



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

## جوهر زدائی آنزیمی کاغذهای چاپ شده توسط تونرها (MOW) به وسیله آنزیم های سلولاز و لیپاز

مرضیه خطیب زاده<sup>۱\*</sup>، مسعود بخارا بیان<sup>۱</sup>  
۱. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر  
[khatib@aut.ac.ir](mailto:khatib@aut.ac.ir)

### چکیده

در این مقاله به بررسی اجمالی روش جوهرزدائی شیمیائی که تولید مواد مضر در محیط زیست می کند، می پردازیم و سپس به بررسی پارامترهای موثر در جوهرزدائی آنزیمی به عنوان روشی سازگار با محیط زیست و قدرتمندتر در جوهرزدائی کاغذهای چاپ شده توسط تونرها می باشد، می پردازیم برای رسیدن به شرایط مطلوب در جوهرزدائی آنزیمی از بین عوامل موجود تاثیر عوامل مهمتر PH و دما در Tappi Brightness بررسی شد و شرایط مطلوب با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تاگوچی ذکر گردید.

**کلمات کلیدی:** جوهرزدائی، آنزیم، سلولاز، لیپاز، تونر

## مقدمه

از دیر باز استخراج الیاف سلولز از پنبه، کتان و کف متداول بوده است. با گذر زمان مساله استفاده از خمیر چوب نیز بیان شد و لیکن در قرن ۱۹ با توجه به افزایش ناگهانی تقاضا نسبت به عرضه کاغذ در بازار، صنعت جهانی کاغذ به سمت بازیافت آن متمایل شد. در اوایل این کاغذها مورد استفاده در روزنامه ها و مقواها داشت زیرا برای استفاده در دیگر صنایع چاپ این کاغذها احتیاج به یک مرحله سفیدگری داشتند. به طور آماری نیز می توان به این ارقام اشاره داشت که میزان بازیافت در سال ۱۹۹۶، ۱۱۷ میلیون تن یعنی به ۴۲ درصد کل مصرف جهانی رسید و در سال ۲۰۰۰ به ۵۰ درصد مصرف جهانی افزایش یافت [۱].

نکته مهم دیگری که صنعت کاغذ به آن توجه داشت استحکام کاغذ بود که در فرایندهایی که بر کاغذ صورت می گرفت سعی در حفظ یا افزایش آن داشت این مطلوب هم اکنون با مهندسی ژنتیک تقویت شده است و نیز در فرآیندی که جوهر زدائی آنزیمی نام دارد توانسته اند در کنار جوهر زدائی، تقویت الیاف سلولز همراه با سفید گری مناسب داشته باشند [۲].

آنچه که پیش روی صنعت بازیافت کاغذ وجود دارد تنوع مواد چایی و روشهای اعمال آنها و ضخامت اعمال شده و حفظ و یا افزایش استحکام کاغذ است. محدودیتهایی که وجود دارد قوانین زیست محیطی و محدود بودن منابع انرژی جهت فرایند جوهر زدائی است که با توجه به این عوامل روشهای متنوع فراوانی در جوهر زدائی وجود دارد که به طور کلی می توان به سه دسته زیر تقسیم نمود: [۸]

۱- **جوهر زدائی سنتی**: که مواد به کار رفته در آن سودکستیک، سیلیکاتها و پراکسایدها می باشند. در شرایط قلیائی (PH=۹/۵-۱۱)

و در حضور یک ماده فعال کننده سطحی، هیدروکسید سدیم سبب تورم الیاف سلولز شده و رزینها هیدرولیز می شوند. در اینجا مقداری کار مکانیکی با میکسر بر روی الیاف سلولز در بهبود جوهر زدائی موثر خواهد بود (دما °C ۱۸۰-۱۵۵ و فشار ۷-۱۱ bar)

۲- **جوهر زدائی جوهر های پایه پلیمری**: در این جوهر زدائی متدهای شیمیائی به خوبی عمل نخواهند کرد و این روش وابستگی بیشتری به کار مکانیکی خواهد داشت. [۲]

۳- **جوهر زدائی آنزیمی**: در این روش از آنزیمها استفاده می شود. در نتیجه هم می توان به جوهر زدائی رسیده هم تقویت الیاف و در برخی موارد سفیدگری مناسب را داشت و در بهینه ترین حالت مصرف انرژی و کمترین تولید ضایعات شیمیائی به مطلوبها رسید. [۵ ۶]

## روش شیمیایی (ترکیبی از روشهای ۱ و ۲ که در بالا اشاره شده است)

جوهرها از دو فاز تشکیل شده اند: محمل و پیگمنت. قدرت رنگی و پشت پوشی پیگمنت وابسته به خواص شیمیایی و اندازه ذره پیگمنت می باشد. در چاپ لیتو و فلیکسو که ظرافت چاپ برای ما مهم است باید اندازه ذره پیگمنت زیر یک میکرون باشد و ضخامت فیلم نیز بین یک تا سه میکرون باشد. این کوچکی اندازه ذرات باعث سهولت جوهر زدائی در فرآیند بازیابی می شود. زیرا ذرات به راحتی شسته می شوند و این بستگی روش

شیمیایی را به اندازه ذرات می رساند. و آنچه قابل توجه است این است که چون رزین، محمل پیگمنت است پس با خروج پیگمنت در این مرحله رزین هم جدا می گردد [۳].

در این روش جوهرزدائی شامل برداشتن جوهر از سطح کاغذ بوسیله خمیر سازی مکانیکی کاغذ در شرایط قلیایی ( $PH=9/5-11$ ) و در حضور یک ماده سطح فعال است و جوهر هیدروکسید سدیم یاف سلولز را متورم ساخته و رزینها را صابونی یا هیدرولیز می کند که امر جوهرزدائی را تسهیل می نماید. سطح فعال ها به عمل زدوده شدن ذرات واقع در سطح کمک می کنند. در نهایت تحت میکس با سرعت بالا جوهر به ذرات ریز منفصل تبدیل شده و از سطح خارج می شود که سهولت این انفصال بستگی دارد به خواص فیزیکی و شیمیایی رزین دارد. در واقع پارامترهای مهم در این امر چسبندگی بین بایندر و کاغذ، بایندر و سطح فعال های مورد مصرف است و اندازه ذرات تولید شده بستگی به نوع چاپ و نوع کاغذ دارد. این ذرات پس از جداسازی خواص نوری کاغذ را افت خواهند داد. و ذرات کمتر از ۴۰ میکرون نیز چون می توانند حل شوند باعث خاکستری شدن کاغذ بازیافتی خواهند شد و در نهایت براقیت کاغذ کاهش می یابد که این نیز از معایب روش شیمیایی است و از آنجا که اندازه ذرات تولیدی متنوع می باشد و هر اندازه ای روش جدا سازی منحصر به خود را دارد امر جداسازی با مشکلاتی مواجه خواهد شد. آنچه اینجا مطرح می شود مرحله دیگری است به نام screening که در این مرحله از توری استفاده می گردد و اندازه ذرات ۲۰۰ میکرون و بالاتر و اشیاء خارجی را از خمیر جدا می کند در مرحله ای دیگر به نام centrifugal cleaner تمیزکننده های چرخشی هستند که با عمل گریز از مرکز اندازه ذرات بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ میکرون را جداسازی می کنند. در مرحله دیگری به نام فلوتاسیون که فرآیندی مهم در جوهرزدایی است قسمت اعظم ذرات جدا می گردند. اندازه ذرات جدا سازی بین ۲۰ تا ۱۵۰ میکرون می باشد. در این فرایند حبابهای هوا وارد خمیر که حاوی فعال کننده سطح است می شود. این مواد فعال کننده سطح باعث افزایش آب گریزی در بین سطح ذرات می شوند و از این رو باعث بی میلی ترکیب آنها با آب می شوند. آنچه لازم است این است که ذرات جوهر باید لایه آب گریز هوا-آب را بشکافند تا خودشان را به آن بچسبانند که این امر در مورد جوهر های پایه آبی که دارای ذرات آبدوست هستند با مشکل مواجه خواهد شد. ذراتی که خودشان را به حبابها وصل می کنند ممکن است قدرت شناوری لازم را برای اینکه به سطح برسند بدست آورند. عموماً ذرات کوچکتر از ۲۰ میکرون اینرسی کافی برای آنکه در لایه هوا-آب نفوذ کنند را ندارند. در نتیجه نمی توانند خود را به حبابها برسانند و ذرات بزرگتر از ۱۵۰ میکرون نیز خیلی سنگین هستند و در نتیجه قدرت شناوری لازم را از حباب نمی توانند بگیرند و آنچه می توان گفت این است که فلوتاسیون برای جوهرهای لتر پرس، لیتو و گراور پایه حلالی مناسب است و برای جوهرهای پایه آبی فلکسو موثر نیست. به علاوه فقط انواع محدودی از جوهر های لیزری، فتوکپی، و UV کیور می توانند به وسیله این فرایند از خمیر جدا شوند و اما آخرین مرحله شستشو نام دارد که برای اندازه ذرات کوچکتر از ۱۰ میکرون موثر است موادی که در جوهرزدایی به طریقه شستشو استفاده می شود لازم است که از رسوب دوباره ذرات جوهر به همان طریقی که خانواده دترجنتها باعث می شوند جلوگیری کند. به هر حال شستشوی زیاد نیز غیر اقتصادی است، زیرا به آب زیادی نیاز است که این نیز از دیگر معایب روش شیمیایی می باشد [۴ ۱].

به طور نمونه در یک فرمولاسیون، پیگمنت ۲۰ درصد، وارینش ۶۵ درصد واکس ۵ درصد، خمیر anti set-off ۳ درصد، خشک کنهای کبالت و منگنز ۲ درصد و مواد نفتی ۵ درصد بهکار می رود وارینش معمولاً رزینی است که در داخل مواد نفتی و روغنهای گیاهی (خشک شونده به طریق اکسیداسیون) حل شده است. این رزینها و روغنهای مشکلی را در بازیافت پیش نمی آورند زیرا به راحتی تحت شرایط قلیایی در خمیر شکسته می شوند. ولیکن آنچه باعث بروز مشکل می شود جوهرهای پایه آبی فلکسو و گراور است و همینطور جوهرهای پوششهای UV کیور و جوهرهای چاپ غیر ضربه ای (پرینترهای اداری و فتوکپی) که این امر ناتوانی روش شیمیایی را برای کاربرد آتی آن می رساند و ما را بر آن می دارد که سراغ روش دیگری برویم. [۳]

### روش آنزیمی

این روش که اخیراً به آن دست یافته اند استفاده از آنزیم ها (مولکولهای پروتئینی درشت و با ساختارهای بیوشیمیایی) را توصیه می کند که از نظر زیست محیطی مشکلی ندارند. [۱۰، ۱۴]. نحوه نام گذاری قانونمند آنزیمها نخستین بار در سال ۱۸۸۳ ارائه گردید و این امر با افزودن پسوند «از» به نام ترکیب تحت عمل یا substrate صورت گرفت. به طور مثال آنزیم سلولاز بر سطح سلولز تاثیر می گذارد. [۱۴]

آنزیم های به کار رفته در روش آنزیمی بنا بر مقالات متعدد عبارتند از: سلولاز، رزیناناز، لیپاز، آمیلاز، اندوگلوکاناز و همیسلولاز [۱۲] و زایلاناز، بتازیلوزیداز، افپاز، ماناناز [۶].

در این روش نیز در مرحله تخریب و تجزیه از روش شیمیایی می توان بهره گرفت. گرچه محیط خنثی توصیه می شود. زیرا میزان مواد آلاینده آن کمتر است. این روش چون به تازگی ارائه شده است نتایجی که از استفاده از آنزیم ها در دزهای مختلف بدست آمده است متناقض می باشد. ولیکن مکانیزمهایی که مثلاً برای تاثیر سلولاز بر کاغذ حدس زده شده است به ترتیب زیر است [۶]:

۱- مکانیزم آقای wodward که می گوید بسته های سلولاز روی خمیر فیبری دگرگونیهای سطحی ایجاد می کند یا کشش سطحی را تغییر می دهد که این امر مستلزم زمان تماس مناسب سلولاز با خمیر است.

۲- مکانیزم اکثر نویسندگان: که اشاره به هیدرولیز و تجزیه سطحی سلولز کرده اند و این امر را موثر در جداسازی جوهر دانسته اند و بنابراین دو مکانیزم دو روش کلی در استفاده از آنزیمها وجود دارد.

۱- استفاده از سلولاز، زایلاناز، پکتیناز برای هیدرولیز محدود سطوح بیرونی لیاف سلولز و خروج جوهر از سطح لیاف است (۱۹۹۲).

۲- روش دیگر استفاده از لیپاز برای هیدرولیز محمل پایه روغنی جوهر است (۱۹۹۶-۱۹۹۰). [۱۲]  
به طور کلی عوامل موثر بر جوهر زدایی عبارت است از:

۱- نوع آنزیم (مقایسه سلولاز و لیپاز)

۲- شرایط قلیایی و اسیدی (PH=5 PH=7 PH=9)

۳- اثر زمان خمیر سازی [۱۲]

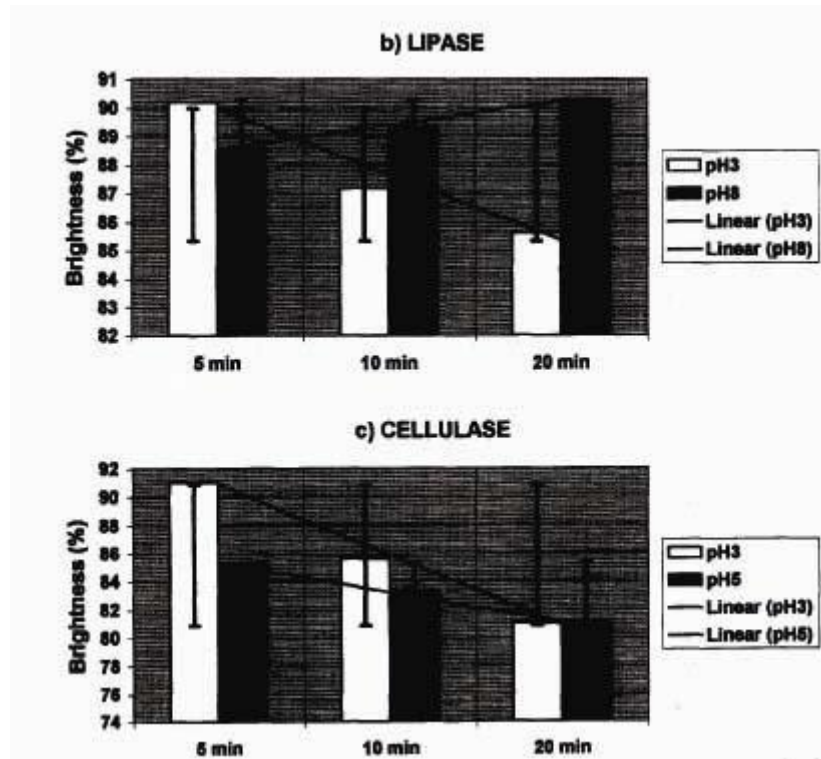
۴- اثر فلوتاسیون

۵- دما

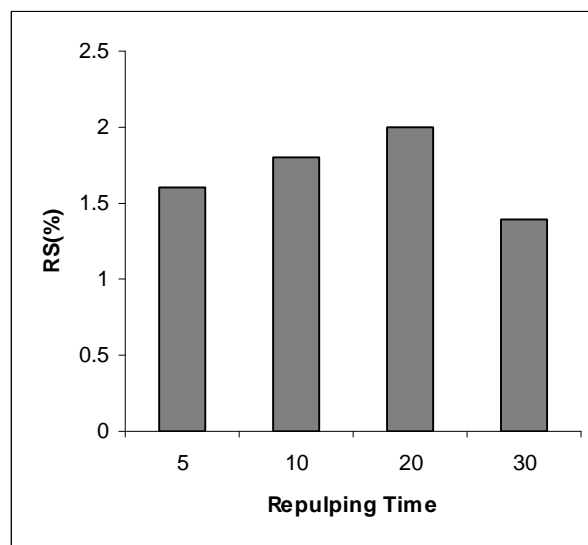
شرایط قلیایی و اسیدی :

برای لیپاز شرایط PH=3,8

برای سلولاز شرایط PH=3,5



بررسی اثر زمان خمیر سازی: (RS عبارتست از میزان مواد خارج شده از سطح کاغذ)



دیگر آثار جانبی که آنزیمها بخصوص سلولاز بر کاغذ ایجاد می کنند.

۱- تغییرات Burst Index ( $\text{mkPa}^2/\text{g}$ )

۲- تغییرات tensile strength

۳- تغییرات whiteness

۴- تغییرات internal bound ( $\text{n/m}^2$ )

۵- تغییرات freeness (ml)

۶- تغییرات Tear Index ( $\text{mNm}^2/\text{g}$ )

۷- تغییرات Drainage ( $^\circ \text{SR}$ )

۸- تغییرات مقدار جوهر باقیمانده

۹ - تغییرات Ash content

تغییرات Brightness به عنوان مهمترین تغییرات ایجاد شده در جوهرزدائی، می تواند با استفاده از سلولاز بهبود یافته با پلی اتیلن اکساید و انیدریدمالئیک، بهبود یابد.

### روش آزمایش

کاغذ مورد استفاده: کاغذ قلیایی ( $80 \text{ g/m}^2$ ) ، laser printed ، ۵۰ در صد یک روی آن چاپ شده باشد. آنزیم های مورد استفاده: سلولاز (فعالیت معادل  $1000 \text{ ECU (CP)/g}$  ، Carezyme) و لیپاز (فعالیت معادل  $100 \text{ KLU/g}$  ، Lipolase 100T)

ابتدا در یک مرحله، خمیر سازی کاغذ در شرایط دمایی  $25^\circ \text{C}$  و سرعت میکس  $1500 \text{ rpm}$  با غلظت ۱۰٪ کاغذ و در طی زمان ۱۵ دقیقه انجام می گیرد. ذرات کاغذ پس از خیس شدن در حدود ۱۵ دقیقه و دمای  $60^\circ \text{C}$  ، PH بین ۹،۵-۷،۵ را ایجاد می کنند.

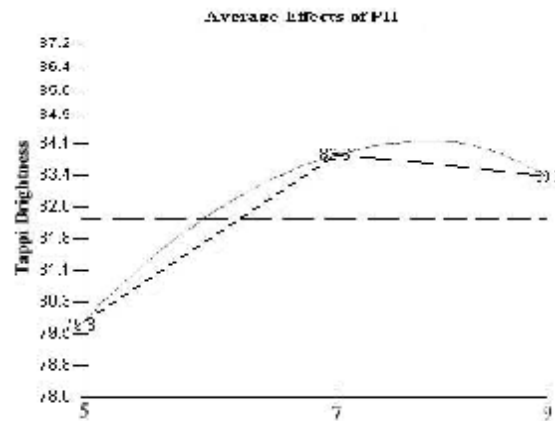
اعمال آنزیمها در طی عمل خمیر سازی صورت می گیرد و از یک وسیله تفکیک ساز کاغذ استفاده می شود که حجم آن ۴ لیتر می باشد و دمای محفظه در حدود  $60^\circ \text{C}$  و سرعت میکس کردن  $1000 \text{ rpm}$  است. میزان رقیق کردن آنزیم ها ۱:۱۰۰ است و غلظت آنزیم نسبت به وزن خشک خمیر ۱٪ است.

مقدار آنزیم طوری انتخاب شده است که ماکزیمم جوهرزدایی و مینیمم کاهش قدرت کششی الیاف پدید آید. که البته PH مناسب برای سلولاز اسیدی (cellucast) در حدود ۴،۸-۵،۵ است. برای تنظیم PH از اسید کلریدریک  $0.1 \text{ M}$  و سود ۱٪ استفاده می کنیم. ولیکن در مورد لیپاز محدوده وسیعی از PH وجود دارد که در آن لیپاز فعال است. و اصلاحات PH لازم نیست.

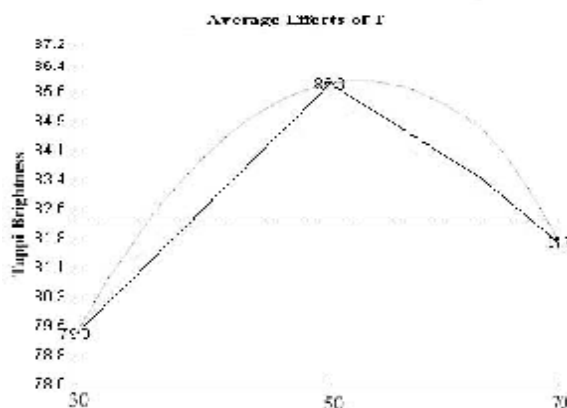
آزمایشات در PH های مختلف و دماهای مختلف صورت پذیرفت.

Trial	Level	PH	Level	T	Brightness Tappi
۱	۱	۵	۱	۳۰	۷۵،۳۲۱
۲	۱	۵	۱	۵۰	۷۹،۹۹۰
۳	۱	۵	۱	۷۰	۸۲،۶۲۸
۴	۲	۷	۲	۳۰	۸۴،۱۱۲
۵	۲	۷	۲	۵۰	۸۸،۲۶۳
۶	۲	۷	۲	۷۰	۸۴،۶۹۶
۷	۳	۹	۳	۳۰	۷۹،۱۳۲
۸	۳	۹	۳	۵۰	۸۳،۲۳۱
۹	۳	۹	۳	۷۰	۸۲،۵۷۴

داده های موجود در جدول بالا با استفاده از اسپکتروفتومتر Gretag Mcbeth به دست آمد که سعی شد از استانداردهای کاغذ در اندازه گیری Brightness استفاده شود. (Tappi Brightness) نتایج به وسیله نرم افزار تاگوچی تحلیل آماری شد و تاثیر هر یک از عوامل موجود به طور جداگانه به دست آمد. وگرافهای زیر ترسیم شد. (شکل ۱ و ۲)



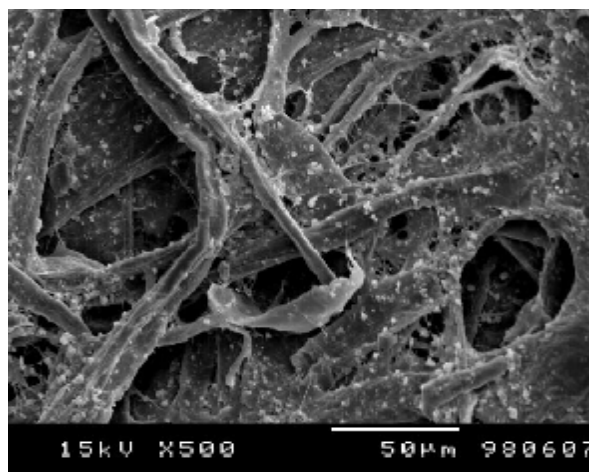
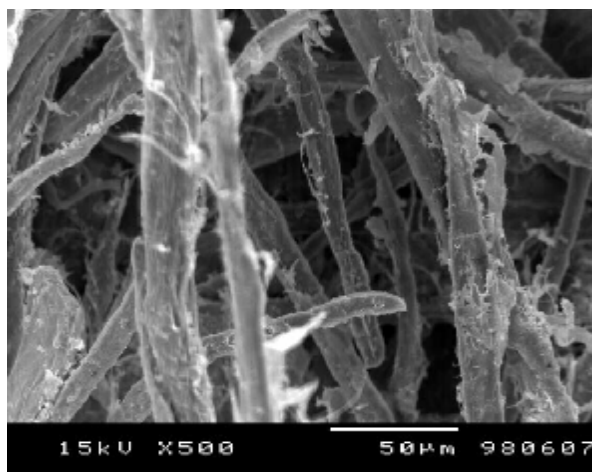
شکل ۱- اثر PH در Tappi Brightness



شکل ۲- اثر دما در Tappi Brightness

### نتیجه گیری

با توجه به تصویر A در شکل زیر که نمائی از جوهرزدائی سنتی است و موارد گفته شده در می یابیم که جوهرزدائی سنتی نه تنها مواد زائد زیستی تولید میکند در حفظ استحکام الیاف سلولز ضعیف بوده و حتی باعث کاهش قطر الیاف آن شده است و این امر در مقایسه تصویر A با تصویر B (جوهر زدائی آنزیمی) که جوهرزدائی با سلولاز بهبود یافته، انجام گرفته است مشهود می باشد. [7]



با توجه به شرایط طراحی آزمایش که توسط نرم افزار تاگوچی صورت پذیرفت شرایط اپتیمم به شرح ذیل می باشد.

Column # / Factor	Level Description	Level	Contribution
1 PH	7	2	1.534
2 T	50	2	3.566

Total Contribution From All Factors...	5.099
Current Grand Average Of Performance...	82.293
Expected Result At Optimum Condition...	87.393



## منابع و مراجع

1. R.C.Thomphson, "The Effect of Evolving Ink Chemistry on the Reclamation of Paper Fibre", Pigment & Resin Technology, Vol.28 No.1, 1999, PP.15-25.
2. C.P.J.Bennigton, O.S.Sui and J.D.Smith, "The Effect of Mechanical Action on Waste Paper Defibring & Ink Removal Repulping Operations", J Pulp Paper Sei , Vol.24 No.11, 1998, PP.341-8.
3. R.C.Thompson, "The Technology of Paper Recycling ", Professional Printer, Vol.41, No.3, 1997, PP.11-21.
4. P.Seifert, "Recent Innovations in Paper Recycling", Tappi Journal ,vol.77. No.2, 1994, PP.149-52.
5. J.Wodward, L.M.Stephan, L.J.Koran, K.K.Y.Wong, J.N.Saddler, "Enzymatic Separation of High-Quality Uninked Pulp fibres From Recycled Newspaper ", Biotechnology, Vol.12, No 9, 1999, PP.905-8.
6. M.A.Pèlach, F.J.Pastor, J.Puig, F.Vilaseca, P.Mutjé, "Enzymic Deinking of Old Newspapers with cellulose", Process Biochemistry , 2002, PP.1-5.
7. Park Jinwon, Park Kwinam Park, "Improvement of The Physical Properties of Reprocessed Paper by Using Biological Treatment with Modified Cellulase, 2001, 1-4.
8. P.Bajpai, P.K.Bajpai ,R.Kondo, "Biotechnology for Environmental Protection in the Pulp and Paper Industry", Springer, Berlin, Germany 1999.
9. S.J.B.Duff, J.W.Moritz, T.E.Casavant, "Effect of Surfactant and Particle Size Reduction on Hydrolysis of Deinking Sludge and Nonrecyclable Newsprint", Biotechnol Bioeng. 45, 239-244.
10. W.Kühne, Untersuchungen aus dem Physiologischen Institut ,Univ. Heidelberg 1 291-324.cited by O.Hoffmann- Ostenhof, the origin of the Enzyme, TIBS, 1978, 3, 186-188.
11. J.Duclaux, (1883) cited by J.B.Sumner & K.Myrbäck: The Enzymes, Academic Press, Newyork 1950, Vol.1, P.3.
12. U.Viesturs, M.Leite, M.Eisimonte, T.Eremeeva, A.Treimanis, "Biological Deinking Technology for The Recycling of Office Waste Papers", Bioresource Technology, 1999 ,255-265.
13. S.Marques,H.Pala,L.Alves,M.T.Amaral-Collaco,F.M.Gama, .Gírio, "Characterisation and Application of Glycanases Secreted by Aspergillus Terreus CCMI 498 and TrichodermaViride CCMI 84 for Enzymatic Deinking of Mixed Office Wastepaper", Biotechnology, 2003, 209-219.
۱۴. روشهای سنجش آنزیمی، مترجم دکتر فرزانه وهاب زاده جلد اول اصول بنیادی تابستان ۱۳۷۳.
15. H.Ulrich bergmeyer (ed.) "Methods of Enzymatic Analysis", Verlag chemie, Valume 1, Fundamentals Third Edition, 1983.