آنزیمی این آلاینده ها از خمیر کاغذ باطله در حضور آنزیمهای سلولاز و لیپاز (Lipase) مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، از آنزیمها بصورت جداگانه و مخلوط در شرایط عملیاتی مختلف استفاده شد و موثر تشخیص داده شدند. [۴] گزارش شده است که استفاده از آنزیم استراز (Sterase) نیز در کاهش اندازه و تعداد این آلاینده ها موثر است. [۱۹]

بحث و نتیجه گیری

فرآیندهای خمیرسازی، پالایش و جوهرزدایی موجود نسبتاً کم بازده بوده یا از نظر زیست محیطی هزینه بر هستند. با توجه به تأکید بر حفظ و تمدید منابع چوب از طریق بازیافت الیاف سلولزی، آنزیم ها می توانند در توسعه این فرآیندها نقش داشته باشند. با مطالعه روی آنزیمهای مختلف و قابلیت استفاده از آنها در صنعت خمیر و کاغذ نتایج زیر حاصل شده است.

۱- آنزیمها نیاز به مواد شیمیایی را در مراحل مختلف فرآیند تولید کاغذ (خمیرسازی، پالایش و جوهرزدایی) در جهت حفظ محیط زیست کاهش میدهند و بازدهی فرآیند را بالا می برند.

۲- از آنزیمها میتوان در فرآیند سفیدسازی الیاف سلولزی بازیافتی و حذف لیگنین بهره برد.

۳- فیبریلاسیون آنزیمی الیاف سلولزی سبب افزایش شدت آبگیری شده و عملکرد ماشین کاغذ در خط تولید بهبود می یابد.

۴- خمیرسازی آنزیمی سبب کاهش انرژی مصرفی جهت خارج سازی و حذف لیگنین شده و خواص مقاومتی کاغذ حاصل را افزایش می دهد.

۵- بهترین کاربرد آنزیم هایی از قبیل سلولاز و همی سلولاز در بازیافت کاغذهایی است که به روش شیمیایی تولید شده اند.

۶- آنزیمها با هیدرولیز لایه های بیرونی الیاف سلولزی، آزادسازی ذرات جوهر را از میان الیاف سلولزی تسریع می بخشند.

۷- برای جوهرزدایی از کاغذهای باطله چاپ شده با تونر، تیمار آنزیمی بهترین روش می باشد.

۸- دسته ای از آنزیمها با شکستن ذرات جوهر چاپ به ذرات کوچکتر سبب میشوند تا این ذرات راحتتر شناور و جداسازی شوند.

۹- آنزیمها قابلیت حذف مواد پلیمری چسبناک از قبیل PVA و EVA از الیاف را دارا هستند.

۱۰- از آنزیمهای مناسب برای جوهرزدایی از کاغذ باطله میتوان سلولاز و لیپاز را نام برد. این آنزیمها با کاهش درگ و هیدرولیز میکروفیبریلها و شکستن ذرات جوهر سبب حذف این آلاینده ها و افزایش برآقت کاغذ می گردند.

۱۱- آنزیمهای زایلاناز و ماناناز جهت سفیدسازی و رنگبری از الیاف سلولزی مناسب و موثر هستند.

۱۲- از آنزیمهای سلولاز، همی سلولاز، سلویویدرولاز، پکتیناز، پروتئاز و لاکاز میتوان در فرآیندهای خمیرسازی و پالایش الیاف استفاده کرد.

منابع و مراجع

1. McKinney, R.W.J., Technology of Paper Recycling, Fiber research consultant ltd, 1st ed., 1995.
2. Viikari, L.;Ranua, M;Kantelinen, A.; Sanquist, J.; Linko, M. , 3rd international conference in biotechnology in pulp and paper industry, 1986.
3. Gutierrez, A.; Del Rio, J.C.; Martines, M.J.; Martines, A. T., Trends Biotechnol. 2001, 19, 340-348.
4. Sykes, M. S.; Klungness, J. H.; Tan, F.; Abubakr, S., Pulping Conference 1997, 687-691.
5. Moran, B.; PIMA magazine 1996, pp 44-46.
6. Jeffries, T. W.; Klungness, J. H.; Sykes, M.; Rutledge-Cropsey, K., Tappi J. 1994, 77(4):173-179.
7. Teleman, A.; Bucher, J., The Marcus Wallenberg Prize Symposium –Stokholm , 2003
۸. لکوج، ت. م. ، سمینار کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، ۱۳۸۲، ص ۲۳-۲۰.
9. Jacobs, C. J.; Gustafson, R.; Heitman, J. A.; Paper and Timber 2000, 82, 114-119.
10. Pere, J.;Siika-aho, M.; Viikari, L.,Taapi J. 2000, 82, 1-8.
11. Wong, K. Y.; Mansfield, S. D., Appita J. 1999, 52, 409-418.
12. Oksanen, T.; Pere, J.; Paavilainen, L.; Buchert, J.; Viikari, L., J. Biotechnol. 2000, 78, 39-48.
13. Viikari, L.; Kantelinen, A. P.; Ranua, M., Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture Butterworth-Heinemann, Boston. 1990. pp. 145-151.
14. Clark, T. A.;McDonald, A. G.;Senior, D. J.;Mayers, P. R., Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture; Butterworth-Heinemann: Boston, Mass., 1990, 153-167.
15. Wong, K. Y.;Yokota, S.;Saddler, J.N.;Jong, E. , J. Wood Chem. Terchnol. 1996, 16:121-138.
16. Suurnaki, A.; Heijnesson, A.; Buchert, J.; Viikari, L., J. Pulp Paper Sci. 1996 , 22:143-147.
17. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 1995, V (21), 4ed.pp 10-14.
18. Outokumpu, Commercial Literature, 2002.
19. Fitzhenry, J. W.; Hoekstra, P. M.; Glover, D.;Tappi Pulping Conference, 2000.