



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 372 379**

② Número de solicitud: 201031000

⑤ Int. Cl.:
D21C 9/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **28.06.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2012**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
19.01.2012

⑦ Solicitante/s: **Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA)
OTRI - Edificio INIA
Autovía A6, Km. 7,5
28040 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Eugenio Martín, María Eugenia y Villar Gutiérrez, Juan Carlos**

⑦ Agente: **Illescas Taboada, Manuel**

⑤ Título: **Procedimiento de deslignificación de materiales lignocelulósicos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de deslignificación de materiales lignocelulósicos.

La presente invención hace referencia a un procedimiento para deslignificar una pasta de fibras de celulosa o cualquier otro material lignocelulósico (MLC) que comprende, al menos, un pre-tratamiento de dicho MLC mediante su refinación, junto con un pre-tratamiento de dicho MLC con urea o alguno de sus compuestos derivados. Se consigue con ello facilitar el acceso, tanto a enzimas como a reactivos químicos, al interior de las fibras celulosa, consiguiendo una mayor deslignificación y blanqueado, reduciéndose a la vez la cantidad de reactivos y la contaminación en efluentes.

ES 2 372 379 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deslignificación de materiales lignocelulósicos.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a un procedimiento de deslignificación de materiales lignocelulósicos (en adelante, MLC) aplicable, entre otros procesos, en el blanqueo de pastas de papel, y más concretamente en la deslignificación de pastas kraft de celulosa, mediante una combinación de pre-tratamientos físicos y químicos.

10 Antecedentes de la invención

Entre las diferentes técnicas conocidas para la fabricación industrial de papel, una de las más utilizadas en la actualidad es la producción de pastas mediante el proceso "kraft". Dicho proceso comprende la conversión de madera en una pasta compuesta por fibras de celulosa.

Es bien conocido que uno de los procesos más sensibles en la fabricación de pastas de celulosa mediante el proceso kraft es el blanqueo de dichas pastas, durante el cual las fibras, parcialmente deslignificadas en el pasteado previo, son sometidas a varias etapas de deslignificación para extraer la lignina residual que aún contienen, para obtener finalmente un papel que cumpla con los requisitos deseados de resistencia, homogeneidad y blancura, entre otras propiedades. Los diversos tratamientos conocidos para llevar a cabo la deslignificación de la pasta de celulosa hacen uso, habitualmente, de reactivos químicos basados en compuestos de cloro o compuestos oxigenados y, en técnicas más recientes, de enzimas xilanasas o lacasas.

Si bien los citados tratamientos son capaces de reducir el contenido en lignina de las pastas, existen, todavía, importantes problemas derivados de su utilización. Por una parte, a pesar de su eficacia, el blanqueo realizado mediante compuestos de cloro causa problemas medioambientales por la generación de cloroligninas tóxicas. Por otra, la sustitución de compuestos de cloro por compuestos oxigenados tampoco resulta completamente satisfactoria, dado que dichos compuestos oxigenados son menos selectivos que los clorados, degradando parcialmente las cadenas de celulosa y tienen, además, altos costes de producción. Por su parte, dentro de los tratamientos enzimáticos, la introducción de enzimas del tipo de la xilanasas en el blanqueo, muy empleada en el estado de la técnica, sólo es una solución parcial que mejora los resultados del blanqueo químico, pero que es aplicable sólo a algunas especies vegetales, tales como el eucalipto. Otro tipo de enzimas, tales como las lacasas, tienen la ventaja de ser más selectivas con la lignina, pero presentan el inconveniente de su poca accesibilidad a la lignina residual, localizada mayoritariamente en el interior de la fibra.

La presente invención está orientada a resolver los problemas anteriormente citados, mediante el uso de una combinación de, al menos, un pre-tratamiento físico basado en la refinación de las pastas (entendida dicha refinación como el proceso mecánico para modificar la estructura de la fibra y provocar su hinchamiento, mediante un refinador de discos o sistemas similares), junto con un pre-tratamiento químico basado el uso de urea o uno de sus derivados, o en cualquier reactivo químico capaz de hinchar las fibras de celulosa, aplicándose dichos pre-tratamientos previamente al empleo de técnicas de blanqueo, ya sean dichas técnicas químicas o biológicas. Si bien el uso de urea, un producto conocido y de fabricación consolidada, ya ha sido propuesto como paso previo al blanqueo químico de pastas de celulosa (ver, por ejemplo, la solicitud de patente CA 1192704 A1), no se conoce referencia alguna sobre su uso previo a una etapa enzimática o en combinación con otros pre-tratamientos, como es el caso de la presente invención.

Tampoco se conoce la aplicación de esta combinación de pre-tratamientos para facilitar la deslignificación en la obtención de productos distintos de la pasta de celulosa, como es el caso de la obtención de etanol celulósico o del fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica en un esquema de biorrefinerías para la fragmentación de biomasa.

50 Descripción breve de la invención

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para deslignificar una pasta de fibras de celulosa o cualquier otro material lignocelulósico (MLC) que comprende, al menos, un pre-tratamiento de dicho MLC mediante su refinación, junto con un pre-tratamiento de dicho MLC con urea, o alguno de sus compuestos derivados. Se consigue con ello facilitar el acceso posterior del agente de blanqueo, ya sea éste un enzima o un reactivo químico, al interior de las fibras de celulosa, consiguiendo una mayor deslignificación y blancura, reduciéndose a la vez la cantidad de reactivos blanqueantes necesarios y, por ende, la contaminación de los efluentes.

Otro objeto de la invención es un procedimiento que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante un blanqueo químico basado en la aplicación de cloro o alguno de sus compuestos derivados, tales como el hipoclorito de sodio o el dióxido de cloro.

Otro objeto de la invención es un procedimiento que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante un blanqueo químico basado en la aplicación de uno o más compuestos oxigenados, tales como el oxígeno (O₂) o el ozono.

Otro objeto de la invención es un procedimiento que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante un blanqueo químico basado en la aplicación de uno o más de los siguientes compuestos: peróxido de hidrógeno, perborato sódico, ácido peracético.

ES 2 372 379 A1

Otro objeto de la invención es un procedimiento que comprende, adicionalmente, el tratamiento de las fibras de celulosa mediante un blanqueo enzimático basado en la aplicación de uno o más tipos de enzimas y/o agentes mediadores de la oxidación de la lignina (preferentemente, acetosiringona).

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento donde el blanqueo enzimático comprende el uso de lacasa.

Otro objeto de la invención es un procedimiento donde el blanqueo enzimático comprende el uso de xilanasas.

10 Otro objeto de la invención es un procedimiento donde la refinación comprendida en el pre-tratamiento de la pasta de celulosa se realiza aplicando una energía específica igual o inferior a 100000 Kwh/t de pasta seca.

Otro objeto de la invención es un procedimiento donde la aplicación de urea o de sus derivados en el pre-tratamiento del MLC se realiza con una concentración igual o inferior a 2 M.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento donde la aplicación de urea o de sus derivados en el pre-tratamiento del MLC se realiza con una concentración entre 2 M y 5 M.

Otro objeto de la invención es un procedimiento donde la aplicación de urea o de sus derivados en el pre-tratamiento del MLC se realiza con una concentración entre 5 M y 8 M.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento donde, adicionalmente, se realiza una extracción alcalina sobre la pasta sometida a tratamiento enzimático.

25 El campo de aplicación más inmediato de la presente invención es el blanqueo de pastas de celulosa, pero otras aplicaciones, tales como el fraccionamiento de biomasa lignocelulósica para biorrefinerías o para la producción de etanol celulósico se presentan como interesantes alternativas de aplicación del procedimiento de la invención.

Otras características y ventajas de la presente invención se desprenderán de la descripción de la invención que sigue.

30

Descripción detallada de la invención

35 La presente invención comprende la combinación y la aplicación conjunta de, al menos, dos pre-tratamientos para el hinchamiento de las fibras del material lignocelulósico: un pre-tratamiento físico que comprende la refinación de las fibras (entendida dicha refinación como el proceso mecánico para modificar la estructura de la fibra y provocar su hinchamiento, mediante, por ejemplo, los refinadores de discos empleados en el estado de la técnica) y un pre-tratamiento químico que comprende la aplicación de uno o más agentes de hinchamiento, tales como, por ejemplo, la urea o alguno de sus derivados, tales como la tiourea, sobre dichas fibras. El empleo de la citada combinación de pre-tratamientos es aplicable tanto a procesos de blanqueo químico como de blanqueo enzimático, mejorando los rendimientos de cada uno de dichos procesos, utilizados individualmente o en combinación, y resulta efectiva para aumentar el acceso de los agentes de blanqueo al interior de las fibras de celulosa, optimizando así la eficacia del blanqueo y reduciendo su impacto medioambiental.

45 Si bien una aplicación directa de la presente invención se refiere al blanqueo de pastas de celulosa, otras realizaciones de la misma contemplan su aplicación a otras materias primas lignocelulósicas, tales como residuos agrícolas, residuos forestales o los de las industrias de su transformación. La invención es igualmente aplicable en aquellos casos en los que el producto a obtener no es una pasta de celulosa blanqueada, sino un material que deba ser deslignificado para la obtención del producto final, como es el caso del etanol celulósico o de cualquier otro derivado del esquema de biorrefinerías de biomasa.

50

El pre-tratamiento físico que comprende la invención consiste en la refinación de las fibras de celulosa, o de cualquier otro MLC, para provocar su hinchamiento. Dicha refinación se puede llevar a cabo con distinta intensidad, en función del tipo de papel que se desea obtener (opacidad, resistencia, porosidad, etc.). Preferentemente, el refinamiento comprende el uso de un refinador de discos o de cualquier otro equipo equivalente con el que se pueda aplicar distintas intensidades de refinación.

55

El pre-tratamiento químico que comprende la presente invención consiste en la aplicación de urea o de alguno de sus compuestos derivados, tales como la tiourea, a la pasta de celulosa (o a cualquier otro MLC) como etapa previa a la deslignificación y en combinación con el pre-tratamiento físico anteriormente descrito. De nuevo, en función de las necesidades de cada proceso concreto de deslignificación o blanqueo, el pre-tratamiento con urea se puede realizar en distintas concentraciones, durante diferentes periodos de tiempo, y para distintas consistencias de la pasta de celulosa/MLC.

60

La combinación de ambos pre-tratamientos (refinación y aplicación de urea o sus derivados) y su uso previo a la deslignificación o blanqueo del material, contribuye eficazmente a mejorar el rendimiento en la deslignificación/blanqueo, lo que reduce, por una parte, el consumo de reactivos, abaratando además los costes de producción y limitando su impacto medioambiental.

65

Ejemplos de las realizaciones de la invención

Como ejemplo de las posibles realizaciones de la invención, se describen a continuación diferentes técnicas de blanqueo que hacen uso de la combinación de pre-tratamientos antes descritos, partiendo de una pasta industrial obtenida mediante el proceso kraft, a partir de astillas de eucalipto.

En primer lugar, con el objetivo de determinar cuáles son las condiciones óptimas para la aplicación de la combinación de pre-tratamientos de la invención, aplicados al blanqueo químico y/o enzimático de la pasta de celulosa, se estudia previamente cuáles son las condiciones óptimas de cada uno de dichos pre-tratamientos, aplicados individualmente. También se estudian cuáles son las condiciones óptimas de los procesos de blanqueo químico y enzimático empleados posteriormente, analizados también de forma individual. El conjunto de los resultados individuales obtenidos determina las condiciones que se emplean en la combinación de los pre-tratamientos con los procesos de blanqueo.

Para provocar el hinchamiento mecánico de las fibras, se recurre a refinarlas empleando un refinador de discos de laboratorio tipo PFI (Paper and Fiber Research Institute). Posteriormente a la refinación, se determinan las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, al estallido y al desgarro) y ópticas (blancura) de las pastas, refinándolas a 1000, 2000 y 3000 revoluciones, empleando la norma UNE-EN ISO 5264-2 (Internacional Organization for Standardization) o normas equivalentes. En la Tabla 1, a continuación, se incorporan las citadas propiedades mecánicas y ópticas, donde R1, R2 y R3 corresponden, respectivamente, a pastas refinadas a 1000, 2000 y 3000 revoluciones, correspondientes a una energía específica igual o inferior a 100000 Kwh/t de pasta seca, comparándolas con la pasta original sin refinar.

TABLA 1

Propiedades mecánicas y ópticas de las pastas obtenidas al refinar una pasta kraft industrial de eucalipto

Experimentos	Índice tracción (Nm/g)	Índice estallido (kPam ² /g)	Índice desgarro (mNm ² /g)	Blancura (%ISO)
Pasta Original	32,39	1,75	4,10	33,37
R1	65,46	3,97	9,27	30,37
R2	74,08	5,28	10,24	28,26
R3	86,56	5,61	9,69	25,76

Con el objetivo de determinar el efecto individual de la refinación sobre un blanqueo químico, tras dicha etapa de refinación (denotada en las Tablas del presente documento como "R"), se realiza un blanqueo con peróxido de hidrógeno, (denotado como "P"), de acuerdo a las siguientes condiciones: 5% de consistencia de la pasta (definida dicha consistencia como la cantidad en gramos de pasta seca por cada 100 gramos de reactivos totales), 90 minutos de procesado, 90°C de temperatura, una concentración de peróxido de hidrógeno de 2% sobre pasta seca (denominada dicha concentración como s.p.s., y definida como la concentración en gramos sobre 100 gramos de pasta seca procesada), 1% s.p.s. de ácido dietilén triamino pentaacético (DTPA), 0,2% s.p.s. de MgSO₄, 1,5% de NaOH. El DTPA se emplea como agente complejante habitual en el estado de la técnica, para la eliminación de metales en la pasta de celulosa. Por su parte, el MgSO₄ se utiliza como estabilizador del peróxido de hidrógeno y el NaOH tiene por función el mantenimiento de la disolución a un pH básico. Una vez establecidas las condiciones de la pasta, se analizan las características del blanqueado midiendo su número kappa (siendo dicho número una medida indirecta del contenido de lignina de la pasta, definido mediante la norma UNE-50734 o norma equivalente), blancura (definida mediante norma UNE-57061 o norma equivalente) y viscosidad (definida mediante norma UNE-57039 o equivalente), así como la concentración del peróxido de hidrógeno residual existente en los efluentes para la determinación del consumo de peróxido de hidrógeno durante el proceso de blanqueo (Tabla 2).

TABLA 2

Características de las pastas y consumo de peróxido de hidrógeno tras los experimentos R+P

Experimentos	Número kappa	Viscosidad (ml/g)	Blancura (%ISO)	Consumo peróxido (%)
R1+P	9,5	995,11	47,54	91,83
R2+P	8,93	996,09	47,02	87,74
R3+P	8,92	991,39	47	87,74
Pasta Original +P	9,25	1131,46	51,62	52,80

Por su parte, la determinación de las condiciones óptimas para el hinchamiento de las fibras por medios químicos se realiza añadiendo urea (denotado en las Tablas del documento como "U") y variando la concentración de urea, el tiempo de tratamiento y la consistencia de la pasta, de acuerdo a un diseño experimental factorial 3³ (27 experimentos). Las variables consideradas en dicho diseño son: concentración de urea 2 M, 5 M y 8 M, tiempo de tratamiento 2 h, 25 h y 48 h y consistencia de la pasta 5%, 10% y 15%. La temperatura se fija a 80°C. Con objeto de evaluar en qué condiciones

ES 2 372 379 A1

el tratamiento con urea, según el diseño antes propuesto, hace más eficaz un posterior blanqueo químico, se realiza un blanqueo con peróxido de hidrógeno en las mismas condiciones que aquéllas empleadas anteriormente para el pretratamiento físico por refinación: 5% consistencia, 90 minutos de tiempo de blanqueo, 90°C de temperatura, 2% s.p.s. de peróxido de hidrógeno, 1% s.p.s. de DTPA, 0,2% s.p.s. de MgSO₄ y 1,5% de NaOH. Posteriormente se evalúan las pastas blanqueadas (determinando su número kappa, blancura y viscosidad), así como los efluentes del blanqueo químico (peróxido de hidrógeno residual). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3, a continuación.

TABLA 3

Características de las pastas y consumo de peróxido de hidrógeno tras los experimentos U+P

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Experimentos (tiempo, conc. urea consistencia)	Número kappa	Viscosidad (ml/g)	Blancura (%ISO)	Consumo peróxido (%)
U (48,8,5) + P	8,55	1020,00	49,96	30,18
U (48,8,10) + P	8,76	1060,47	46,75	28,27
U (48,8,15) + P	8,18	946,00	47,94	26,10
U (48,5,5) + P	8,61	1024,46	47,62	18,38
U (48,5,10) + P	8,93	1056,71	46,65	25,29
U (48,5,15) + P	8,54	1023,52	48,63	22,13
U (48,2,5) + P	8,68	1074,78	48,89	25,47
U (48,2,10) + P	8,46	1027,91	49,60	28,13
U (48,2,15) + P	8,75	1055,15	51,24	30,93
U (25,8,5) + P	8,36	1020,00	51,45	33,20
U (25,8,10) + P	8,26	994,55	51,72	28,84
U (25,8,15) + P	8,01	1008,79	49,48	25,58
U (25,5,5) + P	8,55	1100,06	50,52	34,41
U (25,5,10) + P	8,63	1065,92	50,59	28,57
U (25,5,15) + P	8,54	1029,74	49,61	30,71
U (25,2,5) + P	8,85	1086,07	50,32	33,01
U (25,2,10) + P	8,50	1078,35	52,08	33,27
U (25,2,15) + P	8,09	1050,05	51,86	33,40
U (2,8,5) + P	8,13	1099,25	53,23	40,76
U (2,8,10) + P	8,02	1222,18	55,30	34,05
U (2,8,15) + P	7,48	1044,22	56,28	58,50
U (2,5,5) + P	8,23	1108,84	54,50	41,33
U (2,5,10) + P	7,98	1102,10	55,00	50,77
U (2,5,15) + P	8,19	1077,41	55,13	50,32
U (2,2,5) + P	8,36	1061,06	53,92	47,15
U (2,2,10) + P	8,01	1108,26	54,92	48,95
U (2,2,15) + P	8,34	989,31	54,61	53,11
Pasta Original + P	9,25	1131,46	51,62	52,80

ES 2 372 379 A1

Para evaluar el efecto de la combinación de los pre-tratamientos físicos y químicos sobre un blanqueo enzimático, se evalúa, como para el caso de un blanqueo exclusivamente químico, cuáles son las condiciones óptimas de realización. Dicho tratamiento enzimático se efectúa, preferentemente, mediante lacasa comercial (denotado en las Tablas como "L"), en las condiciones habitualmente aplicadas a este tipo de procesos (10% consistencia, 17,5% s.p.s. de lacasa, 1,5% s.p.s. de acetosiringona como mediador de la oxidación de la lignina, un pH de 6 y 6 kg/cm² de oxígeno como activador de la oxidación), pero variando la temperatura y tiempo de procesado (40°C durante 120 min y 65°C durante 30 minutos), atendiendo a la estabilidad de la enzima. Tras el tratamiento enzimático, se realiza una extracción alcalina (designada como "E") para disolver toda la lignina modificada en el tratamiento previo (5% consistencia, 2 h de procesado, 90°C y 1,5% s.p.s. de NaOH). Finalmente, para comprobar la mejora que aportan estos tratamientos enzimáticos a un posterior blanqueo químico, se realiza un blanqueo con peróxido de hidrógeno (5% consistencia, 90 minutos de tratamiento, 90°C de temperatura, 2% s.p.s. de peróxido de hidrógeno, 1% s.p.s. de DTPA, 0,2% s.p.s. de MgSO₄, 1,5% s.p.s. de NaOH), se caracterizan las pastas y se mide el consumo de reactivo químico (ver Tabla 4, a continuación).

TABLA 4

Características de las pastas y consumo de peróxido de hidrógeno tras los experimentos LE+P

Experimentos	Número kappa	Viscosidad (ml/g)	Blancura (%ISO)	Consumo peróxido (%)
65 °C, 30 min	7,15	947,96	58,64	92,3
40°C, 120 min	6,78	1039,55	61	59,12
Pasta Original + P	9,25	1131,46	51,62	52,80

De todos los resultados anteriormente mostrados, se concluye que el efecto sobre el blanqueo con peróxido de hidrógeno de la combinación de pre-tratamientos de hinchamiento comprendidos en la presente invención, es el siguiente:

- *Pre-tratamiento físico:* Refinadas las pastas a 1000, 2000 y 3000 revoluciones y sometidas a blanqueo con peróxido de hidrógeno, se observa que el pre-tratamiento físico, por sí solo y sin combinar con más pre-tratamientos provoca una leve deslignificación respecto a las pastas no sometidas a refinación. No obstante, las pastas pre-tratadas presentan menor blancura. Adicionalmente, las características físicas de las hojas de papel obtenidas a partir de pastas refinadas mejoran al aplicarse la refinación, aunque este hecho es bien conocido en la industria de celulosa. Concretamente, la pasta refinada a 3000 revoluciones es la pasta que presenta mejores resultados globales.
- *Pre-tratamiento químico:* Tras el blanqueo posterior con peróxido de hidrógeno de las pastas obtenidas según el diseño experimental, se observa deslignificación en todas las pastas que han sido pre-tratadas con urea. Sin embargo, tiempos de pre-tratamiento prolongados suponen mayor oscurecimiento de las pastas que sus respectivos controles, mientras que a tiempos cortos, se consiguen aumentos de blancura de hasta 5%ISO respecto a la pasta blanqueada sin el pre-tratamiento. Las consistencias altas (10%-15%) hacen que tanto la deslignificación como la blancura mejoren. Dentro de los intervalos de variables estudiados, las mejores condiciones para obtener pastas blancas y bien deslignificadas son 120 minutos de pre-tratamiento, consistencia 15% y concentración de urea 8 M.

Por otro lado, en cuanto a los ensayos enzimáticos, se puede concluir que los mejores resultados en cuanto a propiedades ópticas, deslignificación y consumo de peróxido de hidrógeno se obtienen a 40°C (baja temperatura) durante 120 minutos (tiempo largo), donde no se registran pérdidas importantes de viscosidad (sin merma en la calidad de la celulosa).

Una vez establecidas las condiciones óptimas de cada pre-tratamiento (refinación a 3000 revoluciones y aplicación de urea durante 120 minutos a concentración 8 M y con el 15% de consistencia) empleado individualmente, se prueban, a modo de ejemplo, las siguientes secuencias de pre-tratamientos y tratamientos de blanqueo en combinación, para evaluar el efecto conjunto de dichos pre-tratamientos, tanto sobre un blanqueo químico como uno enzimático:

- Combinación "RULEP": Refinación, aplicación de urea, tratamiento enzimático con lacasa, extracción alcalina y blanqueo por peróxido de hidrógeno.
- Combinación "RLEUP": Refinación, tratamiento enzimático con lacasa, extracción alcalina, aplicación de urea, y blanqueo por peróxido de hidrógeno.
- Combinación "RUP": Se elimina la deslignificación con lacasa y su extracción alcalina y se comprueba el efecto del resto de pre-tratamientos sobre el blanqueo con peróxido de hidrógeno exclusivamente.

ES 2 372 379 A1

En la primera secuencia (RULEP), el hinchamiento químico (realizado mediante la aplicación de urea) se antepone a las etapas de deslignificación biológica (LE) y química (P). En la segunda secuencia, la etapa enzimática se antepone a la etapa de urea para verificar si ésta inactiva el tratamiento enzimático. La última secuencia, de la que se ha eliminado la etapa enzimática, tiene por objeto conocer el efecto que el hinchamiento (R+U) tiene exclusivamente sobre la etapa de deslignificación química.

Las condiciones aplicadas durante el blanqueo químico (mediante peróxido de hidrógeno) son 5% de consistencia, 90 minutos de tratamiento, 90°C de temperatura, 2% s.p.s. de peróxido de hidrógeno, 1% s.p.s. de DTPA, 0,2% s.p.s. de MgSO₄, y 1,5% s.p.s. de NaOH. En cuanto al blanqueo enzimático, según las condiciones óptimas descritas en párrafos anteriores, se aplica un tiempo de procesado de 120 minutos a 40°C de temperatura.

Los resultados obtenidos en las características de las pastas blanqueadas y en el consumo de peróxido de hidrógeno son los siguientes (Tabla 5):

TABLA 5

Características de las pastas y consumo de peróxido de hidrógeno tras las diferentes secuencias propuestas (R (refino), U (urea), L (lacasa), E (extracción alcalina), P (blanqueo con H₂O₂))

Experimentos	Número kappa	Viscosidad (ml/g)	Blancura (%ISO)	Consumo peróxido (%)
RULEP	6,77	1054,35	57,72	69,38
RLEUP	6,47	1043,13	64,03	57,42
RUP	7,12	1081,34	52,47	65,28
Pasta Original + P	9,25	1131,46	51,62	52,80

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las Tablas 1-5, puede concluirse que un pre-tratamiento únicamente físico es capaz de mejorar la deslignificación y la blancura de un posterior blanqueo enzimático. Dicho pre-tratamiento, combinándose con un pre-tratamiento con urea, mejora la deslignificación de un posterior blanqueo químico. Por otro lado, puede también concluirse que un pre-tratamiento únicamente químico con urea mejora de forma más significativa la deslignificación y la blancura de un posterior blanqueo químico que de uno enzimático. Finalmente, a la luz de los resultados mostrados en la Tabla 5, se demuestra que la combinación de pre-tratamientos (refinación y pre-tratamiento con urea) aumenta la eficacia de la deslignificación tanto en blanqueos químicos convencionales como de blanqueos enzimáticos, respecto a los resultados obtenidos con cada pre-tratamiento utilizado individualmente. En particular, la secuencia RLEUP, que comprende un pre-tratamiento físico sobre el blanqueo enzimático y un pre-tratamiento químico sobre el blanqueo con peróxido de hidrógeno, es la secuencia que obtiene los mejores resultados en deslignificación y blancura.

Una vez descrita la presente invención y algunas de sus realizaciones preferentes, cabe resaltar que dichas realizaciones no han de ser consideradas como limitativas frente a variaciones de su diseño o en la combinación de los elementos empleados para el procesado de las pastas, así como frente a modificaciones en las condiciones físico-químicas de los procedimientos, tales como los tiempos de procesado, temperaturas, condiciones de pH, consistencia de la pasta, etc., siempre que dichas modificaciones no alteren la esencia de la invención, así como el objeto de la misma.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para deslignificar un material lignocelulósico (MLC) que comprende, al menos, un pre-tratamiento de dicho MLC mediante su refinación mecánica, junto con un pre-tratamiento de dicho MLC con urea, o alguno de sus compuestos derivados.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante una deslignificación química basada en la aplicación de cloro o alguno de sus compuestos derivados.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante una deslignificación química basada en la aplicación de uno o más compuestos oxigenados.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante una deslignificación química basada en la aplicación de uno o más de los siguientes compuestos: oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno, perborato sódico, ácido peracético.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que comprende, adicionalmente, el tratamiento del MLC mediante un blanqueo enzimático basado en la aplicación de uno o más tipos de enzimas.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el blanqueo enzimático comprende el uso de lacasa.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, donde el blanqueo enzimático comprende el uso de xilanasa.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, donde el blanqueo enzimático comprende un mediador de oxidación de la lignina.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el mediador de oxidación de la lignina comprende la acetosirringona.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la refinación comprendida en el pre-tratamiento de la pasta de celulosa se realiza aplicando una energía específica igual o inferior a 100000 Kwh/t de pasta seca.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la aplicación de urea o de sus derivados se realiza a una concentración igual o inferior a 2 M.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la aplicación de urea o de sus derivados se realiza a una concentración superior a 2 M e inferior a 5 M.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la aplicación de urea o de sus derivados se realiza con una concentración igual o superior a 5 M e igual o inferior a 8 M.
- 45 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-9, donde, adicionalmente, se realiza una extracción alcalina sobre la pasta sometida a tratamiento enzimático.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el MLC es una pasta de celulosa.
- 50 16. Método de obtención de papel que comprende, al menos, una etapa de deslignificación de un MLC mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Método de obtención de etanol celulósico que comprende, al menos, una etapa de deslignificación de un MLC mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 55 18. Método de fraccionamiento de biomasa que comprende, al menos, una etapa de deslignificación de un MLC mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 60 19. Método de obtención de biocombustibles que comprende, al menos, una etapa de deslignificación de un MLC mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201031000

②² Fecha de presentación de la solicitud: 28.06.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **D21C9/10** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CA 1192704 A1 (MAC MILLAN BLOEDEL LTD) 03.09.1985, páginas 5-6.	1,2,10-13,15
A	WO 03023142 A1 (CODEXIS INC.) 20.03.2003, página 2, líneas 10-31.	1-19
A	CASTRO MARTINEZ, C. et al. "Biocombustibles: biomasa lignocelulósica y procesos de producción". Ide@s CONCYTEG. 02.12.2009. 54 (4): 1246-1270. ISBN: 978-607-95030-5-5.	16-19
A	CAMARERO S. et al. "Paper pulp delignification using laccase and natural mediators". Enzyme and Microbial Technology 40 (2007) 1264-1271.	5-9
A	EUGENIO, M.E. et al. "Kraft pulp biobleaching using an extracellular enzymatic fluid produced by Pycnoporus sanguineus". Bioresource Technology. Available online: 25.10.2009. 101 (2010) 1866-1870.	5-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.04.2011

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D21C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3-9,14,16-19	SI
	Reivindicaciones 1,2,10-13,15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3-9,14	SI
	Reivindicaciones 1,2,10-13,15,16-19	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CA 1192704 A1 (MAC MILLAN BLOEDEL LTD)	03.09.1985
D02	WO 03023142 A1 (CODEXIS INC.)	20.03.2003
D03	CASTRO MARTINEZ, C. et al. "Biocombustibles: biomasa lignocelulósica y procesos de producción". Ide@s CONCYTEG. 02.12.2009. 54 (4): 1246-1270. ISBN: 978-607-95030-5-5.	02.12.2009
D04	CAMARERO S. et al. "Paper pulp delignification using laccase and natural mediators". Enzyme and Microbial Technology 40 (2007) 1264-1271.	2007
D05	EUGENIO, M.E. et al. "Kraft pulp biobleaching using an extracellular enzymatic fluid produced by Pycnoporus sanguineus". Bioresource Technology. Available online: 25.10.2009. 101 (2010) 1866-1870.	25.10.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de deslignificación de materiales lignocelulósicos mediante una combinación de pretratamientos físicos y químicos.

El documento D01 divulga un procedimiento para el blanqueo de la pasta celulósica. Tras la refinación mecánica, en el tratamiento químico se emplea urea o alguno de sus compuestos derivados y cloruro. Posteriormente se realiza una extracción alcalina. (ver pág. 5-6)

El documento D02 divulga un procedimiento para el blanqueamiento de material con contenido en lignina. Para ello se emplea la enzima lacasa, un agente oxidante, como oxígeno o peróxido de hidrógeno, y como agente mediador un prodegradante, como urea o tiourea, y un prooxidante. (ver pág. 2, línea 10-31)

El documento D03 recoge la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa lignocelulósica. Para dicha producción es necesario lograr una deslignificación con un pretratamiento físico y/o químico y un posterior tratamiento con enzimas peroxidadas como la lacasa.

El documento D04 divulga el blanqueamiento de pasta Kraft empleando lacasa como enzima y acetosiringona como mediador. Después del tratamiento enzimático de la pasta se realiza una extracción alcalina y por último se lava y se aplica una etapa de blanqueamiento con peróxido de hidrógeno.

El documento D05 divulga la deslignificación de la pulpa de papel empleando lacasa y mediadores naturales como la acetosiringona.

El objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-2 relativo al pretratamiento de un material lignocelulósico con urea, así como las reivindicaciones 10-13 y 15, ya es conocido a la vista del documento D01. Por lo tanto dichas reivindicaciones no son nuevas a la vista del estado de la técnica conocido. (Art. 6.1 Ley Patentes).

Sin embargo, ninguno de los documentos citados, tomados solos o en combinación, revelan la invención tal y como se reivindica en las reivindicaciones 3-9, 14 en las que se añade la etapa de tratamiento enzimático con lacasa posteriormente al tratamiento con urea. Por tanto la invención definida en las reivindicaciones 3-9, 14 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 Ley Patentes).

Finalmente, con respecto a las reivindicaciones 16-19 relativas a las aplicaciones del procedimiento de las reivindicaciones anteriores señalar que son sobradamente conocidos los tratamientos de deslignificación en material lignocelulósico con aplicaciones tanto para la obtención de papel como para la obtención de biocombustible, tal y como se recoge en el documento D03. Por tanto, para un experto en la materia es obvio aplicar el procedimiento de la invención para la obtención de papel y biocombustibles por lo que las reivindicaciones 16-19 carecen de actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 Ley Patentes).