

KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG HỆ ENZYME PHÂN HỦY LIGNIN TRONG CÔNG NGHIỆP GIẤY NHẪM GIẢM SỬ DỤNG HÓA CHẤT

Phạm Thị Bích Hợp¹, Cao Văn Sơn², Vũ Văn Lợi¹, Phan Thị Hồng Thảo¹, Lương Thị Hồng², Phí Quyết Tiến¹

¹Viện Công nghệ sinh học

²Viện Công nghiệp Giấy - Xenlulo

TÓM TẮT

Hệ enzyme phân hủy lignin được nghiên cứu rộng rãi trên thế giới nhằm ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp như giấy và bột giấy, dệt nhuộm, thực phẩm và nhiều ngành khác. Trong bài này, chúng tôi trình bày một số kết quả bước đầu nghiên cứu ứng dụng lignin peroxidase và laccase có nguồn gốc từ nấm nấm trong sản xuất bột giấy và xử lý nước thải rửa bột giấy, nhằm giảm lượng hóa chất sử dụng cho các quá trình này. Xử lý nấm mốc gỗ trước khi nấu bột giấy sulfate bằng hỗn hợp enzyme thô gồm lignin peroxidase 732 IU và laccase 12 IU/kg nguyên liệu khô tuyệt đối, ở nhiệt độ 28 – 30°C trong 10 ngày, cho phép giảm 10% lượng kiềm dùng trong quy trình nấu mà không làm thay đổi chất lượng bột giấy trước khi tẩy trắng. Đối với bột cơ học APMP, tiền xử lý nấm mốc bằng enzyme làm tăng tính chất cơ-lý của bột. So với đối chứng, chiều dài đứt, chỉ số đục và chỉ số xé tăng tương ứng là 8: 12 và 25%. Tiền xử lý bột giấy bằng hỗn hợp enzyme gồm lignin peroxidase 1470 IU và laccase 23 IU/kg bột khô tuyệt đối cho phép giảm 20% mức kiềm dùng trong tẩy trắng mà bột giấy vẫn đạt yêu cầu chất lượng. Bột sau tẩy trắng có độ trắng 86,9% ISO, các chỉ số xé và chỉ số đục tương ứng là 10,32 mN.m/g và 4,68 kPa m/g. Nước thải rửa bột giấy có COD 2000 – 2200 mg/l và độ màu 5000 Pt-Co được xử lý bằng hỗn hợp lignin peroxidase 135 IU/l và một lượng nhỏ laccase. Sau xử lý, độ màu trong mẫu thí nghiệm đã giảm được 73,3%; hàm lượng lignin giảm 62%; COD giảm 23,3% và BOD giảm 53,8% so với chỉ số ban đầu. Như vậy, enzyme phân hủy lignin và các enzyme khác có thể được đưa vào quá trình sản xuất bột giấy và xử lý nước thải, giúp giảm lượng hóa chất sử dụng và làm tăng tính thân thiện với môi trường của ngành công nghiệp này.

Từ khóa: lignin peroxidase, laccase, nấm mốc, bột giấy, tẩy trắng, nước rửa bột giấy

ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong thành phần của gỗ, cellulose chiếm ưu thế nhất và cũng là thành phần cần được giữ lại khi sản xuất giấy. Chiếm vị trí thứ hai là lignin, là hợp chất đại phân tử, có vai trò như "keo gắn" các bó sợi cellulose và hemicellulose trong gỗ. Lignin là thành phần không mong muốn trong giấy nên cần phải loại bỏ trong quá trình sản xuất bột giấy. Thông thường, nấm mốc nguyên liệu gỗ được nấu với hóa chất nhằm hòa tan lignin và một số chất hữu cơ khác. Ở các nhà máy sản xuất bột giấy có hệ thống thu hồi hóa chất, toàn bộ phần nước thải sau nấu (dịch đen) sẽ được tách ra để thu hồi hóa chất. Bột giấy được rửa bằng nước với lượng sử dụng từ 20 ÷ 60 m³/tấn, tùy theo công nghệ áp dụng.

Sau khi nấu, bột giấy vẫn có màu sẫm của các hợp chất lignin biến tính còn lẫn trong đó, do vậy cần phải được tẩy trắng trước khi xeo giấy. Chlorine được coi là tác nhân tẩy trắng hiệu quả nhất nên được sử dụng rộng rãi trên thế giới trong suốt gần

hết thế kỷ 20. Tuy nhiên, nước thải của quá trình nấu và tẩy trắng bột giấy có độ màu rất cao do chứa lignin và các dẫn xuất của lignin ở dạng trùng ngưng và chứa clo, ví dụ 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF), pentachlorophenol. Đây là những hợp chất rất độc hại đối với hệ sinh thái dưới nước và sức khỏe con người, nhưng lại khó bị phân hủy (Cates *et al.*, 1995; Pokhrel, Viraraghavan, 2004). Trước yêu cầu bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng ngày càng trở nên cấp thiết, cần phải liên tục cải tiến quy trình sản xuất để hạn chế, thậm chí tiến tới không sử dụng hóa chất độc hại trong tẩy trắng bột giấy.

Trong những năm gần đây, công nghệ TCF tẩy trắng bột không sử dụng chlorine và các hợp chất của chlorine đã được quan tâm ứng dụng. Tuy nhiên, chi phí cho hóa chất và năng lượng tẩy trắng theo công nghệ này thường khá cao nên sản lượng bột giấy bị hạn chế ở mức rất thấp (Vũ Quốc Bảo, 2005).

Nước thải của quá trình nấu rửa bột giấy có chứa

một lượng lớn các chất hữu cơ và vô cơ hòa tan. Thành phần hữu cơ chủ yếu là lignin và dẫn xuất, axit bay hơi, các hợp chất phenol, chất thơm, axit béo, nhựa v.v. Tôm lỵ, nước thải từ nhà máy sản xuất bột giấy có độ độc hại cao và khả năng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. (Dashban *et al.*, 2010; Pokhrel, Viraraghavan, 2004; Raj *et al.*, 2007; Sakar *et al.*, 1994) Tình trạng này đã và đang xảy ra ở nhiều nơi trên thế giới, còn ở Việt Nam lại càng trầm trọng hơn do công nghệ sản xuất lạc hậu và công tác quản lý, giám sát chưa tốt (Vũ Quốc Bảo, 2005; Yen *et al.*, 1996).

Để loại màu của nước thải, các phương pháp hóa lý có thể sử dụng là điện phân, siêu lọc, trao đổi ion, hấp phụ, oxy hóa và kết tủa. Nhìn chung, các phương pháp nêu trên có thể làm giảm màu một cách hiệu quả, nhưng lại tạo thành một lượng lớn chất thải rắn. Mặt khác, yêu cầu về trình độ công nghệ, vốn đầu tư và chi phí vận hành cao nên chưa phù hợp với điều kiện sản xuất và trình độ công nghệ của nước ta.

Một trong các hướng đang được quan tâm nghiên cứu là sử dụng enzyme trong quá trình xử lý đảm bảo nguyên liệu cũng như tẩy trắng bột giấy, nhằm giảm lượng hóa chất sử dụng và xả thải ra môi trường. Sự dùng enzyme phối hợp với phương pháp hóa lý để khử màu nước thải rửa bột giấy làm tăng thêm hiệu quả xử lý và giảm lượng chất thải rắn, nhờ đó có thể làm giảm chi phí.

Các enzyme phân hủy lignin quan trọng nhất là lignin peroxidase (LiP), laccase và mangan peroxidase (MnP). Đây là nhóm các enzyme oxy hóa, có tính đặc hiệu cơ chất không cao nên tham gia vào quá trình phân hủy lignin và phổ rất rộng các dẫn xuất của lignin. Trong tự nhiên, nhiều loài thực vật, nấm và vi khuẩn, trong đó xạ khuẩn và nấm đặc là hai nhóm có hoạt tính enzyme phân hủy lignin mạnh nhất. Các enzyme này đã được nghiên cứu rộng rãi trên thế giới nhằm áp dụng vào quá trình sản xuất bột giấy và xử lý nước thải từ nhà máy (Akhtar *et al.*, 2006; Baecker, Shelver, 1998; Bajpai *et al.*, 2006; Camarero *et al.*, 2007; Kenealy, Jeffries, 2003; Johnson, Johnson, 2008; Kondo *et al.*, 1994; Raj *et al.*, 2007; Riva, 2006; Skals *et al.*, 2008; Quinde, 1994).

Trong bài này, chúng tôi trình bày một số kết quả bước đầu nghiên cứu kết hợp sử dụng hệ enzyme phân hủy lignin của vi sinh vật trong quá trình sản xuất bột giấy và xử lý nước thải, nhằm giảm bớt lượng hóa chất sử dụng, đồng nghĩa với giảm thải hóa chất độc hại ra môi trường.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu

Nguyên liệu cho sản xuất bột giấy là gỗ keo tại tượng và gỗ bạch đàn 6 tuổi lấy từ Phú Thọ. Mẫu đảm bảo gỗ được chuẩn bị theo quy trình chuẩn TAPPI T 257 cm-85.

Nước thải là nước rửa bột giấy, có các chỉ số ban đầu: TSS, 317 mg/l; COD, 4400 mg/l; BOD₅, 1410 mg/l; lignin, 902 mg/l; độ màu 10000 Pt-Co và pH 9,6.

Tổ hợp enzyme thô (sau đây gọi tắt là enzyme), bao gồm chủ yếu lignin peroxidase và laccase, được thu nhận từ dịch nuôi các chủng vi sinh vật của Phòng Công nghệ lên men trong thiết bị lên men tự động Bioflo 110 (USA) tại Viện Công nghệ sinh học, VAST.

Xác định hoạt tính enzyme

Hoạt tính lignin peroxidase được xác định theo phương pháp của Niladevi và đồng tác giả (Niladevi *et al.*, 2005).

Hoạt tính laccase được xác định theo phương pháp của Cho và đồng tác giả (Cho *et al.*, 2008).

Phân tích chất lượng của nước thải rửa bột giấy

Xác định độ màu theo TCVN 6185:2008; xác định COD theo ISO 15705 (2002) (E), xác định BOD theo TCVN 6001-2:2008. Đánh giá hàm lượng lignin trong nước thải theo phương pháp Pearl và Benson (Raj *et al.*, 2007).

Xử lý đảm bảo nguyên liệu bằng enzyme

Đảm bảo trong mẫu đòi chứng được ngâm trong nước, mẫu thí nghiệm được ngâm trong dịch enzyme, theo công thức LiP 732 IU/kg và laccase 11 IU/kg nguyên liệu khô tuyệt đối; nhiệt độ 28 ± 30°C. Thời gian ngâm từ 5 đến 15 ngày, tùy theo thí nghiệm. Sau khi ngâm ủ, mẫu nguyên liệu được rửa sạch để sản xuất bột giấy.

Sản xuất bột giấy sulfate

Tổng kiềm theo NaOH là 20% theo trọng lượng nguyên liệu khô tuyệt đối (KTD), độ sunphua 25% so với tổng kiềm, tỷ lệ bột trong dịch 25%. Thời gian gia nhiệt tới 170°C là 90 phút và duy trì trong 150 phút. Bột sau nấu được rửa sạch, vắt khô, xé nhỏ và bảo quản trong túi nilon ở nhiệt độ 4°C. Các chỉ số phân tích là: hiệu suất nấu, trị số kappa theo TAPPI T236 om-99 và độ bền cơ - lý theo các phương pháp chuẩn TAPPI tương ứng.

Sản xuất bột giấy cơ học (APMP)

Mảnh sau khi xử lý bằng enzyme (như đã nêu ở trên) được nghiền sơ bộ trên máy nghiền Hà Lan 20 lít. Sau đó, vát khô và thẩm thấu hóa chất lần thứ nhất với dung dịch diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) 0,4% so với trọng lượng nguyên liệu khô tuyệt đối, tỷ lệ nguyên liệu trong dịch là 25%; nhiệt độ 60°C; thời gian 60 phút. Sau đó, thẩm thấu hóa chất lần thứ hai (Na_2SiO_3 3%; MgSO_4 0,05%; H_2O_2 4%; NaOH 2,5%; DTPA 0,5%) trong thời gian 15 phút ở 85°C, tỷ lệ bột 15%. Kết thúc thẩm thấu, nguyên liệu được nghiền trên máy nghiền bột cơ học với tỷ lệ bột 10 - 20%, độ nghiền bột 17 ± 19°SR. Sau đó, bột được rửa sạch, sàng loại qua lưới sàng # 60 mesh, đóng ẩm, xác định độ khô và tẩy trắng bằng Na_2SiO_3 3%; MgSO_4 0,05%; H_2O_2 6%; NaOH 1,5%; DTPA 0,4%, thời gian tẩy 180 phút ở 85°C; tỷ lệ bột 15%. Các mẫu bột thu được được nghiền trên máy nghiền PFI, áp lực nghiền 3,33 N/mm, tỷ lệ bột 10%, số vòng nghiền 7500 vòng và xác định tính chất cơ - lý.

Sử dụng enzyme trong tẩy trắng bột giấy

Bột giấy được xử lý bằng enzyme trước giai đoạn tẩy trắng ECF. Hỗn hợp enzyme gồm LiP 1470 IU và laccase 23 IU/kg bột giấy khô tuyệt đối. Chế độ xử lý: tỷ lệ bột giấy trong dịch 10%, mức dùng chlorine hoạt tính 4,5% so với trọng lượng bột khô tuyệt đối; nhiệt độ 28 ± 30°C; thời gian tùy theo thí nghiệm. Kết thúc xử lý enzyme, bột được tách loại nước và tẩy trắng bằng quy trình ECF ($\text{D}_0\text{E}_0\text{D}_1\text{E}_1\text{D}_2$).

Phân tích tính chất cơ - lý của bột giấy

Xeo mẫu để xác định độ trắng của bột theo

TCVN 6729 (2006). Xác định độ bền kéo theo TCVN 1862 -1 (2006). Xác định độ bền xé theo TCVN 3229 (2006). Xác định độ chịu lực theo TCVN 3228-1 (2006)). Nghiền mẫu tiêu chuẩn bằng máy nghiền PFI theo TAPPI T 248 sp-00. Xác định độ trắng theo TCVN 1865 (2000). Xác định trị số kappa theo TAPPI T 236 cm-85.

Xử lý nước thải rửa bột giấy bằng enzyme

Nước thải được pha loãng bằng nước máy tùy theo thí nghiệm, trung hòa bằng sulfuric acid. Điều kiện thí nghiệm: Mức dùng enzyme LiP 135 IU/lít và laccase 12 IU/lít; nhiệt độ 28 - 30°C; thời gian xử lý tới 72 h.

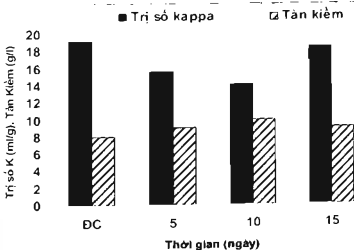
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sử dụng enzyme trong xử lý dăm mảnh nguyên liệu

Khi xử lý dăm mảnh bằng enzyme LiP hoặc laccase riêng biệt thì trị số kappa của bột giấy sau nấu sulfate không giảm đi đáng kể so với đối chứng. Kappa chỉ giảm rõ rệt trong trường hợp xử lý bằng hỗn hợp hai enzyme nói trên.

Tác dụng phân hủy lignin của enzyme

Dăm mảnh được xử lý bằng enzyme với các khoảng thời gian khác nhau trước khi nấu bột sulfate. Mức độ phân hủy lignin do xử lý enzyme được đánh giá qua các chỉ số như tàn kiềm và trị số kappa của bột giấy sau nấu. Kết quả được trình bày trong hình 1.



Hình 1 Mức độ phân hủy lignin trong dăm mảnh bởi enzyme. ĐC Dăm mảnh được nấu ngay, không qua xử lý enzyme

Trị số kappa được xác định nhằm đánh giá mức độ khử lignin của bột sulfate sau nấu (TAPPI T236 cm-85). Ngâm ủ đậm mảnh với enzyme phân hủy lignin làm giảm đáng kể kappa của các mẫu bột sau nấu. So với đối chứng, kappa của mẫu xử lý với enzyme 5 và 10 ngày giảm tương ứng 18,75% và 26,6%. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian ủ với enzyme lên 15 ngày thì kappa không giảm nhiều hơn. Tần kiểm tăng 1×2 g/l trong mẫu có xử lý enzyme, nghĩa là quá trình nấu tiêu tốn ít kiểm hơn. Hiệu suất thu hồi bột sau nấu không bị ảnh hưởng bởi quá trình ngâm ủ enzyme và giữ ổn định ở mức xấp xỉ 50%.

Từ kết quả trên cho thấy, nếu sử dụng enzyme để ngâm ủ đậm mảnh trước khi nấu thì vẫn duy trì được hiệu suất thu hồi bột, giảm trị số kappa hơn so với mẫu không qua xử lý enzyme và có thể giảm mức dùng kiểm, như vậy có thể hạn chế sự suy giảm tính chất cơ - lý của bột. Thời gian xử lý đậm mảnh với enzyme thích hợp nhất là 10 ngày.

Bảng 1. Tính chất cơ - lý của bột sau nấu khi giảm mức dùng kiểm.

Thời gian ủ với enzyme (ngày)	Trị số kappa (ml/g)	Hiệu suất bột sau nấu (%)	Chiều dài đứt (m)	Chỉ số xé (mN.m ² /g)	Chỉ số bục (kPa.m ² /g)
ĐC	22,1	50,65	9850	6,97	6,30
5	21,7	50,64	9500	7,18	6,42
10	18,4	50,10	8990	7,96	5,91
15	18,5	50,82	9240	7,66	6,69

ĐC: Đối chứng (đậm mảnh không ngâm ủ với enzyme).

Sử dụng enzyme trong sản xuất bột giấy cơ học (APMP)

Ảnh hưởng của xử lý enzyme tới hiệu suất thu hồi và độ trắng của bột cơ học (APMP)

Kết thúc quá trình tiền xử lý đậm mảnh bằng enzyme, nguyên liệu được thẩm thấu hóa chất, nghiền và xác định hiệu suất thu hồi và độ trắng của bột cơ học APMP. Kết quả được trình bày trong Bảng 2.

Xử lý enzyme không ảnh hưởng nhiều tới hiệu suất thu hồi bột cơ học. Cả thí nghiệm và đối chứng đều đạt từ 80,18 – 80,94 %. Riêng độ trắng của bột giấy sau thẩm thấu chịu ảnh hưởng rõ rệt của quá trình xử lý enzyme vì tăng dần theo thời gian xử lý. Tuy nhiên, khi kết thúc quá trình tẩy trắng, độ trắng của sản phẩm bột thu được lại thấp hơn so với mẫu

Ứng dụng enzyme nhằm giảm mức dùng kiểm trong sản xuất bột sulfate

Thí nghiệm như trên được lập lại, nhưng giảm 5, 10, 15 và 20% của lượng kiểm sử dụng trong quy trình chuẩn sản xuất bột sulfate. So sánh kết quả cho thấy giảm mức kiểm sử dụng 10% (Bảng 1) là phương án tối nhất. Thời gian ngâm ủ enzyme không ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất bột sau nấu. Mặc dù đã giảm 10% lượng kiểm, song bột sau nấu của các mẫu có xử lý enzyme vẫn có trị số kappa thấp hơn đối chứng. Sau 10 ngày xử lý, kappa giảm 16,7%. Trị số kappa không giảm nhiều hơn nữa khi xử lý kéo dài hơn 10 ngày. Chiều dài đứt và chỉ số bục giảm, nhưng chỉ số xé lại tăng.

Nhìn chung, kết quả của thí nghiệm này lại khẳng định thời gian ngâm ủ đậm mảnh thích hợp nhất là 10 ngày. Theo Akhtar và đồng tác giả (2006) và Baecker, Shelver (1998) đã đăng ký patent hai quy trình xử lý đậm mảnh nguyên liệu bằng nấm mục trắng sinh enzyme phân hủy lignin trong 7 ÷ 10 ngày, chính là thời gian vận chuyển nguyên liệu tới nơi sản xuất.

đối chứng khoảng 1% ISO. Đây là kết quả bước đầu nên cần tiến hành nghiên cứu thêm để có thể giải thích rõ hơn cho hiện tượng này.

Ảnh hưởng của xử lý enzyme tới tính chất cơ - lý của bột cơ học APMP

Một trong những ảnh hưởng tích cực nhất là xử lý enzyme đã làm tăng độ bền cơ - lý của bột (Bảng 3).

Theo bảng 3, độ bền cơ - lý của bột APMP tăng lên đáng kể khi xử lý enzyme. Đặc biệt, chiều dài đứt tăng từ 4920 m lên 4960 m và 5310 m (tăng 3,5 + 8,0%) khi ngâm ủ đậm mảnh từ 5 ÷ 10 ngày. Với thời gian ủ 15 ngày thì chiều dài đứt giảm nhẹ. Các chỉ số khác của giấy cũng tăng đáng kể: chỉ số xé tăng 7 – 12% và chỉ số bục tăng 9 + 25%. Như vậy, dưới tác dụng của enzyme, bột cơ APMP thu được có chất lượng cơ - lý tốt hơn mẫu đối chứng.

Bảng 2. Ảnh hưởng của xử lý enzyme tới độ trắng và hiệu suất thu hồi bột cơ học APMP.

Thời gian ủ với enzyme (ngày)	Độ trắng sau thẩm thấu (% ISO)	Độ trắng sau tẩy trắng (% ISO)	Hiệu suất bột (%)
ĐC	53,7	75,4	80,18
5	54,3	74,5	80,8
10	56,7	74,8	80,6
15	55,8	73,5	80,94

ĐC: Đối chứng (dăm mảnh không ngâm ủ với enzyme).

Bảng 3. Ảnh hưởng của quá trình xử lý enzyme tới tính chất cơ - lý của bột cơ học APMP

Thời gian xử lý (ngày)	Độ nghiền ($^{\circ}$ SR)	Chiều dài đứt (m)	Chỉ số xé ($\text{mN.m}^2/\text{g}$)	Chỉ số bục ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$)
ĐC	40	4920	4,0	2,03
5	38	4960	4,3	2,18
10	40	5310	4,5	2,55
15	41	5120	4,0	2,24

ĐC: Đối chứng (bột giấy không ngâm ủ với enzyme)

Ứng dụng lignin peroxidase và laccase trong tẩy trắng bột giấy hóa học

Ảnh hưởng của xử lý enzyme trong tẩy trắng bột giấy hóa học

Bột sulfate được ngâm ủ với enzyme và tẩy trắng bằng công nghệ ECF. Kết quả xác định độ trắng của bột giấy sau tẩy và tính chất cơ - lý được nêu trong bảng 4.

Các mẫu bột được xử lý enzyme trước khi đem tẩy trắng đều cho hiệu quả tốt hơn so với đối chứng: độ trắng của bột tăng lên $0,6 \div 1,3\%$ ISO

tương ứng với thời gian xử lý enzyme 1 và 3 h. Tăng thời gian ủ lên 5 h không cho hiệu quả cao hơn nữa, vì độ trắng của bột sau tẩy trắng vẫn giữ ở mức 87,8% ISO. Như vậy, thời gian xử lý enzyme cho bột giấy tốt nhất là 3 h.

Đối với các độ bền cơ - lý của bột sau tẩy trắng, chỉ số xé và chỉ số bục nhìn chung không thay đổi nhiều, riêng chiều dài đứt của các mẫu giảm 12,5% đến 13,1% so với mẫu đối chứng khi tăng thời gian xử lý từ 1 lên 3 h. Như vậy, để hạn chế sự giảm độ bền cơ - lý và tiết kiệm chi phí thì thời gian xử lý bột bằng enzyme tối nhất là 3 h.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian xử lý enzyme tới độ trắng và tính chất cơ - lý của bột giấy.

Thời gian xử lý enzyme (h)	Độ trắng (% ISO)	Chiều dài đứt (m)	Chỉ số xé ($\text{mN.m}^2/\text{g}$)	Chỉ số bục ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$)
ĐC	86,5	8540	10,19	4,66
1	87,1	7430	10,64	4,48
3	87,8	7470	10,84	4,59
5	87,8	7420	10,95	4,42

ĐC: Đối chứng (bột giấy không ngâm ủ với enzyme).

Khả năng giảm lượng chlorine dioxide trong tẩy trắng sau khi xử lý enzyme

Thí nghiệm nêu trên được lặp lại (bột giấy được xử lý với enzyme trong 3 h trước khi tẩy trắng), riêng mức dùng chlorine dioxide (ClO_2) giảm 15% và 20%, tương đương với 3,83% và 3,6% chlorine hoạt tính so với trọng lượng bột khô tuyệt đối. Kết quả được đưa ra trong bảng 5.

Từ bảng 5 cho thấy, đối với bột đã qua xử lý enzyme, việc giảm mức dùng chlorine dioxide không ảnh hưởng nhiều đến tính chất cơ - lý của giấy. Sự dao động trọng mẫu thí nghiệm so với đối chứng là không lớn lắm. Quy trình ECF là quy trình chuẩn nên mức dùng chlorine hoạt tính đã được tối ưu hóa cho bột giấy hóa học. Vì vậy, sử dụng enzyme làm giảm được 15 ÷ 20% mức dùng dioxide chlorine là kết quả bước đầu có ý nghĩa quan trọng về kinh tế và tác động môi trường.

Ứng dụng enzyme trong xử lý nước thải rửa bột giấy

Ảnh hưởng COD ban đầu đến hiệu quả xử lý của enzyme

Điều kiện xử lý như đã mô tả trong phương pháp

thí nghiệm. Nhằm xác định COD ban đầu thích hợp, thí nghiệm được tiến hành với các mẫu nước thải có COD trong khoảng từ 1100 ÷ 4400 mg/l (Bảng 6).

Kết quả trong bảng 6 cho thấy enzyme không phát huy được hiệu quả trong nước thải có COD trên 4000 mg/l. Với COD khoảng 2200 mg/l thì enzyme đã làm giảm khoảng 70% độ màu và giảm 25% COD ban đầu. Ở những độ pha loãng cao hơn thì hiệu quả khử màu và COD không tăng nhiều. Như vậy, nước thải có COD ở mức 2200 mg/l là thích hợp cho xử lý bằng enzyme đạt hiệu quả tốt. Vòng xử lý này có thể khép kín nhằm tiết kiệm lượng nước dùng cho pha loãng.

Chất lượng của nước thải rửa bột sau xử lý với enzyme

Từ kết quả khảo sát điều kiện xử lý nước thải rửa bột giấy với enzyme đã xác lập được điều kiện thí nghiệm như sau: Nước thải với COD khoảng 2000 ÷ 2200 mg/l và độ màu 5000 Pt-Co; mức dùng enzyme LiP 135 IU/l, laccase 12 IU/l nước thải; nhiệt độ 28 ÷ 30°C; thời gian xử lý khoảng 72 h. Chất lượng của nước thải sau xử lý enzyme được trình bày trên hình 2, theo đó độ màu giảm 73,3%, COD giảm 23,3%, BOD_5 giảm 53,8% và hàm lượng lignin giảm 62%.

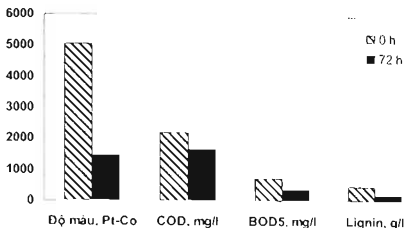
Bảng 5. Ảnh hưởng của mức dùng chlorine dioxide tới tính chất cơ - lý của bột giấy.

Mức dùng chlorine (%)	Độ trắng (%ISO)	Chiều dài đứt (m)	Chỉ số xé ($\text{mN.m}^2/\text{g}$)	Chỉ số bực ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$)
ĐC	86,5	8540	10,19	4,66
Không giảm (4,5% chlorine hoạt tính)	87,8	7470	10,84	4,59
Giảm 15% (3,83% chlorine hoạt tính)	87,2	7680	10,56	4,61
Giảm 20% (3,6% chlorine hoạt tính)	86,9	8220	10,32	4,68

ĐC: Đối chứng (Bột giấy không xử lý enzyme, mức dùng 4,5% chlorine hoạt tính so với trọng lượng bột khô tuyệt đối).

Bảng 6: Ảnh hưởng của COD ban đầu của nước thải tới hiệu quả xử lý.

COD (mg/l)			Độ màu (Pt-Co)		
Trước xử lý	Sau xử lý	Tỷ lệ giảm (%)	Trước xử lý	Sau xử lý	Tỷ lệ giảm (%)
4400	4382	0,4	10.000	9871	1,3
2200	1637	25,1	5061	1474	70,9
1470	1092	25,7	3340	955	71,4
1106	818	26,0	2507	707	71,8



Hình 2. Kết quả xử lý nước thải bằng enzyme sau 72 h.

KẾT LUẬN

Hệ enzyme phân hủy của vi sinh vật được thử nghiệm ứng dụng trong một số công đoạn của quá trình sản xuất bột giấy sulfate và bột cơ APMP, nhằm giảm mức dùng kiềm và chlorine dioxide để giảm thiểu hóa chất độc hại.

Ngâm ủ dầm mảnh nguyên liệu với enzyme 10 ngày trước khi nấu bột giấy sulfate cho phép giảm 10% lượng kiềm mà vẫn đáp ứng yêu cầu chất lượng bột trước công đoạn tẩy trắng. Trong quy trình sản xuất bột cơ học, độ bền cơ-lý của bột APMP tăng lên đáng kể khi xử lý enzyme cho dầm mảnh. Chiều dài đứt tăng 8,0%, chỉ số xé tăng 12% và chỉ số bục tăng 25% so với đối chứng.

Xử lý bột giấy trong 3 h với enzyme trước các giai đoạn tẩy trắng ECF cho phép giảm 20% mức dùng chlorine dioxide mà không làm ảnh hưởng đến chất lượng bột giấy. Bột sau tẩy trắng có độ trắng 86,9% ISO, chiều dài đứt 8220 m, chỉ số xé 10,32 $\text{mN.m}^2/\text{g}$ và chỉ số bục 4,68 $\text{kPa.m}^2/\text{g}$.

Xử lý nước thải rửa bột giấy bằng hỗn hợp lignin peroxidase và laccase với các điều kiện: COD của nước đầu vào 2000 + 2200 mg/l; mức dùng enzyme LIP 135 IU và laccase 12 IU/l; nhiệt độ xử lý 28 – 30°C. Sau 72 h, độ màu của mẫu thí nghiệm giảm 73,3%, COD giảm 23,3%, BOD₅ giảm 53,8% và hàm lượng lignin giảm 62% so với giá trị ban đầu.

Lời cảm ơn: Công trình được tài trợ kinh phí từ Bộ Công thương cấp cho đề tài mã số DT.07.08/CNSHCB thuộc đề án "Phát triển và ứng dụng công nghệ sinh học trong lĩnh vực công nghiệp

chế biến đến năm 2020" và sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ gen, Viện Công nghệ sinh học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Vũ Quốc Bảo (2005). Đánh giá trình độ công nghệ ngành công nghiệp giấy Việt Nam. *Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ*. Bộ Công nghiệp.
- Akhtar M, Horn EG, Lentz MJ, Swaney RE (2006) Eucalyptus biomechanical pulping process. *US Patent* No 7008505.
- Baecker AAW, Shelver GD (1998) Method of microbial pre-treating wood chips for paper making. *US Patent* No. 5851351.
- Bajpai P, Anand A, Sharma N, Mishra SP, Bajpai PK, Lachenal D (2006) Enzymes improve ECF bleaching of pulp. *BioResources* 1(1): 34-44.
- Camarero S, Ibarra D, Martinez AT, Romero J, Gutiérrez A, Río JC (2007) Paper pulp delignification using laccase and natural mediators. *Enz Microb Technol* 40: 1264-1271.
- Cates DH, Eggert C, Yang JL, Eriksson KE (1995) Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of kraft pulps. *TAPPI J* 78(12): 93-98.
- (<http://tappi.micronexx.com/JOURNALS/PDFS/95DEC93.pdf>)
- Cho NS, Cho HY, Shin SJ, Choi YJ, Leonowicz A, Ohga S (2008) Production of fungal laccase and its immobilization and stability. *J Fac Agr Kyushu Univ* 53: 13-18.
- Dashtiban M, Schraft H, Syed TA, Qin W (2010) Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin. *Int J*

Biochem Mol Biol 1(1): 36-50.

Johnson B, Johnson T (2008) Literature review of color reduction technologies for kraft pulp mill effluent. *Beca AMEC Ltd. report*. <http://www.env.govt.nz/Consents/>

Kenealy WR, Jeffries TW (2003) *Enzymes processes for pulp and paper: A review of recent developments*. In: *Wood Deterioration and Preservation*, Chapter 12: 210-239.

Kondo R, Kurashiki K, Sakai K (1994) In vitro bleaching of hardwood kraft pulp by extracellular enzymes excreted from white rot fungi in a cultivation system using a membrane filter. *Appl Environ Microbiol* 60(3): 921-926.

Niladevi KN, Prema P (2005) Mangrove *Actinomyces* as the source of ligninolytic enzymes. *Actinomycesetologica* 19(2): 40-47.

Pokhrel D, Viraraghavan T (2004) Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Sci Total Environ* 333: 37-58.

Quinde A (1994) Enzymes in the pulp and paper industry:

A review.

<http://www.quindeconsulting.ca/documents/enzymes.pdf>.

Raj A, Krishna MM, Chandra R (2007) Decolourisation and treatment of pulp and paper mill effluent by lignin-degrading *Bacillus* sp. *J Chem Technol Biotechnol* 82: 399-406.

Riva S (2006) Laccases: Blue enzymes for green chemistry. *TRENDS Biotechnol* 24(5): 219-226.

Sarkar JM, Tseng AM, Collins JH (1994) Treatment of pulp and paper wastewater with reducing agent and a polymer for color removal. *US Patent* No. 5326479.

Skals PB, Krabek A, Nielsen PH, Wenzel H (2008) Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry. *Int J LCA* 13(2): 124-132.

Yen NT, Oanh NTK, Reutergard LB, Wise DL, Lan LTT (1996) An integrated waste survey and environmental effects of COGIDO, a bleached pulp and paper mill in Vietnam on the receiving water body. *Global Environ Biotechnol* 66:349-364.

APPLICATION OF LIGNIN DEGRADING ENZYMES TO REDUCE CHEMICAL CONSUMPTION IN PULP AND PAPER INDUSTRY

Phạm Thị Bích Hợp¹, Cao Văn Sơn², Vũ Văn Lợi¹, Phan Thị Hồng Thảo¹, Lương Thị Hồng², Phi Quyet Tien^{1,*}

¹Institute of Biotechnology

²Institute of Paper and Cellulose Technology

SUMMARY

The microbial lignin-degrading enzymes, such as lignin peroxidase (LiP), laccase, mangan peroxidase etc., can be used for pulp bleaching and decolorization of the effluents from pulp and paper industry. This paper presents some preliminary results of our research on the role of lignin-degrading enzymes in the reduction of chemical consumption in pulp and paper industry. Before pulping, wood chips were treated for 10 days at ambient temperature with the mixture of LiP and laccase of 732 IU and 12 IU/kg dried material, respectively. This allowed 10% reduction of NaOH used in the subsequent sulfate pulping without changes in the quality of the pulp entering bleaching. For alkaline peroxide mechanical pulping (APMP), the same enzymatic pre-treatment significantly enhanced the physico-mechanical strength of the pulp, showing increase in the breaking length, tear and burst indexes of 8%, 12% and 25%, respectively. Pre-treatment of the pulp with ligninase lowered the amount of chlorine dioxide used in ECF bleaching to 20% without changing the quality of bleached pulp, i.e. the brightness was of 86.9% ISO, breaking length of 8220 m, tear and burst indexes of 10.32 mN.m²/g and 4.68 kPa.m²/g, respectively. The sulfate pulp wash effluent was treated with lignin-degrading enzymes under the following conditions: initial COD up to 2200 mg/l; LiP 135 IU/l and small amounts of laccase; ambient temperature; duration of 72 h. This treatment resulted in significant decrease of initial values as follows: 73.3% of color intensity, 62% lignin content, 23.3% COD and 53.8% BOD. Thus, the use of lignin-degrading enzymes as process-integrated biocatalysts promises an effective solution for sustainable pulp and paper production.

Keywords: APMP pulp, laccase, lignin peroxidase, pulp bleaching, pulping effluents, sulfate pulp, wood chip

* Author for correspondence: Tel: 84-4-38363257; E-mail: tienpq@ibt.ac.vn