

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 119**

51 Int. Cl.:

C02F 1/50 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

D21H 21/04 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2011 PCT/EP2011/065857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12167845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11761321 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2709960**

54 Título: **Método para reducir la contaminación biológica en un procedimiento de fabricación de papel**

30 Prioridad:

09.06.2011 IT MI20111037

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2018

73 Titular/es:

**ACQUAFLEX S.R.L. (100.0%)
Via Varese 31
20010 Cornaredo (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BRATUS, RICCARDO y
BAGGIO, VERBENA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 659 119 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para reducir la contaminación biológica en un procedimiento de fabricación de papel

5 La presente invención se refiere a un método para reducir la contaminación biológica del agua en un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera.

10 En particular, la presente invención se refiere a un método para reducir la contaminación biológica del agua en un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera en presencia de productos químicos sensibles a los compuestos con potenciales redox elevados.

15 Se sabe que los productos básicos para la fabricación de papel son de origen vegetal, tales como coníferas o plantas planifolias, restos de plantas anuales, tales como gramíneas y restos de fibras textiles, llamados línteres, o restos de fibras largas. Los productos recuperados, tales como papel y cartón, se utilizan también.

El producto para la fabricación de papel es celulosa obtenida en particular de árboles maderables.

20 Se sabe también que la primera operación relacionada con la fabricación de papel es la pulpación de las fibras, que tiene lugar en las despulpadoras. Después de esto, se refina la celulosa en las refinadoras y las fibras (celulosa refinada, pasta de madera, fibras recuperadas, etc.) se envían a la cuba de mezcla donde se añaden también los productos de relleno y aditivos, tales como, por ejemplo, cola, tintes y blanqueadores ópticos.

25 La pulpa fluye desde este lugar hasta la cuba de la máquina. En este punto, la concentración de pasta de papel es elevada y generalmente nunca inferior a 3,5-4,0 %. La pasta de papel se debe diluir para las etapas posteriores del proceso. Esto ocurre en una bomba de mezcla de capacidad considerable (bomba de ventilador) en la que la pasta de papel se diluye desde el 1,0 % al 0,4 % de acuerdo con el grado y el tipo de papel que se debe obtener.

30 La dilución se realiza usando agua del ciclo de fabricación que procede del drenaje de alambre (denominado agua blanca). La pasta de papel diluida se purga entonces para separar las impurezas más pesadas aprovechando la acción centrífuga.

35 El purgado ocurre principalmente en limpiadores de vórtice y tamices centrífugos. La materia purgada aceptada se envía a la caja de entrada, cuya función es suministrar la pulpa en la formadora de alambres o de cilindros. La pulpa arrastrada por el alambre pierde 70-97 % del agua presente. El drenaje se facilita por la presión creada por la presencia de rodillos y láminas dispuestas debajo del alambre y en las cajas de succión. Un cilindro de succión extrae finalmente más agua de la hoja. Después de la etapa de cilindros de succión, la hoja pasa desde el alambre a un sistema de prensa en húmedo que prensa la hoja entre filtros para exprimir parte del agua residual y compactar la hoja.

40 El alambre liberado de la hoja retrocede, avanzando en la parte inferior de la máquina continua, las fibras y los depósitos se enjuagan pulverizando agua y el alambre retrocede para recibir la nueva pulpa.

45 La hoja se introduce en la sección de secado después de la etapa de prensa en húmedo. La sección de secado consiste en numerosos cilindros (o, en el caso de papel tisú, un único cilindro grande denominado secadora Yankee) en el que se transporta la corriente presurizada. Finalmente, después del alisado y prensado, la hoja se enrolla en un carrete sobre una bobinadora.

50 Parte del agua blanca se envía a las unidades de flotación o sedimentadoras en las que se separa del alambre la pulpa restante en el agua después del proceso de formación de la hoja. El agua recuperada, denominada agua clarificada, se recoge en las cubas de agua y se utiliza para diluir la pasta de papel.

55 Se conoce también que las operaciones relativas al procesamiento de la madera consisten inicialmente en el descortezado y la trituración. La suspensión fibrosa obtenida después de la trituración se filtra mediante placas perforadas denominadas tamices vibrantes. El material aceptado continúa a lo largo de la línea principal, mientras que el material que es detenido por la cesta se transporta a la línea de rechazo. En este punto, el material aceptado ha de pasar a una etapa de purga centrífuga adicional realizada mediante una serie de limpiadores dispuestos en cascada.

60 La pasta de papel espesada de esta manera se recoge después en una cuba y se prepara para las distintas etapas de refinado y finalmente para la etapa de blanqueamiento.

65 Después de dicha etapa de blanqueamiento, la celulosa se lava repetidamente para eliminar las trazas de los productos químicos usados. En este punto, si la fábrica de papel misma ha realizado el tratamiento, la celulosa pasa directamente al refinado, de lo contrario, se deshidrata y se seca, se corta y se une en fajos.

Sin embargo, se sabe que el agua para la fábrica de papel y/o para la fabricación de pulpa de madera contiene una cantidad elevada de microorganismos que producen una biopelícula durante su crecimiento.

5 La presencia de una biopelícula de este tipo en el agua de un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera produce muchos inconvenientes, tales como, por ejemplo, la aparición de malos olores, el desprendimiento de depósitos que dan lugar a defectos presentes en el papel, la rotura del papel con consecuentes paradas de la máquina y pérdida de producción y la formación de corrosión en el sistema debido a la corrosión intersticial.

10 Se sabe igualmente que se fabrican diferentes tipos de papel para diferentes usos.

15 Ejemplos de dicho papel es papel secante, que debe tener una buena resistencia a la rotura y buenas propiedades de absorción de líquido, papel higiénico, que en cambio debe disolverse rápidamente en el agua residual, papel tisú facial, que debe asociar resistencia a la humedad y suavidad, servilletas de papel, papel de embalaje generalmente hecho de papel reciclado, papel de impresión, papel de dibujo, que han de ser resistentes al agua, resistentes y tener una superficie uniforme, papel satinado para revistas, papel especial usado para libros, billetes, etiquetas de vino y muchos otros tipos de papeles especiales.

20 Las distintas propiedades de los tipos de papel anteriormente mencionados se imparten por la presencia de productos químicos introducidos durante el procedimiento de fabricación de papel mismo.

25 Los productos químicos típicos útiles para lograr un papel resistente a la humedad son, por ejemplo, resinas de poliamidoamina epiclorhidrina, resinas de melamina formaldehído y copolímeros de poliácridamida-glioxal. Se utilizan en su lugar dímero de alquil ceteno, colofonia natural y anhídridos alquénil succínicos, por ejemplo, cuando se requiere un papel encolado, por ejemplo, aquel que opone resistencia a la penetración de agua y líquidos acuosos.

Dichos productos químicos han de permanecer intactos durante el procedimiento de fabricación de papel completo y después permanecer en el papel resultante para impartir el efecto requerido.

30 En la actualidad, los siguientes agentes fuertemente oxidantes se utilizan para reducir la contaminación provocada por depósitos biológicos indeseados producidos por las materias primas usadas en el proceso de fabricación de papel y/o pulpa de madera: a) hipoclorito de sodio, b) dióxido de cloro preparado *in situ*, c) hipobromito de sodio preparado *in situ* mezclando sal de sodio o potasio; con hipoclorito de sodio, d) ácido peracético, e) bromo cloro dimetil hidantoína y dibromo dimetil hidantoína, f) tricloroisocianurato y g) monocloruro de bromo en soluciones estabilizantes.

35 Sin embargo, un primer inconveniente de los agentes oxidantes fuertes anteriormente mencionados es el de aumentar excesivamente el potencial redox del sistema con interferencia respectiva con los productos químicos anteriormente mencionados que se utilizan en la etapa de fabricación del papel y/o pulpa de madera para el objetivo de conferir propiedades diferentes al papel resultante.

40 Además, la presencia de agentes oxidantes fuertes en un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera aumenta la velocidad de corrosión del sistema mismo en el transcurso del tiempo.

45 Una segunda desventaja es que los agentes oxidantes fuertes liberan cantidades de bromo y/o cloruro en estado gaseoso, cuyas altas dosis son tóxicas, producen un mal olor y son peligrosas para la salud de los operarios.

50 De nuevo, se conoce también el uso de una fórmula que consiste en bromoamina y ácido hipobromoso preparados *in situ* mezclando bromuro de amonio con hipoclorito a pH predeterminado y estequiometría con el objetivo de reducir la contaminación llevada por los depósitos biológicos producidos por las materias primas usadas en el proceso de fabricación del papel y/o pulpa de madera.

55 Sin embargo, la fórmula anteriormente mencionada tiene también muchos inconvenientes, tales como, por ejemplo, el hecho de requerir una vigilancia muy cercana de los parámetros de dosificación y de pH y el uso de hipoclorito de alta pureza con alcalinidad controlada para evitar activar una reacción explosiva con la formación de humos tóxicos y crear problemas con respecto a las regulaciones de las aguas residuales y óxidos de nitrógeno probables generados por la reacción con el hipoclorito.

60 Por tanto, se sigue sintiendo la necesidad de encontrar un método para reducir la contaminación biológica en el agua en un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera que permita superar los inconvenientes anteriormente mencionados y que sea capaz, al mismo tiempo, de no interactuar con los productos químicos presentes en el proceso de fabricación de papel y/o pulpa de madera.

65 El documento WO 2006/097578 se refiere a un método para inhibir el crecimiento de microorganismos en agua dulce o en agua corriente en un proceso de fabricación de papel o de fabricación de cartón que comprende añadir al agua por separado y de forma esencialmente continua un oxidante y una fuente de bromo. Se menciona el uso de hipoclorito de sodio como oxidante preferido y de bromo cloro dimetil hidantoína (BCDMH) como fuente de bromo

preferida (página 3, líneas 14-23).

El documento WO 2009/143511 se refiere a un proceso para controlar el crecimiento de una biopelícula o de un microorganismo en un sistema acuoso tal como un sistema de fabricación de pulpa, papel o cartón en el que se añade hidantoína halogenada al sistema acuoso en combinación con haloamina, dióxido de cloro o una combinación de los mismos.

Ahora, se ha encontrado de forma sorprendente, que la adición, al menos en un extremo húmedo de un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera, tal como se describe en la reivindicación 1.

Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención es un método para reducir la contaminación biológica en el agua de un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera caracterizado por que comprende la etapa de añadir, en al menos un extremo húmedo de dicho sistema, un oxidante a base de bromo obtenible por la mezcla de hipoclorito de sodio con una composición que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona, una sal alcalina de bromo y otros ingredientes aceptables. De acuerdo con la presente invención, la sal alcalina de bromo es bromuro de sodio. Ventajosamente, un oxidante a base de bromo se obtiene *in situ* mezclando dicho hipoclorito de sodio en una cantidad comprendida entre 0,1 % y 40 % en peso, con dicha composición que comprende dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad comprendida entre 0,1 % y 35 % en peso y dicha sal alcalina de bromo en una cantidad comprendida entre 0,1 % y 60 % en peso.

Incluso más ventajosamente, dicho oxidante a base de bromo de la presente invención se obtiene *in situ* mezclando dicho hipoclorito de sodio en una cantidad comprendida entre 5 % y 33 % en peso, con dicha composición comprendiendo dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad entre 5 % y 15 % en peso y dicha sal alcalina de bromo en una cantidad comprendida entre 10 % y 45 % en peso.

Un ejemplo preferido de dicho oxidante a base de bromo de la presente invención se obtiene *in situ* mezclando en una proporción 1:1 en peso dicho hipoclorito de sodio en una cantidad de 14 % en peso con dicha composición comprendiendo dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad de 6 % en peso y dicha sal alcalina de bromo en una cantidad de 40 % en peso.

Después de un largo estudio, la Solicitante encontró que el oxidante a base de bromo de la presente invención se obtuvo mezclando hipoclorito de sodio con una composición que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona y sal alcalina de sodio sin respetar la proporción indicada anteriormente, es decir, mezclando una cantidad superior de hipoclorito, el producto obtenido redujo las ventajas anteriormente mencionadas determinando para proporciones superiores (mayores que 10:1) un aumento en el potencial redox comparable al del uso del hipoclorito solo, con los efectos respectivos en los productos químicos oxidables. Cuando, en su lugar, el oxidante a base de bromo de la presente invención se obtuvo mezclando hipoclorito de sodio con una composición que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona y dicha sal alcalina de bromo dosificando una cantidad inferior de hipoclorito con respecto a la indicada anteriormente (menor que 1:5), el producto resultante condujo a la formación de una reacción intermedia más estable, disminuyendo así el efecto biocida del producto y aumentando su efecto bioestático. De acuerdo con la presente invención, la mezcla de dicho hipoclorito de sodio con una composición que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona y dicha sal alcalina de bromo se realiza en una mezcladora conectada directamente a un extremo húmedo de dicho sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera. El oxidante a base de bromo usado en el método de la presente invención contiene ingredientes aceptables químicamente tales como, por ejemplo, un agente humectante que aumenta la eficacia del oxidante a base de bromo mismo permitiendo su acción no solo en la superficie de la biopelícula formada por los microorganismos contaminantes sino también en su interior. El agente humectante para usar en el método de acuerdo con la presente invención es poli(oxi-1,2-etanodiol), alfa-(carboximetil)-omega-((2-etilhexil)oxi)- (número CAS 107600-33-9) comercializado por Rhodia con la marca registrada de Geropon HW25 o por Kao Chemicals GmbH con la marca registrada Akypo LF6.

Preferentemente, en un sistema para la fabricación de papel de acuerdo con la presente invención, dicho extremo húmedo se elige del grupo que comprende la cuba de la máquina, el sistema de agua blanca, tubos de alimentación a las unidades de flotación y tubos que salen de las unidades de flotación.

Preferentemente, en un sistema para la fabricación de pulpa de madera de la presente invención, dicho extremo húmedo se elige del grupo que comprende aguas de reserva y aguas de entrada.

En esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, la palabra "biopelícula" significa una película basada en polisacáridos producida por microorganismos contaminantes presentes en el agua de la fábrica de papel y en el agua para la fabricación de pulpa de madera. Tales microorganismos contaminantes son, por ejemplo, bacterias aerobias, mohos, levaduras, bacterias anaerobias, en particular, bacterias anaerobias reductoras de sulfato, tales como, por ejemplo, aquellas pertenecientes a las enterobacterias y E.coli.

En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "extremo húmedo" significa una zona de un sistema para la fabricación de papel y/o la fabricación de pulpa de madera en la que hay agua presente.

En la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "otros ingredientes químicamente aceptables", con referencia a la composición de la invención que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona y sal alcalina de bromuro, los ingredientes se prevén como agentes humectantes tales como poli(oxi-1,2-etanodiol), alfa-(carboximetil)-omega-((2-etilhexil)oxi), agua y dióxido de sodio.

5 En particular, dichos extremos húmedos pueden estar presentes en dicho sistema durante la etapa de descortezado, la etapa de trituración y la etapa de blanqueamiento descritas anteriormente con referencia a un sistema del tipo tradicional para la fabricación de pulpa de madera.

10 Ejemplos específicos de dichos extremos húmedos presentes en un sistema para la fabricación de papel son la cuba de mezcla, la cuba de la máquina, la caja de entrada, el amortiguador de la caja de entrada, los primeros silos de agua o torre, la cuba de agua clarificada, los tubos de alimentación de la unidad de flotación y los tubos de salida de la unidad de flotación, la segunda cuba de agua, la bomba de mezcla, la caja de nivel constante y los drenajes de alambres de dicho sistema.

15 Las ventajas de la composición de la presente invención son inmediatamente evidentes a partir de lo anteriormente descrito.

20 Una primera ventaja es que el método de la presente invención utiliza un oxidante a base de bromo que no contiene sales de amonio capaces de liberar gradualmente ácido hipobromoso evitando de esta manera un aumento excesivo del potencial redox del sistema y limitando al mismo tiempo la interferencia respectiva con los productos químicos presentes en el sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera.

25 Una segunda ventaja es que el método según la presente invención utiliza un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso permitiendo de esta manera reducir la contaminación biológica debida al crecimiento de biopelícula en los extremos húmedos del sistema de una manera controlada.

30 Una tercera ventaja es que el método según la presente invención utiliza un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso reduciendo de esta manera el olor del hipoclorito y/o hipobromito.

35 Una cuarta ventaja es que el método de la presente invención utiliza un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso producido *in situ* aumentando de esta manera la estabilidad del oxidante mismo también en zonas del sistema distantes de los puntos de dosificación.

40 Una quinta ventaja es que el método de acuerdo con la presente invención usa un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso limitando de esta manera la velocidad de corrosión del sistema.

45 Una ventaja adicional es que el método de acuerdo con la presente invención es simple, rápido y seguro y puede ser aplicado a uno o más extremos húmedos de los sistemas para la fabricación de papel y/o pulpa de madera sin requerir una vigilancia cercana de los parámetros de dosificación, pH y calidad del hipoclorito de sodio comercial.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la presente invención, sin embargo, sin limitarla de ninguna manera.

50 En todas las muestras siguientes, las evaluaciones relativas a la capacidad de reducción de la contaminación biológica del método de la presente invención se realizan de acuerdo con los métodos tradicionales de tomar agua directamente del sistema y realizar las mediciones en el lugar.

55 La vigilancia microbiológica se realizó por la inoculación de las muestras de ensayo que se debían analizar sobre las superficies de crecimiento selectivo para las familias de bacterias únicas preparadas en placas. En particular, el agar incoloro se utilizó para bacterias aerobias, Rosa de Bengala para mohos y levaduras, nutriente a base de sulfato de hierro para bacterias anaerobias reductoras de sulfato, agar VRB (por sus siglas en inglés, *Violet Red Bile*) modificado con glucosa y lactosa para enterobacterias y beta-glucuronidasas para *E.coli*.

60 Además, la contaminación microbiológica total se determinó mediante bioluminescencia. Dicho método se basa en el uso de bastoncillos particulares en los que está presente una enzima (luciferina-luciferasa) capaz de reaccionar con la ATP (presente en todos los organismos vivos) generando bioluminescencia. La cantidad de bioluminescencia producida es proporcional a la cantidad de ATP y por tanto a la contaminación total bacteriana del sistema. La bioluminescencia se analizó mediante el fotómetro Hylite 2 fabricado por Merck, que convierte la emisión generada por la reacción en un valor numérico.

Ejemplo 1**Preparación de un oxidante a base de bromo para usar en el método de la invención**

5

Composición 1:

Componente	% en peso
Agua	63,1
5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona	6,0
Bromuro de sodio	30,0
Poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-(carboximetil)-omega-(2-etilhexil)oxi-	0,5
Hidróxido sódico	0,4

10 El oxidante a base de bromo para su uso en el método según la presente invención se preparó *in situ* en una mezcladora de tipo tradicional directamente conectada al extremo húmedo de un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera. En dicha mezcladora, la Composición 1 anteriormente mencionada se mezcló con hipoclorito de sodio al 14 % (en una proporción en peso 1:1) a temperatura ambiente. La formación del oxidante a base de bromo deseado se produjo rápidamente y se observó a simple vista cuando la solución se volvió incolora a partir de amarillo.

15 La capacidad de reducir la contaminación biológica por el oxidante a base de bromo de acuerdo con el Ejemplo 1 se evaluó usando, como muestra de ensayo, pasta de papel tomada de la cuba de la máquina de una fábrica de papel situada en el norte de Italia que utilizaba el papel residual como materia prima y producía test liners. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Capacidad de reducción de la contaminación biológica				
	Bacterias anaerobias totales Ufc/ml	Moho Ufc/ml	Bacterias anaerobias reductoras de sulfato Ufc/ml	Bioluminescencia (RLU)
Cuba de la máquina				
Blanco	10^7	10^5	104	87000
30 minutos				
Oxidante a base de bromo de Ejemplo 1				
25 ppm	10^5	10^4	$<10^2$	61000
50 ppm	10^4	5×10^3	$<10^2$	26000
100 ppm	10^2	10^2	$<10^2$	11000
200 ppm	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	4000
4 horas				
25 ppm	105	10^4	103	74000
50 ppm	10^4	10^4	$<10^2$	35000
100 ppm	10^2	102	$<10^2$	15000
200 ppm	10^2	$<10^2$	$<10^2$	6500

20 Como es evidente a partir de la Tabla 1, el oxidante a base de bromo de la presente invención determina una disminución del recuento microbiológico en períodos cortos (efecto biocida) y mantiene el recuento microbiológico a niveles bajos durante un período de tiempo largo (efecto conservante). El efecto biocida es significativo para distintas especies microbianas, tales como bacterias anaerobias y bacterias anaerobias, y también para mohos.

25

Ejemplo 2**Preparación de un oxidante a base de bromo para usar en el método de la invención**

30

Composición 2:

Componente	% en peso
Agua	63,10

ES 2 659 119 T3

5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona	6,75
Bromuro de sodio	29,25
Poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-(carboximetil)-omega-(2-etilhexil)oxi-	0,50
Hidróxido sódico	0,40

De forma similar a como se describe en el Ejemplo 1, un segundo oxidante a base de bromo para usar en el método de la presente invención se preparó *in situ* mezclando la Composición 2 anteriormente mencionada con hipoclorito de sodio al 14 % en distintas proporciones.

5

Los ensayos de evaluación del potencial redox del sistema se realizaron en las fórmulas mostradas a continuación.

Ensayo	Hipoclorito de sodio al 14 % (g)	Composición 2 (g)	Composición2/ hipoclorito	ppm dosificadas
1	10	25	2,5:1	1000
2	20	25	1,25:1	1000
3	25	25	1:1	1000
4	30	25	1:1,2	1000
5	40	25	1:1,6	1000
6	20	0	-	1000

Los resultados de este ensayo se ilustran en la Tabla 2 a continuación.

10

Tabla 2

Evaluación del potencial redox del sistema						
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6
Tiempo	Redox delta					
minutos	mv	mv	mv	mv	mv	mv
0	0	0	0	0	0	0
2	-62	21	22	162	406	410
4	-40	29	28	166	315	350
6	-28	33	30	166	317	348
8	-16	29	34	166	319	340
10	-4	39	35	167	319	337

Como es evidente a partir de la Tabla 2, el oxidante a base de bromo de la presente invención obtenido mezclando hipoclorito con la Composición 2 (Ensayos 1, 2, 3, 4 y 5) determina la formación de una composición intermedia que permite obtener una reducción del potencial redox con respecto a las soluciones de hipoclorito de sodio solo. Esto conduce a una reducción de las interferencias con otros productos químicos presentes en el sistema y un efecto de poder corrosivo bajo del agua tratada.

15

Ejemplo 3

20

Preparación de un oxidante a base de bromo para usar en el método de la invención

Composición 3:

Componente	% en peso
Agua	57,1
5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona	7,0
Bromuro de sodio	35,0
Poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-(carboximetil)-omega-(2-etilhexil)oxi-	0,5
Hidróxido sódico	0,4

De forma similar a como se describe en el Ejemplo 1, un segundo oxidante a base de bromo para su uso en el método de la presente invención se preparó *in situ* mezclando la Composición 3 anteriormente mencionada con hipoclorito de sodio al 14 % en una proporción en peso 1:1.

25

Con el fin de evaluar el control del crecimiento de microorganismos por el oxidante a base de bromo preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 y de la variación del potencial redox, Mezcla A): oxidante a base de bromo obtenido *in situ* mezclando la Composición 3 con hipoclorito de sodio al 14 % en una proporción en peso 1:1 y Mezcla B): un oxidante formado solo por 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona al 7 % en peso e hipoclorito de sodio al 14 % en una proporción en peso 1:1 se comparan. Para los fines de comparación, la cantidad de 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona se añadió para tener la misma proporción en peso de imidazolina/hipoclorito en el sistema de la Composición 3/hipoclorito 1:1.

La evaluación de la capacidad de reducción de la contaminación biológica del oxidante a base de bromo de acuerdo con el Ejemplo 3 se evaluó usando, como muestra de ensayo, agua clarificada tomada de la salida del filtro polidisco de una fábrica de papel situada al noreste de Italia que utiliza papel residual como materia prima y produce papel para embalar.

Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4 a continuación.

Tabla 3

Capacidad de reducción de la contaminación biológica				
	Bacterias anaerobias totales Ufc/ml	Moho Ufc/ml	Bacterias anaerobias reductoras de sulfato Ufc/ml	Bioluminescencia (RLU)
Agua clarificada				
Blanco	10 ⁷	10 ²	10 ⁴	82000
30 minutos				
Mezcla A (Composición3/hipoclorito) 50 ppm	10 ⁴	<10 ²	10 ²	30000
Mezcla A Composición3/hipoclorito 100 ppm	<10 ²	<10 ²	<10 ²	2300
Mezcla B (DMHO/hipoclorito) 50 ppm	10 ⁴	<10 ²	10 ²	41000
Mezcla B (DMHO/hipoclorito) 100 ppm	<10 ²	<10 ²	<10 ²	5400
4 horas				
Mezcla A (Composición3/hipoclorito) 50 ppm	5 x 10 ⁴	<10 ²	<10 ²	40000
Mezcla A Composición3/hipoclorito 100 ppm	10 ²	<10 ²	<10 ²	8000
Mezcla B (DMHO/hipoclorito) 50 ppm	10 ⁵	<10 ²	<10 ²	65000
Mezcla B (DMHO/hipoclorito) 100 ppm	10 ³	<10 ²	<10 ²	21000

Como se puede ver en la Tabla 3, la adición de sal alcalina de bromo en la mezcla con dimetilimidazolidina tiene una eficacia biocida mejor que el oxidante de hidantoína/hipoclorito; esto se puede observar de forma evidente en las mediciones de la contaminación microbiológica realizadas mediante bioluminescencia, y, en general, es más relevante en el transcurso del tiempo. De hecho, la mejora resulta superior si se realizan mediciones después de 4 horas en vez de después de 30 minutos.

Los resultados de la evaluación del potencial redox del sistema se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Evaluación del potencial redox del sistema		
	Mezcla B (DMHO/hipoclorito) 100 ppm	Mezcla A Composición3/hipoclorito 100 ppm
tiempo	Redox delta	Redox delta
minutos	mv	mv
0	0	0
2	145	38
4	173	60

6	187	72
8	192	84
10	196	96

5 Como se puede ver en la Tabla 4, la Composición 3/hipoclorito de sodio es un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso, evitando de esta manera un aumento excesivo del potencial redox del sistema. La Tabla 4 anteriormente mencionada muestra de hecho que la mezcla confiere un potencial redox considerablemente inferior al sistema que el sistema formado por dimetilimidazolidina (DMH)/hipoclorito de sodio solo.

Ejemplo 4

10 Usando la Composición 2 se realizó un ensayo para verificar el efecto de la mezcla de la Composición2/hipoclorito de sodio al 14 % en una proporción en peso 1:1 en resinas resistentes en húmedo basadas en poliamidoamina-epiclorhidrina respecto al tratamiento con hipoclorito de sodio solo.

15 El ensayo se realizó dosificando una pasta de papel industrial de una fábrica de papel situada en el norte de Italia 3,5 % con respecto al secado de una resina resistente en húmedo al 22 % de una poliamidoamina-epiclorhidrina. Se prepararon hojas de 80 g/m² y se ensayó la resistencia en seco y en húmedo de la hoja preparada de esta manera (blanco, Ensayo 1) usando una pinza. Se realizó lo mismo dosificando después de la resina 1000 ppm de hipoclorito (Ensayo 2) y finalmente un último ensayo dosificando 2000 ppm de una mezcla de la Composición 2/hipoclorito 1:1 en peso (Ensayo 3, para dosificar la misma cantidad de hipoclorito). La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos en
20 los que se muestra que las dosis de la mezcla de la Composición 2/hipoclorito en una proporción en peso 1:1 1 determina una reducción inferior de la resina resistente en húmedo.

Tabla 5

	Resistencia en seco (mN)	Resistencia en húmedo (nN)	Variación de la resistencia con respecto al blanco	
			% en seco	% en húmedo
Ensayo 1 (Blanco)	58808	9493		
Ensayo 2 (hipoclorito solo)	52010	8009	-11,6	-15,6
Ensayo 3 (Composición2/ mezcla de hipoclorito)	57110	9040	-2,8	-4,7

REIVINDICACIONES

1. Método para reducir la contaminación biológica del agua en un sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera **caracterizado por que** comprende la etapa de mezclar hipoclorito de sodio en una cantidad inferior a 1:5 con una composición que comprende 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona, bromuro de sodio, poli(oxi-1,2-etanodiilo) alfa-(carboximetil)-omega-((2-etilhexil)oxi)-, agua e hidróxido sódico en una mezcladora conectada directamente a un extremo húmedo de dicho sistema para la fabricación de papel y/o pulpa de madera, para obtener un oxidante a base de bromo capaz de liberar gradualmente ácido hipobromoso, evitando un aumento excesivo del potencial redox del sistema para fabricar papel y/o pulpa de madera.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho hipoclorito de sodio se mezcla en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 40 % en peso con dicha composición comprendiendo dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 35 % en peso y dicho bromuro de sodio en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 60 % en peso, dicho poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-(carboximetil)-omega-((2-etilhexil)oxi)- en una cantidad del 0,5 % en peso, dicha agua en una cantidad comprendida entre el 57,1 % y el 63,1 % en peso y dicho hidróxido sódico en una cantidad del 0,4 % en peso.
3. Método según la reivindicación 2, en el que dicho hipoclorito de sodio se mezcla en una cantidad comprendida entre el 5 % y el 33 % en peso con dicha composición comprendiendo dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad comprendida entre el 5 % y el 15 % en peso y dicho bromuro de sodio en una cantidad comprendida entre el 10 % y el 45 % en peso, dicho poli(oxi-1,2-etanodiilo), alfa-(carboximetil)-omega-((2-etilhexil)oxi)- en una cantidad del 0,5 % en peso, dicha agua en una cantidad comprendida entre el 57,1 % y el 63,1 % en peso y dicho hidróxido sódico en una cantidad del 0,4 % en peso.
4. Método según la reivindicación 3, dicho hipoclorito de sodio en una cantidad del 14 % en peso con dicha composición que comprende dicha 5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona en una cantidad del 6 % en peso y dicho bromuro de sodio en una cantidad del 30 % en peso.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en un sistema para la fabricación de papel, dicha área húmeda se selecciona del grupo que consiste en la cuba de la máquina, aguas del fondo de la criba, tubos de alimentación a las unidades de flotación y tubos que salen de las unidades de flotación.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en un sistema para la fabricación de pulpa de madera, dicha área húmeda se selecciona del grupo que consiste en aguas de reserva y aguas de entrada.