

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 722**

51 Int. Cl.:

D21C 3/18	(2006.01) C02F 3/28	(2006.01)
C02F 1/50	(2006.01) D21C 11/00	(2006.01)
C04B 18/24	(2006.01) C02F 101/10	(2006.01)
D21C 3/20	(2006.01) C02F 103/28	(2006.01)
D06M 16/00	(2006.01)	
D21H 17/11	(2006.01)	
D21H 21/04	(2006.01)	
D21H 21/36	(2006.01)	
A01N 59/00	(2006.01)	
C02F 1/76	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2013 PCT/US2013/043962**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13184605**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2013 E 13728914 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2855766**

54 Título: **Métodos para conservar el almidón en la pulpa**

30 Prioridad:

05.06.2012 US 201261655678 P

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

20.02.2020

73 Titular/es:

**BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,
INC (100.0%)
1256 North Mclean Boulevard
Memphis, TN 38108-0305, US**

72 Inventor/es:

VAN HAUTE, EDDIE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 722 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

Métodos para conservar el almidón en la pulpa

5 Antecedentes de la invención

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N.º anterior 61/655.678, presentada el 5 de junio de 2012.

- 10 La presente invención se refiere a la fabricación de papel y/o al uso de papel/cartón reciclado, y también se refiere a conservar el contenido de almidón de la pulpa durante la fabricación de papel y embalajes.

El reciclaje es un factor importante en la economía ecológica moderna y es particularmente importante en el objetivo de la industria del papel de ser más eficaz y sostenible para el medio ambiente. Sin embargo, el uso de pulpa reciclada en la fabricación de papel y embalajes, sin embargo, presenta varios obstáculos para conseguir productos de alta calidad. La pulpa reciclada, por ejemplo, derivada de cartón corrugado viejo o calidades de escritura/impresión dimensionadas o recubiertas con almidón, contiene almidón, generalmente a niveles altos, y es beneficiosa para fabricar papel/cartón reciclado. Las calidades de papel/cartón a reciclar también tienen niveles beneficiosos de CaCO_3 . Desafortunadamente, este contenido de almidón puede degradarse sustancialmente durante la fabricación al igual que el almidón suplementario añadido durante la fabricación. Menos almidón en el producto resultante significa una pérdida o propiedades mecánicas menores en el producto de papel/cartón fabricado con la pulpa. Además, el calcio encontrado en la pulpa, como pulpa de fuentes recicladas, puede causar precipitación, incrustación o suciedad de calcio en el tratamiento posterior del agua de proceso que ocurre después de la extracción de la pulpa.

- 25 Más específicamente, en el pasado, numerosas plantas de fabricación de papel (especialmente aquellas que usan papel reciclado) han experimentado numerosos problemas que pueden haber estado relacionados con problemas bacterianos. Sin embargo, cuando se intentó el enfoque convencional para combatir las bacterias, no se tuvo éxito. Los biocidas usados típicamente en la industria de fabricación de papel y/o tratamientos típicos biocidas no resolvieron los siguientes problemas que se observaban en muchas máquinas que fabricaban papeles de embalaje. Los individuos de la industria no podían entender cuál era el problema exacto y no podían determinar una solución al problema. Sin embargo el presente inventor, determinó que una actividad microbiana particular inició la siguiente secuencia:

- Los microorganismos liberan amilasas en el sistema de fabricación de papel.
- Estas enzimas extracelulares degradan el almidón en oligómeros de glucosa (por ejemplo, maltosa) y glucosa (el almidón, por ejemplo, proviene del papel usado, almidón aditivo de extremo roto y/o húmedo).
- Los oligómeros y monómeros son absorbidos por bacterias y se fermentan produciendo ácidos grasos volátiles (VFA).
- Los VFA disminuyen el pH del proceso (de 7 o superior a 6,5-6 o inferior).
- El proceso de fermentación va acompañado por un aumento de la conductividad y una disminución del potencial redox.
- El pH en áreas localizadas alrededor de las bacterias en fermentación puede ser tan bajo como 1 a 4.
- El pH bajo disuelve la carga de carbonato cálcico (por ejemplo como está presente en el papel usado) en calcio soluble Ca^{2+} (y CO_2).

- 45 En este punto, los problemas solo empeoran: (1) un mayor crecimiento de bacterias en fermentación da como resultado una mayor producción de amilasas extracelulares; (2) cualquier almidón añadido para obtener resistencia en el extremo húmedo (entre la arqueta de mezcla y la caja de llegada) se degrada; (3) los oligómeros de glucosa estimulan aún más el crecimiento de microorganismos y aumentan el limo y/o otros problemas bacterianos; (4) los VFA son una causa de problemas graves de olor en el papel, así como en el entorno de producción y/o en los alrededores, incluyendo potencialmente áreas de habitación; (5) cuando el carbonato cálcico se disuelve y estabiliza por los VFA, se pierde la carga (por ejemplo, de papel usado), esencialmente una pérdida de materia prima; y/o (6) el calcio disuelto puede causar depósitos o problemas de incrustación.

- 55 En fábricas que usan digestores anaeróbicos para tratamiento de aguas residuales, se puede desarrollar otro problema relacionado, de la siguiente manera:

- los VFA reaccionan para estabilizar el calcio disuelto (como sales de VFA-Ca) y llevan ese calcio al sistema de tratamiento de aguas residuales.
- Con la conversión de VFA en CH_4 y CO_2 y un aumento de pH en el digestor anaerobio, se forma incrustación de calcio; si se forma un exceso de incrustación, esto puede cerrar el sistema de tratamiento de residuos, que a su vez podría provocar el cierre de la fábrica para la limpieza del digestor anaeróbico.

- 65 En las fábricas que usan digestores o estanques aeróbicos para el tratamiento de aguas residuales, solos o en combinación con digestores anaerobios, pueden desarrollarse problemas secundarios con CaCO_3 , de la siguiente manera:

- los VFA reaccionan para estabilizar el calcio disuelto (como sales de VFA-Ca) y llevan ese calcio al sistema de tratamiento de aguas residuales.
- Con (más) degradación de los VFA en el efluente y con un aumento adicional del pH durante el tratamiento del efluente, el carbonato cálcico puede precipitar y provocar incrustación (reactores aeróbicos) o formación excesiva de lodo (en estanques aeróbicos). Esto puede conducir a un mayor tiempo de inactividad para el mantenimiento y la limpieza y puede causar un coste significativo para la eliminación de lodo rico en CaCO_3 como residuos químicos.

El presente inventor fue el primero en comprender la raíz del problema y cómo prevenirlo y/o controlarlo. El enfoque usado por el presente inventor, como se describe en el presente documento, es reducir o prevenir la descomposición del almidón por la actividad microbiológica en la fábrica de papel. Las causas fundamentales del problema son en resumen:

- Las bacterias y las enzimas amilasa producidas por las bacterias en las máquinas de papel, porque las enzimas amilasa son muy eficaces para descomponer el almidón, por ejemplo, en maltosa y glucosa.
- La estimulación del metabolismo de fermentación de bacterias anaerobias facultativas por el alto contenido de glucosa y azúcar en el agua de proceso resultando en la producción de altos niveles de VFA que son el origen de la solubilización de la carga de calcio en el proceso.

Por tanto, el presente inventor determinó que la mejor manera de resolver este problema era adelantarse al problema y detener la cadena de sucesos que se detallan anteriormente.

Se han desvelado mezclas sinérgicas de haloaminas, y de haloaminas con biocidas no oxidantes para el control de microorganismos en sistemas acuosos, véanse por ejemplo US 2007/0045199 y US 2006/0231505. Sin embargo, ninguno documento aborda la conservación del contenido de almidón en una pulpa ni sugiere la adición por separado de un oxidante.

Sumario de la presente invención

Por lo tanto una característica de la presente invención es mejorar la resistencia de los productos de papel (especialmente los de pulpa reciclada o pulpa de fuentes recicladas) tales como láminas/tableros de embalajes, corrugados, revestimiento, revestimiento de ensayo, monocapa/multicapa y similares, conservando el contenido de almidón de la pulpa usada para fabricar los mismos. El tratamiento de la presente invención se puede usar en Foudrinier y en máquinas de formación de orificios.

Otra característica de la presente invención es aumentar la eficacia de los aditivos de extremo húmedo en la fabricación de papel y embalajes. Esto, por ejemplo, se puede conseguir mediante la reducción de Ca^{2+} , aumento de pH, y/o conductividad más baja.

Una característica adicional de la presente invención es reducir los materiales que causan olores que pueden formarse durante la fabricación de papel y embalajes.

Otra característica más de la presente invención es la reducción de agujeros y roturas relacionadas con organismos microbiológicos en papel y embalaje que se forman y en el producto terminado.

Otra característica de la presente invención es la conservación de almidón (nativo) que imparte resistencia preexistente y/o recién añadido y/o complejos de almidón - celulosa preexistentes y/o recién formados en pulpa reciclada y/o material de fuente de pulpa usada y/u otra de la degradación de amilasa para permitir la recuperación y transferencia eficaces del almidón preexistente y/o recién añadido y/o complejos de almidón-celulosa preexistentes y/o recién formados en una nueva lámina fabricada con la pulpa reciclada o usada.

Las características y ventajas adicionales de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes por la descripción, o se pueden aprender practicando la presente invención. Los objetos y otras ventajas de la presente invención se realizarán y conseguirán mediante los elementos y combinaciones resaltados particularmente en la descripción y reivindicaciones adjuntas.

Para conseguir estas y otras ventajas, y de acuerdo con los fines de la presente invención, según se realiza y se describe en general en el presente documento, la presente invención se refiere a un método para conservar el almidón presente en la pulpa que comprende:

en un proceso de fabricación de papel que tiene una caja de llegada o una forma redonda y agua de proceso que contiene pulpa, tratar dicha agua de proceso que contiene dicha pulpa con cloramina que comprende monoclóramina de modo que dicha agua de proceso tenga una cantidad residual de cloramina de 0,3 ppm a 15 ppm en la caja de llegada o forma redonda, y tratar adicionalmente dicha agua de proceso que contiene dicha pulpa con al menos un oxidante, en donde el almidón está presente en dicha pulpa en una cantidad de al menos 0,001 % en peso basado en el peso de fibra de pulpa seca, y en donde dicha cloramina se añade basándose en los niveles medidos de iones calcio en dicha agua de proceso,

dicho tratamiento comprende tratamiento continuo durante al menos 1 mes y mantenimiento de dicha cantidad residual de cloramina, y la producción de amilasa se controla o previene de modo que las bacterias amilolíticas estén presentes en una cantidad de menos de $1,0 \times 10^{15}$ ufc/g de pulpa seca en dicha agua de proceso.

El tratamiento se puede realizar en una o más etapas o ubicaciones en un sistema de fabricación de papel. Por ejemplo, el tratamiento se puede realizar en un recipiente como una caja de llegada, y/o en uno o más lugares corriente arriba y/o corriente abajo de la caja de llegada. El nivel de cloramina residual en ppm se expresa como equivalentes de cloro como lo conocen y entienden los expertos en la materia, y no como ppm de cloramina reales en el agua de proceso. Esta cantidad residual se puede determinar, por ejemplo, en la caja de llegada, o en la forma redonda si está presente. El almidón puede estar presente en la pulpa en una cantidad deseada. Por tanto, el almidón está presente en la pulpa en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso basado en el peso total de fibra de pulpa seca, por ejemplo 0,1 % en peso o más, o 1 % en peso o más, basado en el peso total de fibra de pulpa seca. La presente invención incluye el descubrimiento sorprendente e inesperado de que la cloramina, cuando se usa en cantidades suficientes y de manera continua, en combinación con un oxidante, puede conservar drásticamente el contenido de almidón, tal como, pero no limitado a almidón catiónico y/o almidón nativo de encolado, recubrimientos, aerosoles y/o pegamentos, que está presente en la pulpa, lo que lleva a embalajes y productos de papel con propiedades mejoradas que incluyen resistencia.

La presente invención conserva el almidón preexistente y recién añadido (nativo) y el almidón y complejos de almidón - celulosa preexistentes recién formados (nativos) presentes en la pulpa en un proceso de fabricación de papel mediante tratamiento del agua de proceso que contiene pulpa que comprende complejos o agregados de celulosa y almidón nativo, en donde el tratamiento comprende añadir por separado cloramina y oxidante (por ejemplo, hipoclorito sódico) al agua de proceso ("tratamiento dual" o "tratamiento doble"). El contenido de enzima que degrada el almidón (por ejemplo, contenido de amilasa) en el agua de proceso tratada se reduce en comparación con un tratamiento similar del agua de proceso sin el oxidante. El método puede usarse para conservar almidón y complejos de almidón - celulosa preexistentes y recién formados (nativos) en pulpa reciclada, usada, o ambas usadas en un proceso de fabricación de papel que comprende la estrategia de doble tratamiento indicada. Un oxidante, por ejemplo, hipoclorito sódico (NaOCl), se usa para reducir o eliminar la enzima que degrada el almidón (por ejemplo, amilasa) de un proceso, como un proceso de fabricación de papel, y la cloramina se usa por separado del oxidante en el proceso para reducir o eliminar la infección microbiológica y prevenir o al menos reducir la producción de enzimas que degradan el almidón (por ejemplo, amilasa) en el proceso a partir de microorganismos productores de enzimas que degradan el almidón. El almidón (nativo) y complejos de almidón - celulosa se conservan los complejos de celulosa en papel reciclado o quebrado, lo que puede contribuir a la resistencia en nuevas láminas fabricadas con pulpa reciclada o usada. Los microorganismos productores de enzimas que degradan el almidón, como bacterias productoras de amilasa, pueden producir enzimas que pueden degradar el almidón libre si está presente en el agua de proceso, y también almidón que forma complejo con celulosa en agregados que se introducen en un proceso de fabricación de papel a partir de papeles reciclados o usados y similares y/o formados *in situ* a partir de almidón nuevo (nativo o catiónico) añadido al proceso que forma nuevos enlaces con la fibra. La presente invención incluye el descubrimiento sorprendente e inesperado de que el almidón (nativo) presente en la pulpa reciclada o usada no es eliminable mecánicamente (por ejemplo, mediante procesos tales como la repulpeado, mezcla, refinado y otros procesos de papel) es vulnerable a la liberación por acción de degradación del almidón (por ejemplo, acción amilolítica), en donde la estrategia de tratamiento doble indicada puede reducir o prevenir dicha acción de degradación del almidón (por ejemplo, acción amilolítica) para permitir la recuperación y transferencia eficaces del almidón y complejos de almidón - celulosa preexistentes (nativos) a una nueva lámina fabricada con la pulpa reciclada o usada. La estrategia de tratamiento doble indicada alternativa o adicionalmente puede reducir y/o prevenir dicha acción de degradación del almidón en el almidón recién añadido (nativo o catiónico), que puede estar presente en el proceso como almidón libre y/o en forma de complejo en donde se crean nuevos enlaces *in situ* entre este nuevo almidón y fibra en el proceso. La estrategia de doble tratamiento indicada puede proteger, al menos parcial o totalmente, tal almidón recién añadido y/o complejos de almidón - fibra recién formados de la acción amilolítica.

Los métodos de la presente invención también tienen los beneficios añadidos de controlar el crecimiento de microorganismos, reducir la producción de ácidos grasos volátiles (VFA), prevenir aumentos de conductividad, evitar disminuciones del potencial redox, disminuir la disolución de calcio, aumentar el pH y/o minimizar la precipitación y/o la incrustación en maquinaria especialmente en digestores anaeróbicos. Los métodos de la presente invención pueden aumentar la eficacia de los aditivos catiónicos de extremo húmedo, por ejemplo, polímeros de retención, almidones y/o resinas de resistencia en seco. La resistencia mejorada permite menores costes de aditivos de resistencia, reducción del peso base, y uso del producto en mercados de mayor grado de resistencia.

Los métodos de la presente invención pueden dar como resultado el mantenimiento o el aumento del contenido de carga y/o cenizas en el producto laminar. Por ejemplo, el calcio sólido que se habría disuelto en sistemas convencionales, en cambio, se retiene en la lámina como materia prima. Las concentraciones más bajas de iones calcio (niveles de calcio precipitado más bajo) conducen a una mayor absorción de almidón en las láminas, incluyendo la unión del almidón a las partículas de carga. La reducción en el uso de la química también se realiza en múltiples contextos incluyendo en la máquina de papel y, posteriormente, en una planta de aguas residuales biológicas. También es posible aumentar la producción de la máquina debido a la reducción en el tamaño de los sólidos de almidón de la

prensa y la opción de pasar de la prensa de encolado a la adición de almidón de extremo húmedo. Asimismo, con la presente invención, se puede conseguir una reducción de energía de secado mediante la eliminación de (1 o 2 lados de 2 lados) la prensa de encolado. La reducción de la cantidad de lodo a verter y la reducción del tratamiento de polímeros de plantas de efluentes son posibles además con los métodos de la presente invención.

5 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo ejemplares y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la presente invención, según se reivindica.

10 Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de la presente solicitud, ilustran algunas de las características de la presente invención y junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

15 La presente invención puede entenderse más completamente con referencia a las figuras adjuntas. Las figuras están destinadas a ilustrar características ejemplares de la presente invención sin limitar el alcance de la invención.

20 La FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso que ilustra un método de acuerdo con un ejemplo de la presente solicitud.

La FIG. 2 es un diagrama de flujo de proceso que ilustra un método de acuerdo con un ejemplo de la presente solicitud.

Descripción detallada de la presente invención

25 De acuerdo con la presente invención, Se proporciona un método para conservar el almidón presente en la pulpa. El método se puede realizar como parte de un proceso de fabricación de papel.

30 Un punto clave para lograr un control eficaz de los problemas detallados anteriormente es usar el tratamiento biocida correcto, y esto implica usar el biocida correcto, la dosificación correcta, el punto(s) de aplicación correcto, mantener los niveles biocidas residuales correctos y seguir haciéndolo durante un periodo de tiempo prolongado. Se determinó que se deben mantener altos niveles de una o más cloraminas para controlar los problemas detallados anteriormente. Esencialmente, el presente inventor determinó que se necesita un programa de tratamiento muy agresivo y persistente como se detalla en el presente documento.

35 Con más detalle, el método para conservar el almidón presente en la pulpa se incorpora en un proceso de fabricación de papel. El proceso de fabricación de papel tiene una caja de llegada o forma redonda. El método implica tratar el agua de proceso que contiene la pulpa con una o más cloraminas que comprenden monoclóramina, de modo que el agua de proceso tenga una cantidad residual de cloramina de 0,3 ppm a 15 ppm (equivalente de cloro) (medido en la caja de llegada o en la forma redonda). El almidón está presente en la pulpa en una cantidad de al menos 0,001 % en peso basado en el peso de fibra de pulpa seca. Más detalles, opciones y ejemplos se proporcionan a continuación.

40 La pulpa que contiene agua de proceso se trata con una o más cloraminas, incluyendo monoclóramina (MCA) y opcionalmente dicloramina (DCA). Una mayoría (en peso) de la cloramina puede ser MCA (como al menos 50,1 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 95 %, al menos 99 % o 100 % en peso de la cloramina presente). El tratamiento se puede realizar en una o más etapas o ubicaciones en un sistema de fabricación de papel. Por ejemplo, el tratamiento se puede realizar en un recipiente como una caja de llegada, tratamiento de pulpeador, agua de carga del pulpeador o arqueta de descarga, o cualquier combinación de los mismos. El tratamiento ocurre cuando la pulpa está presente con el agua de proceso.

50 Los microorganismos que se controlan en la invención, para conservar el almidón, pueden ser bacterias, hongos, levaduras, arqueobacterias, u otros microorganismos que pueden producir enzimas que degradan el almidón, como en el agua de proceso en un proceso de fabricación de papel u otros procesos. Los microorganismos que pueden controlarse con el tratamiento pueden ser predominantemente bacterias, esencialmente total, o totalmente bacterias.

55 El control de la infección se puede proporcionar a través del biocida para reducir o eliminar la presencia de microorganismos en el agua de proceso que son capaces de producir enzimas que degradan el almidón, como amilasa (por ejemplo, α -amilasa) u otras enzimas, para reducir la producción de enzimas que degradan el complejo de almidón y la presencia de las mismas en el agua de proceso. La α -amilasa (alfa amilasa) es una endo-amilasa que puede reducir rápidamente el peso molecular y también liberar almidón de la celulosa. La β -amilasa (beta-amilasa) y la γ -amilasa (gamma-amilasa) son amilasas terminales que liberan di/mono azúcares. Sin limitarse al alcance de la presente invención, aunque la β -amilasa (beta-amilasa) y la γ -amilasa generalmente no tienen un papel principal en relación con la estabilidad del almidón en la fabricación de papel, pueden desempeñar un papel en hacer que los azúcares estén finalmente disponibles para las bacterias, produciendo o no amilasas. Para los fines de la presente invención, todos o algunos o uno de los tipos de amilasa (α -amilasa y/o β -amilasa y/o γ -amilasa) pueden controlarse y/o prevenirse como se describe en el presente documento. Al controlar y/o prevenir la α -amilasa sola o con cualquier otro tipo de amilasa, se pueden conseguir los beneficios de la presente invención. Cuando en el presente documento

se hace referencia a "amilasa", puede incluir uno o más o todos los tipos de amilasa y preferentemente incluye al menos α -amilasa. El oxidante (por ejemplo, hipoclorito sódico y/u otros oxidantes) puede proporcionar un control enzimático para reducir o eliminar la actividad enzimática residual de las enzimas que degradan el almidón (como las producidas por microorganismos) u otras enzimas. Con el tratamiento dual indicado, los sustratos enzimáticos (tales como almidones nativos y/u otros sustratos enzimáticos) pueden protegerse de la degradación por tales enzimas. El control de microorganismos, como el control de infecciones microbianas, proporcionado por el método puede reducir o eliminar los recuentos de bacterias y/u otros microorganismos que producen enzimas que degradan el almidón y/u otros tipos de microorganismos, en el agua de proceso que contiene la pulpa en comparación con el tratamiento del agua de proceso que contiene la pulpa sin el biocida y el oxidante. El control de los microorganismos que pueden producir enzimas que degradan el almidón mediante el método puede ser inferior a niveles detectables u otros valores. El tratamiento dual además puede reducir o eliminar los recuentos de enzimas que degradan el almidón en el agua de proceso tratada en comparación con el tratamiento del agua de proceso que contiene la pulpa sin el biocida y el oxidante. El control de las enzimas que degradan el almidón mediante el método puede ser inferior a niveles detectables u otros valores.

Los métodos de la presente invención comprenden el uso de la cloramina y un oxidante (por ejemplo, hipoclorito sódico (NaOCl)) de manera coordinada en el mismo proceso. Usando estos agentes activos de cloramina y oxidante (por ejemplo, hipoclorito sódico), se proporciona un método para conservar el almidón preexistente (nativo) y complejos de almidón - celulosa en pulpa reciclada o usada de la acción enzimática que degrada el almidón, como degradación de amilasa, en un proceso de fabricación de papel u otro proceso que use dicha pulpa reciclada o materiales usados. El almidón nativo puede estar presente en la pulpa reciclada o usada de encolados, recubrimientos, aerosoles y/o pegamentos. En lugar de suponer que durante la fabricación de pasta de papel reciclado o usado y las etapas posteriores del proceso de producción de papel, los complejos o agregados existentes de celulosa y almidón se rompen por completo, es un hallazgo de la presente invención que en realidad una cantidad sustancial de almidón permanece en estrecha asociación con la celulosa en tales materiales. En un estudio, después de reducir a pulpa en agua (sin infectar y sin amilasa) y varias etapas de lavado con agua, no se puede recuperar más almidón de la fracción de fibra. Sin embargo, en este estudio, cuando se añade amilasa al agua, una cantidad muy significativa de almidón y productos de degradación del almidón todavía se liberan, indicando que alguna fracción del almidón está presente en estrecha asociación con la fibra que no puede eliminarse por simples medios mecánicos (como reducción a pulpa, refinación o lavado), pero que puede liberarse mediante una acción específica de amilasa. Este descubrimiento proporciona una explicación de cómo el almidón protegido de la degradación de la amilasa (enzimática) puede contribuir a la resistencia. Al evitar la presencia de amilasa y la degradación de la amilasa del almidón, no solo está protegido el almidón no complejo o libre que puede estar presente en el proceso (por ejemplo, como se libera de las pulpas de fibra, en reciclado o usado), pero los complejos de celulosa y almidón preexistentes también están protegidos. Los complejos de celulosa-almidón preexistentes pueden contener almidón nativo que no se elimina mecánicamente mediante procesos como la repulpeado, mezcla, refinado y otros procesos de papel, o al menos no tan fácilmente o en la misma medida que el almidón no contenido en complejos de celulosa-almidón. Tales complejos de celulosa-almidón se pueden retener de manera muy eficaz en la nueva lámina para asegurar la incorporación de una fracción (sustancial) del almidón reciclado en la nueva lámina. La estrategia de tratamiento doble indicada alternativa o adicionalmente puede reducir y/o prevenir dicha acción de degradación del almidón en el almidón recién añadido (nativo o catiónico), como el almidón recién añadido que no se elimina a través de pulpeadores o refinadores, que puede estar presente en el proceso como almidón libre y/o en forma de complejo en donde se crean nuevos enlaces *in situ* entre este nuevo almidón y fibra en el proceso. De esta manera, se pueden formar nuevos complejos de fibra de almidón *in situ* durante el proceso. La estrategia de tratamiento doble indicada puede proteger dichos almidones recién añadidos y/o complejos de fibra de almidón recién formados de la acción amilolítica.

La existencia de los complejos de celulosa-almidón en la estabilización de almidón/calcio en aplicaciones industriales, con control apropiado de amilasa por un método de la presente invención, ha sido demostrado en ensayos experimentales.

Con el tratamiento dual indicado de un método de la presente invención, el almidón que regresa con fibra reciclada (por ejemplo, fibra de papel/cartón viejo, residuos de oficina mixtos, papel fino recubierto, usado, y similares) pueden protegerse de la degradación enzimática. Esta protección se puede proporcionar a muchos tipos de almidón en tales papeles, como para almidones nativos derivados de la pulverización de almidón, pegamentos, recubrimientos, encolado y otras fuentes de almidón. Estos almidones típicamente no tienen una forma activa de unirse a la celulosa en la lámina recién formada, y pueden beneficiarse de la protección de los agregados de almidón-celulosa preexistentes al evitar la disociación de dichos agregados por la degradación no deseada de la amilasa. Además, eliminar la actividad de la amilasa mediante un tratamiento dual de un método de la presente invención puede proteger las moléculas de almidón de alto peso molecular que pueden impartir una mejor resistencia que las moléculas de bajo peso molecular. Los almidones catiónicos pueden permanecer unidos a la celulosa en el proceso de repulpeador y hacer una nueva lámina. Estas moléculas pueden beneficiarse de la eliminación de la amilasa en el proceso ya que puede conservar su alto peso molecular contra la degradación a moléculas más pequeñas que imparten menos fuerza. Para el almidón reciclado que está protegido de la degradación por un método de la presente invención, y especialmente para los complejos de celulosa-almidón, la protección se puede proporcionar para al menos uno de a) el almidón reciclado protegido de la degradación de la amilasa que mantiene un peso molecular medio alto, como en el intervalo de aproximadamente 10^6 a aproximadamente 10^8 , tal como se determina mediante cromatografía de

exclusión por tamaño, 2) almidón libre de alto peso molecular y/o 3) agregados de almidón de celulosa de alto peso molecular. El peso del almidón en los complejos de celulosa-almidón protegidos de la degradación de la amilasa por un método de la presente invención puede ser como promedio mayor que en los agregados no protegidos de la degradación por el método.

Estos complejos de celulosa-almidón (agregados) pueden contener carga, y evitar la degradación del almidón puede contribuir a aumentar la retención de carga y el aumento de cenizas en la nueva lámina. Puede haber complejos de almidón-carga y/o almidón-carga-celulosa preexistentes que permanecen intactos después del repulpeado. Mantener el almidón intacto en estos complejos puede beneficiar la resistencia y la retención de la carga. De manera similar los complejos de almidón y celulosa pueden transportarse a una nueva lámina para transferir de ese modo el almidón nativo a la nueva lámina (algo que normalmente no haría muy eficazmente por sí mismo), los complejos de carga pueden mantenerse intactos y transferirse eficazmente del papel reciclado usado como fuente de pulpa a una nueva lámina. Esto puede explicar al menos en parte cómo se pueden obtener aumentos significativos del contenido de cenizas en una nueva lámina con un método de fabricación de papel de la presente invención cuando se evita que el calcio se solubilice.

Con más detalle, el método para conservar el almidón preexistente y los complejos de celulosa - almidón en la pulpa reciclada, usada, o ambas comprende una estrategia de doble tratamiento. El hipoclorito sódico (NaOCl) u otro oxidante se usa para reducir o eliminar específicamente la amilasa de un proceso, como un proceso de fabricación de papel, y la cloramina se usa por separado, del hipoclorito sódico u otro oxidante, en el proceso para reducir o eliminar la infección microbiológica y prevenir la producción de amilasa en el proceso. La cloramina reacciona con el cloro libre de NaOCl o el halógeno libre de otro oxidante liberador de halógeno, resultando en la destrucción de ambos agentes activos. Para evitar la mezcla de estos agentes activos en el agua de proceso, separar posiciones de adición para estos agentes activos en un proceso, adiciones secuenciales de estos agentes activos desde la misma posición en un proceso, o ambos, puede usarse para adiciones de cloramina y NaOCl para evitar que se mezclen en el proceso. NaOCl se puede añadir en concentraciones bajo demanda corriente arriba de la adición de cloramina (o re-adición de cloramina después de una adición y agotamiento de cloramina del mismo), en donde el cloro libre no se moverá hacia adelante desde su posición de adición, u otras estrategias pueden usarse para mantener los compuestos químicos separados en las aguas del proceso. Se puede permitir que cantidades menores de NaOCl y cloramina por debajo del límite de detección de cloro libre o mca en aguas de proceso de 0,05-0,1 ppm como cloro se mezclen o se mezclen inadvertidamente en la solución de proceso (por ejemplo, 5 % en peso o menos). La cantidad de cloramina añadida a la solución del proceso puede ser una cantidad eficaz para reducir o eliminar microorganismos que pueden producir enzimas que degradan el almidón, y la cantidad de NaOCl añadida a la solución del proceso puede ser una cantidad eficaz para proporcionar control de amilasa para eliminar o reducir al menos la actividad residual de la enzima.

Como una opción, un oxidante "sacrificial" (ejemplos son peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o hipoclorito sódico (NaOCl)) puede usarse adicionalmente para eliminar agentes reductores distintos del microbiológico del agua de proceso. Este tratamiento oxidante sacrificial se puede usar en combinación con el tratamiento con cloramina descrito en el presente documento. El oxidante sacrificial, si se usa en combinación con el método indicado que proporciona el tratamiento dual, incluido el control de la infección microbiana y las enzimas que degradan el almidón, se puede usar además del mismo o diferente tipo de oxidante usado para el tratamiento dual indicado. El oxidante sacrificial, si se usa, se puede añadir en la misma línea de producción que la cloramina, pero no necesariamente al mismo tiempo. Como se indica, la cloramina tiende a reaccionar con el cloro libre de NaOCl o el halógeno libre de otro oxidante liberador de halógeno, y preferentemente, estos agentes activos, cuando ambos se usan en un proceso, se usan por separado.

Como se usa en el presente documento, "conservar" o variantes como "conserva", "conservación", o "que conserva", se refieren a una reducción y/o prevención en la descomposición del almidón o un componente del mismo, tal como amilosa o amilopectina, en una composición que contiene una o más enzimas de descomposición de almidón y almidón. La cantidad de reducción se puede medir en términos relativos determinando el nivel de almidón en una composición que contiene una enzima de descomposición de almidón, almidón, y cloramina, en comparación con la misma composición sin la presencia de cloramina, durante un periodo de monitorización similar. Los niveles de almidón se pueden analizar por medios convencionales utilizados para ese fin. Se pueden usar otras herramientas de monitorización, tales como cromatografía de exclusión por tamaño que además de la cantidad también describe la calidad del almidón al proporcionar información sobre la distribución del peso molecular en el almidón y la contribución relativa de diferentes pesos moleculares a la mezcla de almidón. El mecanismo del efecto en la actividad y/o producción de enzimas no está particularmente limitado. El mecanismo puede reducir o prevenir al menos en parte los efectos de las enzimas para catalizar la descomposición del almidón, y no requiere ni excluye el control de los microorganismos *per se* que producen las enzimas.

La pulpa usada en la presente invención puede ser cualquier variedad adecuada de pulpa o combinación de pulpas. La pulpa puede derivarse de madera dura, madera blanda, o una combinación de las mismas. La pulpa puede ser virgen, reciclada, o una combinación de las mismas. La pulpa puede obtenerse de una o más fuentes tal como embalajes usados, reciclados, contenedores corrugados viejos (OCC), residuos mixtos de oficina (MOW), papel fino recubierto, papel mezclado embalado, papel de oficina clasificado, papel de periódico de calidad de destintado, blanco de noticias, cartón, cartón con polímero, cartón encerado, cartón con papel de aluminio, cartón corrugado embalado, cartón corrugado encerado, residuos de cartón de cerveza, kraft con doble revestimiento, kraft blanqueado, kraft

blanqueado ligeramente impreso, kraft blanqueado impreso, kraft coloreado, kraft marrón, residuo de bolsa de multipared de kraft, residuo de polibolsa de multipared de kraft, material vehículo, sobre mixto (nuevo), sobre blanco, sobre blanco con ventana de plástico, sobre coloreado, sobre coloreado con ventana de plástico, sobre kraft, sobre kraft con ventana de plástico, sobre kraft impreso, sobre Kraft impreso con ventana de plástico, libro de contabilidad blanco, libro de contabilidad blanco múltiple, libro de contabilidad blanco impreso con láser, libro de contabilidad coloreado, libro de contabilidad de múltiples colores, libro de contabilidad superior, libro de contabilidad con láminas intercaladas de carbono, papel de libro de contabilidad térmico sin carbón, blanco duro, carpetas mixtas, carpetas de manila, carpetas de colores, material de carpeta de archivo de manila, blanco suave, fibra de madera molida, revistas, revistas con fusión en caliente, libros, material de libros, material de copa encerada, papel cristal, embalaje aséptico, contenedores de fibra sólida, o cualquier combinación de los mismos. El almidón puede estar presente en papeles reciclados, como embalaje usado, reciclado, contenedores corrugados viejos (OCC), residuos mixtos de oficina (MOW), papeles finos recubiertos u otros papeles de impresión, u otros papeles reciclados indicados, y en general todos los materiales celulósicos reciclados que contienen almidón. La pulpa puede contener al menos aproximadamente 1,0 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 10 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 25 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 50 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 60 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 75 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 90 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 95 % en peso de contenido post-consumidor, al menos aproximadamente 99 % en peso de contenido post-consumidor, o 100 % en peso de contenido post-consumidor basado en el peso total de pulpa seca.

La fuente de pulpa y/o pulpa pueden contener cualquier cantidad deseada de almidón. Por ejemplo, la fuente de pulpa y/o pulpa pueden contener almidón en una cantidad de al menos 0,1 kg/tonelada (1 tonelada, es una tonelada métrica = 2200 lbs), al menos aproximadamente 0,5 kg/tonelada, al menos aproximadamente 1 kg/tonelada, al menos aproximadamente 5 kg/tonelada, al menos aproximadamente 10 kg/tonelada, al menos aproximadamente 15 kg/tonelada, al menos aproximadamente 20 kg/tonelada, al menos aproximadamente 40 kg/tonelada, al menos aproximadamente 45 kg/tonelada, al menos aproximadamente 50 kg/tonelada, al menos aproximadamente 75 kg/tonelada, al menos aproximadamente 100 kg/tonelada, al menos aproximadamente 250 kg/tonelada, mayor de aproximadamente 500 kg/tonelada, o un intervalo que incluye una o más de tales cantidades. El almidón puede estar presente en la pulpa en una cantidad deseada basada en el peso total de fibra de pulpa seca. Por tanto, el almidón está presente en la pulpa en una cantidad de al menos 0,001 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 0,01 % en peso, al menos aproximadamente 0,05 % en peso, al menos aproximadamente 0,10 % en peso, al menos aproximadamente 0,50 % en peso, al menos aproximadamente 1,0 % en peso, al menos aproximadamente 5,0 % en peso, al menos aproximadamente 10 % en peso, al menos aproximadamente 15 % en peso, al menos aproximadamente 25 % en peso, al menos aproximadamente 50 % en peso basado en el peso total de fibra de pulpa seca, o un intervalo que incluye una o más de tales cantidades. Por ejemplo, el contenido de almidón puede ser de al menos aproximadamente 10 % en peso, incluyendo desde aproximadamente 2,0 % en peso hasta aproximadamente 3,0 % de almidón catiónico en el extremo húmedo, de aproximadamente 2,0 % en peso a aproximadamente 5,0 % en peso de material de doble cara, y de aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 4,0 % de almidón a partir de pegamento basado en el peso total de fibra de pulpa seca. El almidón que está presente en la pulpa y/o el agua de proceso puede ser el resultado del almidón presente en la pulpa (como el almidón que proviene de fuentes recicladas como el embalaje y/o cartón) y/o puede ser el resultado de almidón añadido a la pulpa y/o agua de proceso.

El almidón se puede medir, antes, después y/o durante el tratamiento de la pulpa usando cualquier método adecuado o deseado. La distribución del peso molecular del almidón (PM) se puede medir, por ejemplo, mediante cromatografía de exclusión por tamaño. Los métodos de la presente invención pueden permitir una cantidad aumentada y un peso molecular promedio de almidón recuperado de fibra reciclada, así como también usado en el contexto de fábricas de celulosas de embalaje de fibra virgen. El aumento de PM de almidón ayuda a conseguir mejores propiedades mecánicas. El PM promedio en Daltons de amilosa, amilopectina y/o almidón total en la pulpa puede ser de al menos $1,0 \times 10^3$ D, al menos $1,0 \times 10^4$ D, al menos $1,0 \times 10^5$ D, al menos $5,0 \times 10^5$ D, al menos $1,0 \times 10^6$ D, al menos $2,5 \times 10^6$ D, al menos $5,0 \times 10^6$ D, al menos $7,5 \times 10^6$ D, o al menos $1,0 \times 10^7$ D.

El almidón puede ser endógeno y/o exógeno a la fuente de pulpa y/o pulpa. La pulpa se puede complementar con almidón adicional en cualquier momento, ubicación o tasa deseados. El almidón se puede obtener de cualquier fuente o combinación de fuentes. Se puede usar cualquier tipo de almidón o combinación de almidones. El almidón puede tener cualquier cantidad deseable y/o cantidades relativas de amilosa y amilopectina. Por ejemplo, el almidón puede contener de aproximadamente 5,0 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de amilosa y de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de amilopectina, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de amilosa y de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 90 % en peso de amilopectina, o de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de amilosa y de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de amilopectina basado en el peso total del almidón. El almidón puede contener almidón catiónico, almidón aniónico, o una combinación de los mismos. El almidón puede estar modificado, sin modificar, o una combinación de los mismos. El almidón modificado puede incluir, por ejemplo, uno o más de hidroxietil almidón, almidón carboximetilado, dextrina, almidón tratado con ácido, almidón tratado con compuesto alcalino, almidón blanqueado, almidón oxidado, almidón tratado con enzimas, fosfato de monoalmidón, fosfato de dialmidón, fosfato de dialmidón fosfatado, fosfato de dialmidón acetilado, acetato de almidón,

adipato de dialmidón acetilado, hidroxipropil almidón, fosfato de hidroxipropil dialmidón, hidroxipropil dialmidón glicerol, octenil succinato sódico de almidón, un almidón oxidado acetilado, o cualquier combinación de los mismos.

Con la presente invención, el agua de proceso que contiene la pulpa tiene recuentos muy bajos de bacterias amilolíticas y/u otras bacterias. Las bacterias amilolíticas pueden estar presentes en menos de aproximadamente 0,1 unidades formadoras de colonias (ufc) por gramo de pulpa de peso seco (d.w.), menos de aproximadamente 10 ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente 1.000 ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente $1,0 \times 10^5$ ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente $1,0 \times 10^6$ ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente $1,0 \times 10^8$ ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente $1,0 \times 10^{10}$ ufc/g de pulpa d.w., menos de aproximadamente $1,0 \times 10^{12}$ cfu/g de pulpa d.w., y en cualquier caso menos de $1,0 \times 10^{15}$ ufc/g de pulpa d.w. Esencialmente, con la presente invención, las bacterias amilolíticas se controlan de tal manera que las bacterias no causan una descomposición significativa del almidón en la pulpa. Por ejemplo, con la presente invención, la cantidad de almidón presente originalmente (cuando se añade al agua de proceso) no se reduce en más del 50 % en peso una vez en el papel hecho con la pulpa. Dicho de otra forma, al menos 50 % en peso de la cantidad inicial de almidón en la pulpa de partida puede llegar al papel resultante de la pulpa y esto puede ser al menos 60 % en peso, al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, al menos 90 % en peso, al menos 95 % en peso, tal como de 60 % en peso a 99 % en peso.

Los métodos de la presente invención pueden implicar el control o la prevención de la producción y/o actividad de amilasa (tal como la producción y/o actividad de α -amilasa). El control o la prevención de la amilasa se puede llevar a cabo usando cualquier técnica o combinación de técnicas adecuadas. Por ejemplo, la producción de amilasa se puede controlar y/o prevenir matando microbios u otros microorganismos, que producen amilasa o inhiben la producción de amilasa por parte de microbios. Las amilasas externas, como α -amilasas, en papel reciclado, usado u otros materiales introducidos en un proceso de fabricación de papel u otro proceso, se pueden inactivar con el uso del doble tratamiento indicado que incluye el uso de oxidante, como NaOCl. La amilasa (como α -amilasa) que se produce o está presente de otro modo puede inhibirse y/o degradarse. Con control o prevención, se consigue la retención de almidón en la pulpa y opcionalmente en el papel resultante, por ejemplo, en las cantidades descritas en el párrafo anterior. La estrategia de tratamiento doble indicada con cloramina y oxidante (por ejemplo, NaOCl) puede proporcionar una lámina de papel con mayor resistencia en comparación con una lámina de papel hecha con un proceso similar que no incluye el tratamiento con oxidante (por ejemplo, NaOCl). En una alternativa, cuando la adición de oxidante (por ejemplo, NaOCl) se incluye en el proceso, es posible que se necesite menos ayuda de refuerzo adicional para proporcionar un nivel similar de resistencia del producto en comparación con las láminas de papel hechas con un proceso similar que excluye el tratamiento oxidante (por ejemplo, NaOCl).

En los métodos de la presente invención se puede usar cualquier cloramina o combinación de cloramina adecuada. La cloramina contiene monoclорamina y puede contener otra cloramina, o cualquier combinación de las mismas. La cloramina se puede obtener de cualquier fuente adecuada. Por ejemplo, el producto BUSPERSE 2454, el producto BUSAN 1215, y el producto BUCKMAN 1250, disponibles en Buckman Laboratories International, Inc., Memphis, Tennessee, pueden usarse como precursores (relación molar 1:1 para NaOCl en lejía) para formar cloramina. La cloramina se puede preparar de acuerdo con cualquier método adecuado. Por ejemplo, la cloramina se puede producir mediante una o más técnicas descritas en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 4.038.372, 4.789.539, 6.222.071, 7.045.659 y 7.070.751. La cloramina se puede formar como una solución madre que se puede introducir en el agua de proceso. La cloramina puede formarse *in situ* en el agua de proceso. La cloramina se puede formar haciendo reaccionar al menos una sal de amonio con al menos un oxidante que contiene cloro. La cloramina se puede formar haciendo reaccionar al menos una sal de amonio con hipoclorito sódico o hipoclorito cálcico o ambos. Por ejemplo, la sal de amonio puede ser bromuro de amonio, sulfato de amonio, hidróxido de amonio, cloruro de amonio, o una combinación de los mismos. La monoclорamina se puede producir haciendo reaccionar una relación molar de 1 a 1 de la sal de amonio y cloro.

Se puede usar cualquier oxidante o combinación de oxidantes adecuados en los métodos de tratamiento doble indicados de la presente invención como el oxidante usado para reducir o eliminar las enzimas que degradan el almidón, como amilasa. Los oxidantes pueden usarse en el método de tratamiento dual que son incompatibles o compatibles con la monoclорamina. Como se indica, NaOCl es incompatible con monoclорamina, en donde NaOCl libera cloro libre que reacciona con la monoclорamina y por lo tanto lo elimina. Otros oxidantes que son incompatibles con la cloramina que se pueden usar son los compuestos de hipohalito (por ejemplo, OBr⁻), oxidantes de halógeno añadidos a través de estabilizadores de halógeno tales como hidantoínas halogenadas (por ejemplo, bromocloro-5,5-dimetilhidantoína o BCDMH), DMH con lejía, urea con lejía, y similares. Por ejemplo, aunque en el presente documento se ilustra NaOCl, se pueden usar otros hipohalitos de metales alcalinos o hipohalitos de metales alcalinotérreos, incluyendo cualquier combinación de los mismos. Se pueden añadir sales de hipohalito para procesar el agua en forma de partículas líquidas o sólidas, dependiendo del material específico. Se pueden usar oxidantes que son eficaces para reducir o eliminar enzimas que degradan el almidón que son compatibles con monoclорamina. Los oxidantes compatibles no liberan halógeno libre que reacciona con la monoclорamina. Los oxidantes que pueden ser compatibles con la monoclорamina pueden ser dióxido de cloro (ClO₂), peróxidos como peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ácido peracético (PAA), ácido perfluórico (PFA), u otros, y en cualquier combinación de los mismos.

La FIG. 1 muestra un método, indicado como proceso 100 que comprende las etapas 101-106, para el tratamiento del agua de proceso que contiene pulpa con cloramina. El tratamiento se puede realizar en una o más etapas o

ubicaciones en un sistema de fabricación de papel. Por ejemplo, el tratamiento se puede realizar en un recipiente como una caja de llegada. El tratamiento puede producirse en una caja de llegada, corriente arriba de una caja de llegada, corriente abajo de una caja de llegada, o cualquier combinación de las mismas. Múltiples puntos de adición por ubicación pueden ser intercambiables. En un sistema con un solo circuito de agua compartido entre el pulpeador y la máquina, los ejemplos de puntos de adición pueden incluir uno o más de los siguientes: pulpeador(es), agua de llenado de pulpeador, una arqueta de residuos, una arqueta de mezcla o máquina, una caja de llegada y/o agua blanca. En un sistema con dos circuitos de agua que definen una parte de preparación de material y una parte de máquina, los ejemplos de puntos de adición pueden incluir uno o más de los siguientes: preparación de material, pulpeador(es), agua de llenado de pulpeador, una arqueta de residuos, arquetas(s), agua de proceso de bucle de material, una máquina de papel, una arqueta de mezcla o máquina, una caja de llegada, material usado y agua blanca. El material usado almacenado puede recibir un tratamiento adecuado. Si se emplean varias líneas (corta/larga), el tratamiento puede mantenerse en al menos una línea, en más de una línea, o en todas las líneas.

La cantidad de cloramina y/o precursores usados para tratar la pulpa puede ser constante o variable. El tratamiento puede conseguir un valor o intervalo de cloramina residual objetivo. El agua de proceso tiene una cantidad residual de cloramina de 0,3 ppm a 15 ppm, por ejemplo de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 12 ppm, de aproximadamente 1,0 ppm a aproximadamente 10 ppm, de aproximadamente 2,0 ppm a aproximadamente 8,0 ppm, de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 7,5 ppm, de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 7,0 ppm en el agua de proceso que contiene la pulpa. Como se ha indicado, esta cantidad puede considerarse un equivalente de cloro. Esto también sería aplicable para aguas blancas, y/o varios filtrados - superclaros, transparentes y estudios. Esta cantidad residual de cloramina puede ser una cantidad promedio de cloramina basada en un periodo de 24 horas. El nivel de cloramina a pulpa puede ser de al menos aproximadamente 0,10 lb de cloramina por tonelada de pulpa seca (1 tonelada = 2000 lbs, y por tanto, 1 lb por tonelada es 500 ppm en peso), al menos aproximadamente 0,30 lb de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 0,75 lb de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,0 lb de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,25 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,6 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 2,0 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 2,5 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 3,0 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca, o al menos aproximadamente 5,0 lbs de cloramina por tonelada de pulpa seca. El nivel de cloramina en pulpa puede ser de al menos aproximadamente 50 g de cloramina por tonelada (1 tonelada = 2200 lbs o 1000 kg) de pulpa seca, al menos aproximadamente 150 g de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 350 g de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 500 g de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 700 g de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 800 g de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,0 kg de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,25 kg de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 1,5 kg de cloramina por tonelada de pulpa seca, al menos aproximadamente 3,0 kg de cloramina por tonelada de pulpa seca, o al menos aproximadamente 5,0 kg de cloramina por tonelada de pulpa seca.

El tratamiento de la pulpa con cloramina es continuo. La velocidad de adición de cloramina puede ser constante o variable. La cloramina se puede añadir de cualquier manera al agua de proceso, por ejemplo, mediante vertido, mediante boquilla, mediante pulverización, mediante nebulización, mediante cortina, mediante captura, mediante fuente, mediante percolación, mediante mezcla, mediante inyección, o mediante cualquier combinación de los mismos. El agua de proceso se trata durante al menos 1 mes, por ejemplo al menos 2 meses, al menos 3 meses, hasta 6 meses, hasta 12 meses o más. La cantidad de cloramina añadida puede variar basándose en uno cualquiera o combinación de diferentes factores, por ejemplo, la concentración de almidón, concentración de amilasa, concentración microbiana, la conductividad, potencial redox, turbidez, cantidad de pulpa, concentración catiónica, concentración aniónica, concentración de iones calcio, concentración de ácido graso volátil (VFA), o pH, pero está particularmente determinada por los niveles de calcio medidos en el agua de proceso.

El agua de proceso puede tener un pH constante o variable durante el tratamiento de la pulpa con cloramina. El pH puede ser al menos aproximadamente 5,0, al menos aproximadamente 6,0, al menos aproximadamente 6,5, al menos aproximadamente 7,0, al menos aproximadamente 8,0, al menos aproximadamente 10,0, o al menos aproximadamente 12,0. El agua de proceso puede tener una temperatura constante o variable durante el tratamiento de la pulpa con cloramina. Por ejemplo, la temperatura puede ser de al menos aproximadamente 5 °C, al menos aproximadamente 10 °C, al menos aproximadamente 20 °C, al menos aproximadamente 25 °C, al menos aproximadamente 30 °C, al menos aproximadamente 40 °C, al menos aproximadamente 50 °C, al menos aproximadamente 60 °C, o al menos aproximadamente 75 °C.

En la presente invención, se consigue la minimización de la formación de iones calcio en el agua de proceso. Esto evita el ensuciamiento de uno o más componentes del proceso de fabricación de papel y/o tanques/reactores. Más importante aún, al minimizar la formación de iones calcio, esto significa que el calcio (por ejemplo, carbonato cálcico) permanece con la pulpa y opcionalmente está presente en el producto de papel resultante, y esto significa que la concentración de iones calcio en el agua de proceso (después de la eliminación de la pulpa) es baja, lo que resulta en un control (o prevención de) precipitación de calcio y/o incrustación en la parte del proceso de tratamiento de aguas residuales (como los digestores y/o los sistemas de BOD). La "precipitación" puede referirse a la sedimentación o la caída o insolubilidad de sólidos, y la "incrustación" puede referirse a un proceso específico que forma depósitos. Por

ejemplo, los niveles de iones Ca^{2+} en el agua de proceso pueden ser inferiores a aproximadamente 5000 ppm, menos de aproximadamente 2500 ppm, menos de aproximadamente 1200 ppm, menos de aproximadamente 1000 ppm, menos de aproximadamente 800 ppm, menos de aproximadamente 500 ppm, menos de aproximadamente 250 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm, como de 10 ppm a 5000 ppm, de 50 ppm a 3.000 ppm, de 100 ppm a 2.000 ppm. Este es especialmente el caso una vez que la pulpa se elimina sustancial o totalmente del agua de proceso y esta concentración de calcio sería justo antes de entrar en la parte de tratamiento de aguas residuales, como justo antes de entrar en el digestor u otros equipos de tratamiento de BOD.

Los métodos de la presente invención pueden incluir además formar láminas/tableros de embalaje. Tales láminas/tableros de embalaje pueden tener cualquier contenido de almidón deseable. Por ejemplo, las láminas/tableros de embalaje pueden tener un contenido de almidón de al menos aproximadamente 1,0 kg/tonelada (1 tonelada = 2000 lb o 907 kg), al menos aproximadamente 2,5 kg/tonelada, al menos aproximadamente 5,0 kg/ton, o al menos aproximadamente 10,0 kg/ton de láminas/tableros de embalaje. La resistencia de las láminas/cartones de embalaje y otros productos de papel fabricados usando los métodos de la presente invención se puede medir usando cualquier técnica adecuada, por ejemplo, el ensayo de compresión de alcance (SCT), el ensayo de explosión, y/o el ensayo de aplastamiento de anillo/Concora. La presente invención también proporciona sistemas que emplean los métodos descritos en el presente documento, así como embalajes y otros productos de papel producidos por los métodos descritos en el presente documento. Los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse en sistemas aeróbicos, sistemas anaeróbicos, o cualquier combinación de los mismos.

Tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención puede referirse a un método para usar cloramina e hipoclorito sódico de manera coordinada en el mismo proceso. La cloramina (por ejemplo, monoclорamina) puede proporcionar un excelente rendimiento por el coste en sistemas de alta demanda como biocida, permitiendo el nivel riguroso de control de infecciones que se requiere para mantener los niveles de amilasa muy bajos. En ensayos directos, la cloramina como agente oxidante prácticamente no muestra actividad para inactivar amilasas específicamente, aunque puede ser activa con respecto a otras enzimas. NaOCl es un biocida ineficaz en sistemas de alta demanda, incluso a una tasa de tratamiento muy alta. En ensayos directos, NaOCl es muy eficaz en la inactivación de amilasas (y enzimas en general).

Para proporcionar estos efectos coordinados, las cloraminas se pueden añadir en las dosificaciones indicadas en el presente documento, y el oxidante (como NaOCl) usado para controlar las enzimas que degradan el almidón se puede añadir en dosificaciones de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 45 % en peso, o de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, de la demanda real de cloro en la solución tratada. La "demanda de cloro" puede ser la cantidad total de cloro que se usaría en las reacciones con todos los compuestos reactivos con cloro en la solución de proceso y sin dejar cloro residual en la misma. Las dosificaciones indicadas en el presente documento para la cloramina y el oxidante (por ejemplo, NaOCl) pueden ser la cantidad del respectivo agente activo añadido a la solución del proceso que no reacciona con el otro doble tratamiento activo indicado en la solución del proceso y, por lo tanto, está disponible para tratar la solución del proceso. El hipoclorito sódico oxidante (NaOCl) se puede añadir en forma acuosa. NaOCl puede usarse en los métodos del presente documento en formas acuosas diluidas, tales como formas acuosas que pueden contener hasta aproximadamente 15 % en peso de cloro (por ejemplo, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso de NaOCl), u otras concentraciones.

Como se muestra por los resultados experimentales en un ejemplo en el presente documento, se ha demostrado en ensayos de laboratorio que la adición de NaOCl del 10 % al 50 % de la demanda real de cloro en soluciones de alta demanda que contienen amilasas fue suficiente para reducir o eliminar la actividad de la amilasa. Como se indica, se puede proporcionar una estrategia de tratamiento doble en la que NaOCl se usa para eliminar la amilasa del proceso, y la cloramina se usa para eliminar la infección y prevenir la producción de amilasa en el proceso. La combinación de ambos tratamientos en un proceso da como resultado un tratamiento mucho más eficaz en el que se obtiene una sinergia entre ambos tratamientos. La cloramina reduce y mantiene bajas las infecciones y las amilasas, y el NaOCl elimina las amilasas que aún existen, como α -amilasas, evita la degradación del almidón y reduce la disponibilidad de nutrientes para la infección. Las amilasas pueden venir con papeles viejos de baja calidad (húmedos, infectados, con mohos). La cloramina generalmente no tiene ningún impacto en las amilasas entrantes. NaOCl también inactiva las amilasas externas que entran en el proceso. Otras fuentes de amilasas externas podrían ser aguas de proceso importadas de máquinas de papel no tratadas, efluentes tratados (parcialmente) reutilizados que reemplazan el agua dulce. Otra fuente de amilasas pueden ser las arquetas de fibra reciclada, arquetas de fibra destinada o arquetas usadas que tienen (ocasionalmente) un tiempo de permanencia muy largo que hace que cualquier control de infección, también con monoclорamina, problemáticos; el NaOCl se puede usar para eliminar la amilasa del material usado en dichas arquetas y así prevenir una mayor contaminación de las aguas de proceso con amilasas.

La FIG. 2 muestra un método, indicado como proceso 200 que comprende las etapas 201-210, para el doble tratamiento indicado del agua de proceso que contiene pulpa con almidón nativo con cloramina e hipoclorito sódico. Como se indica, en un método de tratamiento de agua de proceso con cloramina y un oxidante incompatible como NaOCl u otro oxidante libre de halógeno, cloramina y cloro libre de NaOCl , y/u otro oxidante incompatible, preferentemente no están presentes juntos en el agua de proceso porque la cloramina reacciona con el cloro libre

dando como resultado la destrucción de los dos agentes activos. Por lo tanto, ambos agentes activos se mantienen preferentemente separados (o sustancialmente separados) uno del otro en el proceso de procesamiento del agua. Esta separación de cloramina y NaOCl (u otro oxidante incompatible), cuando se usa como oxidante, en el proceso, el agua se puede conseguir de diferentes maneras. Se pueden añadir NaOCl (u otro oxidante incompatible) y cloramina en diferentes posiciones en el proceso y, dado que ambos agentes activos se consumen a medida que avanzan en el proceso, esto evitará que se mezclen. El NaOCl (u otro oxidante incompatible) y la cloramina se pueden añadir secuencialmente desde la misma posición con un retraso de tiempo entre sus respectivas adiciones. Si se añade cloramina al agua de proceso antes de la adición de NaOCl (u otro oxidante incompatible), el retraso de la adición de NaOCl (u otro oxidante incompatible) puede controlarse para permitir que el nivel de cloramina añadida previamente sea inferior a aproximadamente 5 ppm, o inferior a 1 ppm, o inferior a los límites detectables. Al controlar adecuadamente la adición de cloramina corriente arriba de las posiciones donde se añade NaOCl (u otro oxidante incompatible), se puede prevenir la presencia de cloramina en estas posiciones. En sistemas de fibra reciclada, típicamente los residuos de cloramina son muy bajos. Después de suspender el tratamiento con cloramina, si está presente un residuo de cloramina, desaparece rápidamente. Después de un retraso apropiado (ajustable) después de detener la adición de cloramina, se puede dosificar NaOCl (u otro oxidante incompatible). Como se indica, se puede añadir NaOCl (u otro oxidante incompatible) en concentraciones bajo demanda, en donde el cloro libre no avanza desde su posición de adición antes de que se añada (o se vuelva a agregar) cloramina. Los lugares para añadir el NaOCl (u otro oxidante incompatible) en un proceso de fabricación de papel pueden ser la arqueta y las arquetas de alta densidad u otros lugares. Después de suspender la dosificación de NaOCl (u otro oxidante incompatible), porque se puede aplicar un tratamiento por debajo de la demanda y no hay residuos presentes, la dosificación de cloramina puede reanudarse, como reanudar de inmediato. La adición reanudada de cloramina después de la adición de NaOCl (u otro oxidante incompatible) puede ser opcional, tal como dependiendo de las necesidades del sistema de proceso que se está tratando. La separación espacial y temporal de cloramina y NaOCl se ha usado con éxito en ensayos realizados en sistemas industriales, por lo que no se detectó ningún impacto negativo mutuo de los agentes activos. Los resultados industriales experimentales han demostrado que se puede obtener una mejor eficacia del tratamiento general con tasas de adición de cloramina más bajas, un coste total de tratamiento más bajo, se pueden obtener mejores características de resistencia de la nueva lámina, o combinaciones de estas. Los resultados industriales experimentales muestran que el método proporciona no solo el tratamiento eficaz de biocida/cloramina, sino que añade un enfoque específico de doble tratamiento con NaOCl que se dirige específicamente a la amilasa en el proceso.

Con la presente invención, los niveles iniciales de almidón encontrados en la pulpa con agua de proceso (al comienzo del proceso de fabricación de papel) en comparación con los niveles de almidón en la pulpa y el agua de proceso (justo antes de la separación de la pulpa del agua de proceso, por ejemplo, justo antes de colocar la pulpa en el tamiz) está dentro del 50 % en peso, dentro del 40 % en peso, dentro del 30 % en peso, dentro del 20 % en peso, dentro del 10 % en peso, dentro del 5 % en peso, o dentro del 1 % en peso. En otras palabras, con la presente invención, los niveles de almidón se conservan durante el proceso y las bacterias no los degradan ni los descomponen.

Con la presente invención, la diferencia entre los niveles de ppm de los niveles iniciales de calcio (por ejemplo, calcio disuelto, Ca^{2+}) que se encuentra en la pulpa con agua de proceso (al comienzo del proceso de fabricación de papel) en comparación con los niveles de calcio del agua de proceso después de que se retira la pulpa, como máximo es un aumento de 500 ppm (+500 ppm o menos), tal como, como máximo, un aumento de 250 ppm (+250 ppm o menos), como máximo un aumento de 100 ppm (+100 ppm o menos), como máximo un aumento de 50 ppm (+50 ppm o menos), y más preferentemente, una disminución en los niveles de calcio, como una disminución de al menos 50 ppm (- 50 ppm o más), una disminución de al menos 100 ppm (- 100 ppm o más), una disminución de al menos 250 ppm (- 250 ppm o más), una disminución de al menos 500 ppm (- 500 ppm o más), una disminución de al menos 1000 ppm (-1000 ppm o más), una disminución de al menos 2000 ppm (- 2000 ppm o más), una disminución de al menos 3000 ppm (- 3000 ppm o más), con respecto a los niveles de calcio inicial de partida frente a los finales en el agua de proceso como se describió anteriormente.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la naturaleza de la invención. Debería entenderse, sin embargo, que la presente invención no se va a limitar a las condiciones detalles específicos presentados en estos ejemplos. A menos que se indique otra cosa, en los Ejemplos, la referencia a "tonelada" es una tonelada métrica y se basa en "por tonelada" de pulpa seca.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se realizaron ensayos experimentales para evaluar los efectos de añadir NaOCl a soluciones de alta demanda que contienen amilasas, incluyendo α -amilasas.

En los experimentos descritos a continuación, La actividad de la amilasa se midió usando un sustrato sintético de α -amilasa, "RED-STARCH" obtenido en MEGAZYME® (Irlanda), y se desarrolló un procedimiento de ensayo que permite el uso de este sustrato en aguas complejas del proceso de la fábrica de celulosa, incluidas muestras que contienen celulosa.

El procedimiento de ensayo indicado desarrollado para analizar muestras de fábrica de celulosa para determinar la actividad de la α -amilasa incluye la preparación del sustrato mediante la adición de 1 g de sustrato de RED-STARCH en polvo a 50 ml de solución de KCl 0,5 M (7,45 g/100 ml) y calentamiento hasta 60 °C mientras se agita vigorosamente hasta que se disuelva. El sustrato preparado se puede usar fresco o almacenado bajo refrigeración hasta que se use.

Se preparó una solución tamponada de ensayo concentrada como una solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 300 mM (39,2 g/l), que para su uso, se diluye 200 veces en el ensayo. Los ensayos se pueden realizar en cualquier muestra líquida recuperada en una fábrica de celulosa. Las muestras con alta turbidez pueden interferir con la etapa final de medición. Por consiguiente, las muestras que contienen fibra se pueden filtrar a través de un filtro de papel, y el líquido de las muestras de alta consistencia se puede recuperar exprimiendo el líquido de la muestra. Para realizar el ensayo en una muestra, 30 μl de tampón de ensayo, 3 ml de solución de sustrato RED-STARCH y una solución de muestra de ensayo de 3 ml se pueden añadir a un vial de ensayo de 35 ml, y mezclar e incubar el vial y el contenido a temperatura constante (35-40 °C) durante 30 minutos. La reacción finaliza añadiendo 10 ml de etanol (desnaturalizado) o metanol y agitando vigorosamente, y luego dejando reposar el vial y su contenido durante 2 minutos antes de filtrar el contenido a través de un filtro de papel. El material de alto peso molecular se puede eliminar por filtración. Usando una jeringa de 10 ml, el líquido filtrado se pasa a través de un cartucho de filtro desechable de 0,22 o 0,45 μm . El líquido que pasa a través del cartucho se introduce en una cubeta de espectrofotómetro, y la absorbancia (DO) de la solución de reacción, y un blanco de reacción separado, se miden usando un espectrofotómetro. El blanco de reacción se prepara añadiendo 10 ml de etanol o metanol a un vial de ensayo primero, luego añadiendo 30 μl de tampón de ensayo, 3 ml de solución de sustrato de almidón rojo y una solución de ensayo de 3 ml, y preparando las muestras para la medición como se indicó anteriormente. El espectrofotómetro puede ser un colorímetro Hach DR/890 (Hach Company, Loveland Colorado) u otro dispositivo de espectrofotómetro. La absorbancia se puede medir como densidad óptica (DO). En la incubación del sustrato RED-STARCH con α -amilasa, el sustrato se puede despolimerizar para producir fragmentos teñidos de bajo peso molecular que permanecen en solución al añadir alcohol a la mezcla de reacción. El valor medido de DO es directamente proporcional a la actividad de la α -amilasa en la muestra de ensayo. La mayoría de los espectrofotómetros tienen una escala que lee en unidades DO (absorbancia), que es una escala logarítmica. En el dispositivo DR/890 se puede introducir un programa editado por el usuario, incluyendo la elección de una longitud de onda de 510 nm a la que se mide la absorbancia, usando agua como blanco (DO = 0) y preparando una muestra de actividad máxima de α -amilasa añadiendo una pequeña cantidad de BUZYME® 2508 (Buckman Laboratories, Bélgica) al agua y usándola en el ensayo (la DO máxima que se puede medir es de aproximadamente 25). El intervalo que se obtiene con este programa es muy amplio y puede ser suficiente para todas las muestras de fábrica de celulosa. Usando este procedimiento de ensayo, las muestras de ensayo de papel tienen típicamente valores de absorbancia en el intervalo de 1-7. Si una muestra da una lectura máxima, se puede diluir en agua para determinar un valor más preciso. Los resultados se pueden representar como el número real o como un porcentaje de la lectura máxima del procedimiento que es 25. Los resultados en la Tabla 1 a continuación muestran los resultados para la actividad de la α -amilasa como un porcentaje de la lectura máxima.

En los ensayos realizados, se usó agua de proceso que se tomó de un tanque de agua de llenado de pulpeador de máquina de papel recubierto que no se estaba tratando con un programa de oxidación. Primero, el cloro y la monoclaramina reales (NH_2Cl) se determinaron las demandas de este agua de proceso (Tabla 1). Para esta agua de proceso, se añadió una α -amilasa comercial (BUZYME® 2508, en una proporción de mezcla 1/1000. De esta mezcla, se prepararon muestras de 30 ml a las que se añadieron cantidades por debajo de la demanda de NaOCl y monoclaramina como se muestra en la Tabla 1 a continuación. Estas muestras se dejaron incubar durante 15 minutos a 40 °C antes de que el sustrato de α -amilasa RED-STARCH y el tampón de reacción se añadieran. Después de un tiempo de contacto de 30 minutos a 40 °C, la reacción se detuvo mediante la adición de alcohol (etanol desnaturalizado o metanol) y la actividad relativa de α -amilasa restante en cada muestra determinada como se describe en el método anterior (Tabla 1).

Tabla 1

Demanda de oxidante (ppm de equivalentes de cloro añadidas)	NaOCl		NH ₂ Cl	
	58		13	
	NaOCl (como % de demanda)	actividad de α -amilasa	NH ₂ Cl (como % de demanda)	actividad de α -amilasa
	0,0 %	100,0 %	0,0 %	100,0 %
	10,0 %	99,2 %	10,0 %	100,0 %
	25,0 %	87,4 %	25,0 %	98,5 %
	50,0 %	43,8 %	50,0 %	99,3 %
	100,0 %	2,1 %	100,0 %	99,1 %

Los resultados experimentales muestran que añadir NaOCl entre 10 % y 50 % de la demanda real de cloro a una solución de alta demanda que contenga α -amilasa fue eficaz para reducir la actividad de α -amilasa. La adición de monoclaramina a las mismas muestras no tuvo efecto significativo en la actividad de α -amilasa.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra ensayos experimentales usados para investigar la presencia de almidón estrechamente unido a las fibras de celulosa en la pulpa. Se usó un ensayo experimental para la cuantificación de almidón en solución basada en la medición de la demanda química de oxígeno (COD). La cuantificación del almidón se realiza típicamente con yodo. El problema con este método es que solo funciona en almidón de alto peso molecular, intacto en la configuración correcta. Las moléculas de almidón en diversos grados de degradación a almidón de menor peso molecular, oligómeros de azúcar o azúcares individuales no se detectan ni miden con yodo. Para superar este problema y tener un método más robusto para cuantificar los productos de almidón y degradación, se pueden usar mediciones de demanda química de oxígeno (COD). Especialmente cuando se sabe que el almidón es la única o principal molécula que contribuye a COD en las soluciones, este método puede proporcionar números muy precisos y reproducibles que no se ven afectados por el grado de degradación del almidón.

En muestras de pulpa, por ejemplo, era importante poder determinar si el almidón estaba presente en muestras de pulpa estrechamente unidas a las fibras de celulosa. Para determinar esto, se prepararon muestras de fibra en el laboratorio o se analizaron muestras de fibra industrial en el sitio. La pulpa se recuperó para las diferentes suspensiones por filtración sobre un tamiz, usando tamices de 400 micrómetros y filtros de papel disponibles, y se resuspendió en agua corriente. La pulpa se filtró por segunda vez y se volvió a suspender nuevamente en agua corriente. Las muestras de pulpa preparadas de esta manera se sometieron a actividad de α -amilasa y después de un tiempo de incubación adecuado se filtraron nuevamente. Asimismo, los controles, que no se trataron con enzimas, se filtraron nuevamente. Finalmente, la COD en estos dos (2) filtrados finales (terciarios) y en el filtrado primario se determinó como una medida para el almidón unido a las fibras de celulosa.

Para muestras de laboratorio preparadas a partir de cajas de cartón (1 % de consistencia de fibra), se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

- pulpa sin lavar que produce el filtrado primario tras la filtración, sin α -amilasa: COD del filtrado primario > 500 ppm. Esta COD es el material orgánico liberado en solución después de pulpeado de cajas de cartón. Gran parte de esta COD consiste en almidón y sus diversos productos de degradación, así como en otro material orgánico que no está fuertemente unido a las fibras de celulosa;
- filtrado terciario de fibra resuspendida en agua que no contenga α -amilasas, antes de la última filtración la fibra se dejó en suspensión durante 1 hora a 40 °C antes de la filtración: COD del filtrado terciario < 70 ppm. Después de 2 ciclos de lavado, casi no se libera mecánicamente la COD del material de fibra de celulosa que se retiene en los filtros;
- filtrado terciario de fibra resuspendida en agua, durante el último ciclo se añadió α -amilasa a la suspensión y se dio un tiempo de contacto de 1 hora a 40 °C antes de la filtración: COD del filtrado terciario > 500 ppm, la adición de α -amilasa a la última suspensión de fibra libera una cantidad significativa de material orgánico de la fibra de celulosa que no se elimina por medios mecánicos simples. Basándose en la especificidad de la amilasa para el almidón como sustrato, es lógico suponer que la COD que se liberó de la fibra era almidón.

En el ensayo final, la medición real de COD se corrigió para la COD que se añadió con la adición de enzima para dar la COD real liberada de la suspensión de fibra.

La cantidad real de COD liberada después de la actividad de amilasa en el filtrado terciario fue similar a la cantidad de COD liberada de la suspensión de fibra primaria. Basándose en esta observación, es posible afirmar que hasta 50 % o más del almidón total en la pulpa de cartón reciclada puede estar presente en complejos con fibras de celulosa que no se alteran a través de acciones mecánicas simples como repulpeado.

De estos resultados de ensayos experimentales, es evidente que del total de COD/almidón presente en la caja de cartón, un porcentaje significativo está estrechamente vinculado como almidón a la fibra. Protegerlo de la degradación de la amilasa lo mantiene estrechamente asociado con las fibras, como con el método de doble tratamiento indicado con NaOCl y cloramina, y permite su transferencia eficaz a una nueva lámina fabricada con pulpa reciclada de la caja de cartón. En el material probado y las condiciones experimentales usadas, esto correspondería a casi el 50 % del almidón en la caja para moverse con la fibra.

Ejemplo 3

Se realizó un ensayo industrial en una fábrica de celulosa comercial para investigar la eficacia de un método de doble tratamiento con cloramina y NaOCl en pulpa en la producción de diferentes calidades de papel. Durante el ensayo, el uso de almidón prensado para una lámina producida a partir de pulpa que había sido sometida al doble tratamiento indicado antes de que se ajustara la formación de la lámina de modo que la resistencia se mantenga aproximadamente igual a la obtenida para la lámina hecha de pulpa que no recibe el doble tratamiento. Para hacer esto, el tamaño del uso de almidón prensado durante el ensayo se comparó con un producto similar producido fuera del periodo de ensayo. Asimismo, otras variables como la evolución de la carga (CaCO_3) fueron monitorizadas durante el ensayo. Normalmente, también se esperaría que cualquier aumento en la carga produzca una disminución de las características de resistencia. Durante el ensayo, se observó a partir de los resultados que el uso de almidón en la

prensa de encolado puede reducirse notablemente en la producción de diferentes grados de papel mientras se mantiene aproximadamente la misma resistencia del papel que las hojas producidas sin el doble tratamiento. Además, se observó un aumento significativo en la retención de relleno para las láminas producidas a partir de pulpa que habían recibido el doble tratamiento, mientras que al mismo tiempo la resistencia se mantuvo o aumentó ligeramente, e incluso el uso de almidón se redujo en la prensa de encolado.

La presente invención puede incluir cualquier combinación de las diversas características o realizaciones anteriores y/o posteriores como se establece en oraciones y/o párrafos. Cualquier combinación de características descritas en el presente documento se considera parte de la presente invención y no se pretende ninguna limitación con respecto a las características combinables.

Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo preferente, o un listado de valores preferentes superiores y valores precedentes inferiores, se debe entender que esto desvela específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior o valor preferente y cualquier límite inferior o valor preferente, independientemente de si los intervalos se desvelan por separado. Cuando se menciona un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se indique de otra manera, el intervalo pretende incluir los puntos finales del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva y práctica de la invención según se desvela en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para conservar el almidón presente en la pulpa que comprende:

- 5 en un proceso de fabricación de papel que tiene una caja de llegada o una forma redonda y agua de proceso que contiene pulpa, tratar dicha agua de proceso que contiene dicha pulpa con cloramina que comprende monoclорamina de modo que dicha agua de proceso tenga una cantidad residual de cloramina de 0,3 ppm a 15 ppm en la caja de llegada o forma redonda, y tratar adicionalmente dicha agua de proceso que contiene dicha pulpa con al menos un oxidante, en donde el almidón está presente en dicha pulpa en una cantidad de al menos 10 0,001 % en peso basado en el peso de fibra de pulpa seca, y en donde dicha cloramina se añade basándose en los niveles medidos de iones calcio en dicha agua de proceso, dicho tratamiento comprende tratamiento continuo durante al menos 1 mes y mantenimiento de dicha cantidad residual de cloramina, y 15 la producción de amilasa se controla o previene de modo que las bacterias amilolíticas estén presentes en una cantidad de menos de $1,0 \times 10^{15}$ ufc/g de pulpa seca en dicha agua de proceso.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha pulpa es de embalajes reciclados, contenedores corrugados viejos (OCC), residuos mixtos de oficina (MOW), papeles finos recubiertos, o cualquier combinación de los mismos.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en donde las bacterias amilolíticas están presentes en una cantidad de menos de $1,0 \times 10^{10}$ ufc/g de peso seco de pulpa en dicha agua de proceso, preferentemente menos de $1,0 \times 10^5$ ufc/g de peso seco de pulpa en dicha agua de proceso.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en donde los niveles de iones Ca^{2+} en dicha agua de proceso son inferiores a 800 ppm.
5. El método de la reivindicación 1, en donde dicho tratamiento se produce en la caja de llegada o corriente arriba de dicha caja de llegada.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cloramina se forma haciendo reaccionar al menos una sal de amonio con hipoclorito sódico o hipoclorito cálcico o ambos.

FIG. 1

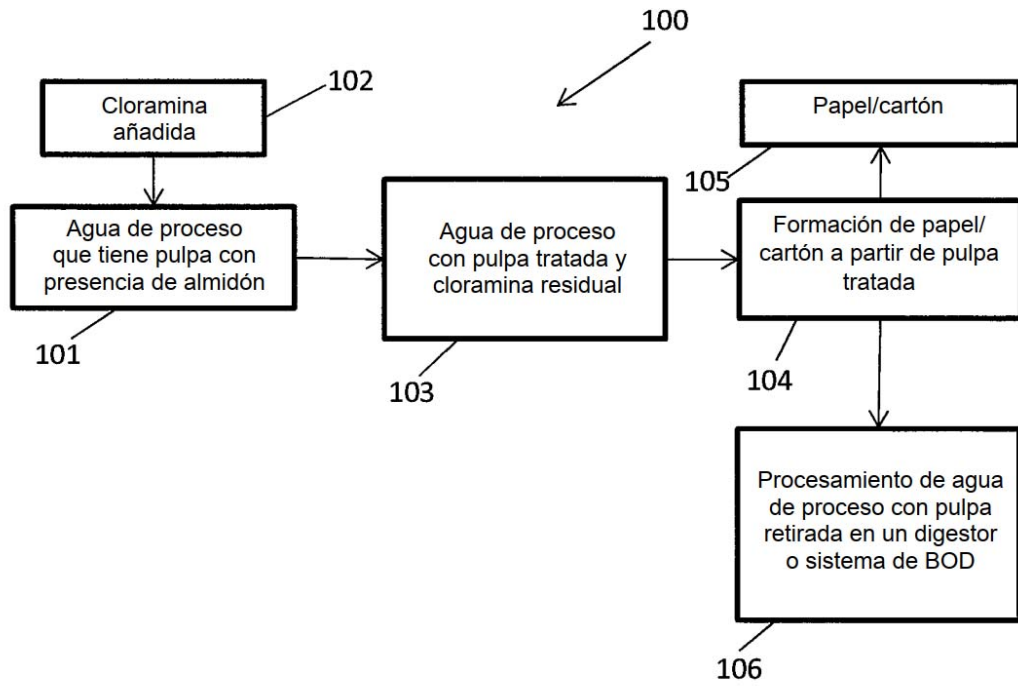


FIG. 2

