

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 788**

51 Int. Cl.:

D21H 17/25 (2006.01)

D21H 17/01 (2006.01)

D21H 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2013 PCT/US2013/045640**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13188657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2013 E 13803701 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2861799**

54 Título: **Proceso de eficiencia energética para preparar fibras de nanocelulosa**

30 Prioridad:

13.06.2012 US 201261659082 P

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

26.02.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES (100.0%)
15 Estabrooke Drive
Orono, ME 04469, US**

72 Inventor/es:

**BILODEAU, MICHAEL, A. y
PARADIS, MARK, A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 744 788 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

Proceso de eficiencia energética para preparar fibras de nanocelulosa

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere en general al campo del procesamiento de pulpa celulósica, y más específicamente al procesamiento de pulpa celulósica para preparar fibras de nanocelulosa, también conocidas en la literatura como fibras microfibriladas, microfibrillas y nanofibrillas. A pesar de esta variabilidad en la literatura, la presente invención es aplicable a fibras microfibriladas, microfibrillas y nanofibrillas, independientemente de las dimensiones físicas reales.

Convencionalmente, las pulpas químicas producidas utilizando procesos de cocción de kraft, gaseosas o sulfito se han blanqueado con agentes blanqueadores que contienen cloro. Aunque el cloro es un agente blanqueador muy efectivo, los efluentes de los procesos de blanqueo con cloro contienen grandes cantidades de cloruros producidos como subproducto de estos procesos. Estos cloruros corroen fácilmente los equipos de procesamiento, lo que requiere el uso de materiales costosos en la construcción de plantas de blanqueo. Adicionalmente, existen preocupaciones sobre los posibles efectos ambientales de los compuestos orgánicos clorados en los efluentes.

Para evitar estas desventajas, la industria del papel ha intentado reducir o eliminar el uso de agentes blanqueadores que contienen cloro para el blanqueo de la pulpa de madera. En este sentido, se han realizado esfuerzos para desarrollar un proceso de blanqueo en el que los agentes que contienen cloro sean reemplazados, por ejemplo, por compuestos a base de oxígeno, como ozono, peróxido y oxígeno, con el fin de deslignificar, es decir, blanquear la pulpa. El uso de oxígeno permite una reducción sustancial en la cantidad de cloro elemental utilizado. Sin embargo, el uso de oxígeno a menudo no es una solución completamente satisfactoria para los problemas encontrados con el cloro elemental. Sin embargo, el oxígeno y el ozono tienen poca selectividad; no solo deslignifican la pulpa, sino que también degradan y debilitan las fibras celulósicas. También, la deslignificación basada en oxígeno generalmente deja algo de lignina restante en la pulpa que debe eliminarse mediante blanqueo con cloro para obtener una pulpa completamente blanqueada, por lo que las preocupaciones asociadas con el uso de agentes que contienen cloro aún persisten. Publicaciones de patentes de Estados Unidos 2007/0131364 y 2010/0224336 otorgadas a Hutto et al; Patente de Estados Unidos 5,034,096 otorgada a Hammer, et al; Patente de Estados Unidos 6,258,207 otorgada Pan; EP 554,965 A1 otorgada a Andersson, et al; Patente de Estados Unidos 6,136,041 otorgada a Jaschnski et al; Patente de Estados Unidos 4,238,282 otorgada a Hyde; y otros ejemplifican estos enfoques basados en oxígeno.

Los problemas con estos enfoques incluyen la necesidad de un quelante y/o condiciones altamente ácidas que secuestran los iones metálicos que pueden "envenenar" los peróxidos, reduciendo su efectividad. Las condiciones ácidas también pueden conducir a la corrosión de la maquinaria en las plantas de blanqueo.

Sin embargo, el blanqueo de las pulpas es distinto y, por sí solo, no da como resultado la liberación de fibras de nanocelulosa. Normalmente se requiere una refinación u homogeneización mecánica adicional, un proceso que utiliza una gran cantidad de energía para romper mecánica y físicamente la celulosa en fragmentos más pequeños. Con frecuencia se requieren múltiples etapas de homogeneización o refinación, o ambas, para lograr una fibrilla de celulosa de tamaño nano. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 7,381,294 de Suzuki et al. describe procesos de refinación de múltiples etapas que requieren 10 o más, y hasta 30-90 pases de refinación.

Otro método conocido para liberar nanofibrillas de la fibra de celulosa es oxidar la pulpa utilizando el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo ("TEMPO") y derivados de este compuesto. La publicación de patente estadounidense 2010/0282422 otorgada a Miyawaki et al., y Saito e Isogai, TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions, Biomacromolecules, 2004: 5, 1983-1989, describe este método. Sin embargo, este ingrediente es muy costoso de fabricar y utilizar para este propósito. Adicionalmente, el uso de este compuesto tiende a modificar químicamente la superficie de la fibra, de modo que la carga superficial es mucho más negativa que las superficies de celulosa nativa. Esto plantea dos problemas adicionales: (1) las modificaciones químicas de la celulosa pueden dificultar la aprobación con agencias reguladoras tales como la FDA en productos regulados de esta manera; y (2) la carga altamente negativa afecta el manejo y las interacciones con otros materiales comúnmente utilizados en la fabricación de papel y otros procesos de fabricación y puede necesitar neutralizarse con cationes, agregando procesamiento y gastos innecesarios.

Como se señaló, el ozono se ha utilizado como agente blanqueador oxidativo, pero también se ha asociado con problemas, específicamente (1) toxicidad y (2) mala selectividad para la lignina en lugar de la celulosa. Estos y otros problemas se discuten en Gullichsen (ed). Book 6A "Chemical Pulping" en Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, 1999, páginas A194 y siguientes, incorporado por referencia. Adicionalmente, el uso de ozono o agentes químicos como pretratamiento de blanqueo seguido de un enfoque de refinación mecánica para liberar nanofibrillas conlleva un coste energético muy alto que no es sostenible a nivel comercial.

65

Por lo tanto, es un objeto y una característica de la invención proporcionar un proceso de tratamiento oxidativo utilizando ozono que sea comercialmente escalable y requiera el uso de significativamente menos energía que los métodos conocidos para liberar nanofibrillas de las fibras celulósicas. Otra ventaja derivada de la invención es la corrosividad reducida y un mejor impacto medioambiental debido a la evitación de compuestos de cloro.

5 El documento WO2010116826 (A1) divulga que una materia prima celulósica se oxida con un agente oxidante en agua en presencia de (1) un compuesto de N-oxilo y (2) un bromuro, un yoduro o una mezcla de los mismos para preparar una materia prima celulósica oxidada, y el material oxidado se somete a un tratamiento de reducción de la viscosidad y luego a un tratamiento de fibrilación/dispersión, produciendo así de manera eficiente, con baja energía,
10 una dispersión de nanofibras de celulosa de alta concentración que tiene excelente fluidez y transparencia. Los ejemplos del tratamiento de reducción de la viscosidad incluyen irradiación ultravioleta, hidrólisis con celulasa y/o hemicelulasa, descomposición oxidativa con ozono y peróxido de hidrógeno, hidrólisis con un ácido y combinaciones de estos. Se prefiere eliminar el compuesto de N-oxilo de la materia prima celulósica oxidada al calentar la materia prima celulósica oxidada a 50-120°C a un pH de 3-10 y lavar el material resultante con agua.

15 El documento US2012009661 (A1) divulga que un material celulósico se oxida con un agente oxidante en presencia de (1) un compuesto de N-oxilo y (2) un bromuro, un yoduro o una mezcla de los mismos. El material resultante se somete a un tratamiento de desfibración y dispersión para preparar un líquido de dispersión de nanofibras de celulosa. El líquido de dispersión obtenido de esta manera se acidifica de modo que las nanofibras de celulosa se agregan para formar una sustancia gelatinosa. Finalmente, la sustancia gelatinosa se trata mecánicamente para obtener un líquido de dispersión de gel de celulosa que tiene baja absorción de agua y no tiende a hincharse.

20 El documento US5034096 (A) divulga un proceso para blanquear y deslignificar productos que contienen celulosa con peróxidos y/u oxígeno y/u ozono, en el que se utiliza adicionalmente del 0.01 al 2.5% en peso de cianamida y/o sales de cianamida, referido a peso seco de la celulosa.

25 El documento US2010224336 (A1) divulga un proceso de blanqueo de una pulpa de madera que incluye poner en contacto la pulpa con ozono para deslignificar la pulpa en una etapa de blanqueo de ozono. Se agrega un quelante de fosfonato a la pulpa para que el quelante esté presente con la pulpa durante la etapa de blanqueo. El proceso excluye el lavado de la pulpa para eliminar el quelante entre la adición del quelante y la etapa de blanqueo.

30 El documento US6258207 (B1) divulga que se produce una pulpa lignocelulósica quimiomecánica de alto rendimiento a partir de especies no leñosas cortando y seleccionando las especies no leñosas, sumergiéndolas en una solución acuosa ácida que contiene preferiblemente un agente quelante, tratando el lavado no especies leñosas con una solución de peróxido alcalino que contiene un segundo agente quelante y refinación mecánica. Para aumentar aún más la eficacia del blanqueo, las especies no leñosas se impregnan con ozono o ácido peracético. La pulpa resultante tiene un brillo relativamente alto, mientras que el consumo de peróxido se reduce en comparación con los procesos de la técnica anterior.

40 Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para formar nanofibras de celulosa a partir de un material celulósico como se reivindica en la reivindicación 1 adelante.

45 En algunas realizaciones la etapa de tratamiento se realiza concurrentemente con la etapa de trituración. En otras realizaciones, la etapa de tratamiento se realiza antes de la etapa de trituración, elaborando una etapa de "tratamiento previo".

50 En contraste con los tratamientos previos de blanqueo de pulpa de la técnica anterior que utilizan ozono, la despolimerización es un resultado deseado y pretendido, aunque el 100% de despolimerización rara vez se necesita o se logra. En algunas realizaciones la despolimerización es por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 12%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30%. La extensión superior de despolimerización es menos crítica y puede ser de hasta
55 aproximadamente 75%, hasta aproximadamente 80%, hasta aproximadamente 85%, hasta aproximadamente 90% o hasta aproximadamente 95%. Por ejemplo, la despolimerización puede ser desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 95%, desde aproximadamente 8% hasta aproximadamente 90%, o cualquier combinación de las extensiones inferiores y superiores mencionadas anteriormente. Alternativamente, se diseña la etapa de tratamiento para provocar una reducción en la viscosidad de por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 12%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30%.

60 El nivel de carga de ozono puede ser por lo menos aproximadamente 1.5%, por lo menos aproximadamente 2%, por lo menos aproximadamente 5%, o por lo menos aproximadamente 10%. En la realización que utiliza enzimas de celulosa, la concentración de enzima puede variar desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 10 lbs/ton

(0.05 a aproximadamente 5 kg/tonelada) de peso de pulpa seca. En algunas realizaciones, la cantidad de enzima es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 lbs/ton (0.5 a aproximadamente 4 kg/tonelada); en otras realizaciones, los rangos son desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6 lbs/ton (1.5 a aproximadamente 3 kg/tonelada). Las celulasas pueden ser endo- o exoglucanasas, y pueden comprender tipos o mezclas individuales de enzimas que tienen diferentes clases de actividad de celulasa. En algunas realizaciones, tanto el ozono como las enzimas se pueden utilizar en el tratamiento de despolimerización.

En algunas realizaciones el tratamiento de despolimerización se puede suplementar con un peróxido. Cuando se utiliza un peróxido opcional (tal como peróxido de hidrógeno), la carga de peróxido puede ser desde aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 30% (% en peso), y más particularmente desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 20%, desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10%, o desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 8%, con base en el peso de material celulósico seco. Cuando se utiliza una enzima opcional, la enzima puede comprender un solo tipo de enzima de celulasa o una mezcla de celulasas, tales como PERGALASE™.

La naturaleza de la etapa de trituración no es crítica, pero la cantidad de eficiencia energética ganada puede depender del proceso de trituración. Cualquier instrumento seleccionado de un molino, una batidora Valley, un refinador de disco (simple o múltiple), un refinador cónico, un refinador cilíndrico, un homogeneizador, y un microfluidizador están entre los que se utilizan normalmente para trituración. El criterio de valoración de la trituración se puede determinar de varias maneras. Por ejemplo, por la longitud de fibra (por ejemplo, en la que aproximadamente 80% de las fibras tienen una longitud menor de aproximadamente 0.2 mm); por el % de finos; por la viscosidad de la suspensión; o por la extensión de despolimerización.

Se ha encontrado ventajosamente que aumentar la despolimerización permite el uso de menos energía en la etapa de trituración, que crea una eficiencia energética. Por ejemplo, el consumo de energía se puede reducir en por lo menos aproximadamente 3%, por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20% o por lo menos aproximadamente 25% en comparación con el consumo de energía para resultados de criterio de valoración comparables sin el tratamiento. En otras palabras, la eficiencia energética del proceso se mejora en por lo menos aproximadamente 3%, por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30%.

Un aspecto adicional de la presente invención son los productos de papel elaborados utilizando nanofibras de celulosa hechas por cualquiera de los procesos descritos anteriormente. Dichos productos de papel tienen propiedades mejoradas, como porosidad, suavidad, opacidad, brillo y resistencia.

Otras ventajas y características son evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos acompañantes, incorporados en este documento y que forman parte de la especificación, ilustran la presente invención en sus diversos aspectos y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos, el grosor de las líneas, capas y regiones se puede exagerar para mayor claridad.

La Figura 1 es una ilustración esquemática que muestra algunos de los componentes de una fibra celulósica tales como la madera;

Las Figuras 2A y 2B son diagramas de bloques para etapas de proceso generales alternativas para preparar fibras de nanocelulosa a partir de materiales celulósicos;

Las Figuras 3 y 4 son gráficos que ilustran los ahorros de energía logrados como se describe en el Ejemplo 3;

La Figura 5 es un gráfico simulado que ilustra cómo diversas propiedades físicas se ven afectadas por el grado de polimerización;

Las Figuras 6A y 6B son gráficos que ilustran los ahorros de energía logrados como se describe en los Ejemplos 4 y 5, respectivamente; y

La Figura 6C es un diagrama de datos que ilustra los cambios iniciales o intrínsecos de viscosidad provocados por diversos tratamientos de despolimerización.

Varios aspectos de esta invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada de la realización preferida, cuando se lea a la luz de los dibujos adjuntos.

Descripción detallada

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a aquellos descritos en el presente documento se puede utilizar en la práctica o prueba de la presente invención, los métodos y materiales preferidos se describen en el presente documento.

Los rangos numéricos, las medidas y los parámetros utilizados para caracterizar la invención, por ejemplo, grados angulares, cantidades de ingredientes, pesos moleculares de polímeros, condiciones de reacción (pH, temperaturas, niveles de carga, etc.), dimensiones físicas, y así sucesivamente, son necesariamente aproximaciones; y, aunque se informan con la mayor precisión posible, contienen inherentemente imprecisión derivada de sus respectivas mediciones. En consecuencia, todos los números que expresan rangos de magnitudes, tal como se utilizan en la especificación y las reivindicaciones, deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Se entiende que todos los rangos numéricos incluyen todos los subrangos incrementales posibles dentro de los límites externos del rango. Por lo tanto, un rango de 30 a 90 unidades revela, por ejemplo, 35 a 50 unidades, 45 a 85 unidades y 40 a 80 unidades, etc. A menos que se defina lo contrario, los porcentajes son % en peso.

Materiales celulósicos

La celulosa, el constituyente principal de los "materiales celulósicos", es el compuesto orgánico más común en el planeta. El contenido de celulosa del algodón es aproximadamente del 90%; El contenido de celulosa de la madera es de aproximadamente 40-50%, dependiendo del tipo de madera. Los "materiales celulósicos" incluyen fuentes nativas de celulosa, así como fuentes parcial o totalmente deslignificadas. Las pulpas de madera son una fuente común, pero no exclusiva, de materiales celulósicos.

La Figura 1 presenta una ilustración de algunos de los componentes de la madera, comenzando con un árbol completo en la esquina superior izquierda y, moviéndose hacia la derecha a través de la fila superior, ampliando cada vez más las secciones como se indica para llegar a un diagrama de estructura celular en la parte superior derecha. El proceso de ampliación continúa hacia abajo hasta la estructura de la pared celular, en la cual S1, S2 y S3 representan varias capas secundarias, P es una capa primaria y ML representa una lámina intermedia. Moviéndose a la izquierda a través de la fila inferior, el aumento continúa hasta las cadenas de celulosa en la parte inferior izquierda. La ilustración varía en escala en más de 9 órdenes de magnitud, desde un árbol que tiene metros de altura a través de estructuras celulares que tienen dimensiones de micras (μm), hasta microfibrillas y cadenas de celulosa que son dimensiones de nanómetros (nm). En la estructura de matriz de fibrillas de las paredes celulares de algunas maderas, las largas fibrillas de polímeros de celulosa se combinan con polisacáridos de 5 y 6 miembros, hemicelulosas y lignina.

Como se representa en la Figura 1, la celulosa es un polímero derivado de las unidades de D-glucosa, que se condensan a través de enlaces beta (1-4)-glucosídicos. Este motivo de enlace es diferente de los enlaces glucosídicos (1-4) alfa presentes en el almidón, el glucógeno y otros carbohidratos. Por lo tanto, la celulosa es un polímero de cadena lineal: a diferencia del almidón, no se produce enrollamiento o ramificación, y la molécula adopta una conformación alargada y bastante rígida, con la ayuda de la conformación ecuatorial de los residuos de glucosa. Los múltiples grupos hidroxilo sobre una molécula de glucosa de una cadena forman enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno en la misma cadena o en una cadena vecina, manteniendo las cadenas de celulosa juntas y formando nanofibrillas elementales. Las nanofibrillas de celulosa (CNF) se mantienen juntas de manera similar en fibrillas más grandes conocidas como microfibrillas; y las microfibrillas se mantienen juntas de manera similar en racimos o agregados en la matriz como se muestra en la Figura 1. Estas fibrillas y agregados proporcionan materiales celulósicos con alta resistencia a la tracción, lo cual es importante en las paredes celulares que confieren rigidez a las células vegetales.

Como se señaló, muchas maderas también contienen lignina en sus paredes celulares, lo que les da un color más oscuro. Por lo tanto, muchas pulpas de madera se blanquean y/o degradan para blanquear la pulpa para utilizarla en papel y muchos otros productos. La lignina es un material polimérico tridimensional que une las fibras celulósicas y también se distribuye dentro de las fibras mismas. La lignina es en gran parte responsable de la resistencia y rigidez de las plantas.

Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente de pulpa de madera y algodón, y se utiliza principalmente en cartón y papel. Sin embargo, las nanofibrillas de celulosa más finas (CNF) o la celulosa microfibrilada (MFC), una vez liberadas de las plantas leñosas, están encontrando nuevos usos en una amplia variedad de productos como se describe a continuación.

Procesos generales de formación de pulpa y blanqueo

La madera se convierte en pulpa para su uso en la fabricación de papel. La pulpa comprende fibras de madera capaces de ser lechadas o suspendidas y luego depositadas sobre un tamiz para formar una hoja de papel. Hay dos

tipos principales de técnicas de formación de pulpa: formación de pulpa mecánica y formación de pulpa química. En la formación de pulpa mecánica, la madera se separa físicamente en fibras individuales. En la formación de pulpa química, las astillas de madera se digieren con soluciones químicas para solubilizar una porción de la lignina y así permitir su eliminación. Los procesos de formación de pulpa química comúnmente utilizados incluyen: (a) el proceso kraft, (b) el proceso de sulfito y (c) el proceso de soda. No es necesario describir estos procesos en este documento, ya que están bien descritos en la literatura, que incluye Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992 (especialmente el Capítulo 4) y el artículo: "Overview of the Wood Pulp Industry", Market Pulp Association, 2007. El proceso kraft es el más utilizado e implica la digestión de las astillas de madera en una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. La pulpa de madera producida en el proceso de formación de pulpa generalmente se separa en una masa fibrosa y se lava.

La pulpa de madera después del proceso de formación de pulpa es de color oscuro porque contiene lignina residual no eliminada durante la digestión que ha sido modificada químicamente en la formación de pulpa para formar grupos cromóforos. Para aclarar el color de la pulpa, para que sea adecuada para la fabricación de papel blanco y también para procesamiento adicional a nanocelulosa o MFC, la pulpa se somete normalmente, aunque no necesariamente, a una operación de blanqueo que incluye deslignificación y brillo de la pulpa. El objetivo tradicional de las etapas de deslignificación es eliminar el color de la lignina sin destruir las fibras de celulosa. La capacidad de un compuesto o proceso para eliminar selectivamente las ligninas sin degradar la estructura de celulosa se denomina en la literatura "selectividad".

Procesos generales de MFC

Con referencia a la Figura 2A, la preparación de MFC (o CNF) comienza con la pulpa de madera (etapa 10). La pulpa se deslignifica y se blanquea como se indicó anteriormente o mediante un proceso de formación de pulpa mecánica que puede ir acompañado de una etapa de tratamiento (etapa 12) y seguido de una molienda o trituración mecánica (etapa 14) hasta el tamaño final. Luego se recogen las fibrillas de MFC liberadas (etapa 16). En el pasado, en la etapa 12 de tratamiento ha sido poco más que el blanqueo y la deslignificación de la pulpa como se describió anteriormente, debiéndose precisar que la selectividad de los compuestos y procesos era importante para evitar la degradación de la celulosa.

Sin embargo, los solicitantes han descubierto que es deseable cierta cantidad de despolimerización, ya que reduce en gran medida la energía total consumida en la etapa de trituración del proceso de fabricación de fibras de nanocelulosa. Los MFC preparados mediante este proceso de la invención son particularmente adecuados para los revestimientos cosméticos, médicos, alimenticios, de barrera y otras aplicaciones que dependen menos de la naturaleza de refuerzo de las fibras de celulosa.

En una variación mostrada en la Figura 2B, la preparación de MFC (o NCF) comienza con la pulpa de madera (etapa 20). La pulpa puede ser deslignificada y blanqueada como se indicó anteriormente. La pulpa se trata simultáneamente con trituración como se muestra en la etapa 23 hasta el tamaño final. Luego se recogen las fibrillas de MFC (o CNF) así liberadas (etapa 26). En cualquiera de las variaciones (el proceso de tratamiento previo de la Figura 2A o el proceso concurrente de la Figura 2B), las etapas de tratamiento y trituración se pueden repetir varias veces.

Grado de polimerización y proceso de despolimerización.

El grado de polimerización, o DP, generalmente se define como el número de unidades monoméricas en una macromolécula o molécula de polímero u oligómero. Para un homopolímero como la celulosa, solo hay un tipo de unidad monomérica (glucosa) y el grado promedio de polimerización viene dado por:

$$DP_n = \frac{\text{Total MW del polímero}}{\text{MW de la unidad de monómero}} = X_n = \frac{M_n}{M_0}$$

"Despolimerización" es el proceso químico o enzimático (a diferencia de la ruptura mecánica) de degradar el polímero a segmentos más cortos, lo que da como resultado un DP más pequeño. Un porcentaje de despolimerización se calcula fácilmente como el cambio de un DP inicial u original a un DP final, expresado como una fracción sobre el DP original x 100, es decir $(DP_i - DP_f)/DP_o \times 100$.

Sin embargo, en la práctica, dado que el MW del polímero no se puede conocer fácilmente, el DP no se puede conocer directamente y generalmente se estima mediante una medición proxy. Una de estas mediciones proxy de DP es la viscosidad de la pulpa. De acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink, la viscosidad, $[\eta]$ y DP se relacionan como:

$$[\eta] = k' \cdot DP^a;$$

en la que k y α dependen de la naturaleza de la interacción entre las moléculas y el solvente y se determinan empíricamente para cada sistema.

Por lo tanto, la viscosidad de la pulpa es una aproximación justa de DP dentro de sistemas similares ya que cuanto más largo es un polímero, más espesa o viscosa es una solución de ese polímero. La viscosidad se puede medir de cualquier manera conveniente, tal como por el viscosímetro Brookfield. Las unidades de viscosidad son generalmente centipoises (cps). TAPPI prescribe un procedimiento específico de viscosidad de pulpa para disolver una cantidad fija de pulpa en un solvente de cuprietilendiamina y medir la viscosidad de esta solución (Ver Método de Prueba Tappi T230). En la figura 5 se muestra una curva generalizada que muestra la relación entre DP y la viscosidad (y algunas otras propiedades). Al igual que con DP, el cambio en la viscosidad de la pulpa desde el punto inicial al final expresado como una fracción sobre la viscosidad inicial es una medida proxy adecuada del % de despolimerización.

Mientras que la "viscosidad de la pulpa" mide la viscosidad de una solución verdadera de fibras en el solvente de cuprietilendiamina, siendo afectada la viscosidad por la longitud del polímero, un segundo tipo de viscosidad también es importante para la invención. La "viscosidad de la suspensión" es una medida de la viscosidad de una suspensión de partículas de fibra en un medio acuoso, en el que no son solubles. Las partículas de fibra interactúan con ellas mismas y con el agua en diversos grados, dependiendo en gran medida del tamaño y el área de superficie de la partícula, de modo que la "viscosidad de la suspensión" aumenta con una mayor descomposición mecánica y la "viscosidad de la suspensión" se puede utilizar como una medida de criterio de valoración, como la fibra longitud y % de finos como se describe a continuación. Pero es bastante distinto de la viscosidad de la pulpa.

De acuerdo con la invención, la despolimerización se logra mediante un agente de despolimerización seleccionado de ozono o una enzima. Como se muestra en la Figura 6C, estos agentes tienen un profundo impacto en la viscosidad intrínseca que, a su vez, tiene un gran impacto en la energía necesaria para refinar a tamaños de nano fibrillas, como se muestra en la Figura 6A y 6B. No obstante, la trituración mecánica tradicional no afecta a DP en la misma medida que el proceso de despolimerización de acuerdo con la invención. Tampoco los tratamientos oxidativos de la técnica anterior, tales como el blanqueo, son tan efectivos como la invención de los solicitantes. Los solicitantes no desean limitarse a ninguna teoría particular de la invención, pero esto puede deberse en parte a la incapacidad del procesamiento mecánico y los procesos químicos de la técnica anterior para ingresar en las paredes celulares para lograr su efecto degradante.

Trituración- descomposición mecánica

En una segunda etapa del proceso, las fibras pretratadas se Trituran mecánicamente en cualquier tipo de molino o dispositivo que muele las fibras. Dichos molinos son bien conocidos en la industria e incluyen, sin limitación, batidoras Valley, refinadores de un solo disco, refinadores de doble disco, refinadores cónicos, que incluyen tanto ángulo amplio como ángulo estrecho, refinadores cilíndricos, homogenizadores, microfluidizadores y otros aparatos similares de molienda o trituración. Estos dispositivos de trituración mecánica no necesitan describirse en detalle en este documento, ya que están bien descritos en la literatura, por ejemplo, Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992 (especialmente el Capítulo 13). La naturaleza del aparato de molienda no es crítica, aunque los resultados producidos por cada uno pueden no ser todos idénticos. El estándar Tappi T200 describe un procedimiento para el procesamiento mecánico de pulpa utilizando un batidor. El proceso de descomposición mecánica, independientemente del tipo de instrumento, a veces se conoce en la literatura como "refinación", pero preferimos la "trituration" más genérica.

El alcance de la trituración se puede monitorizar durante el proceso por cualquiera de varios medios. Ciertos instrumentos ópticos pueden proporcionar datos continuos relacionados con las distribuciones de longitud de fibra y el % de finos, cualquiera de los cuales se puede utilizar para definir criterios de valoración para la etapa de trituración. Dichos instrumentos se emplean como probadores estándar de la industria, como el analizador de longitud de fibra Morphi de TechPap. A medida que disminuye la longitud de la fibra, aumenta el % de finos. El Ejemplo 3 y las Figuras 3 y 4 ilustran esto. Se puede seleccionar cualquier valor adecuado como criterio de valoración, por ejemplo, por lo menos 80% de finos. Los criterios de valoración alternativos pueden incluir, por ejemplo, 70% de finos, 75% de finos, 85% de finos, 90% de finos, etc. De manera similar, se pueden utilizar longitudes de criterio de valoración de menos de 1.0 mm o menos de 0.5 mm o menos de 0.2 mm o menos de 0.1 mm, así como los rangos que utilizan cualquiera de estos valores o valores intermedios. La longitud se puede tomar como longitud promedio, longitud media (50% decil) o cualquier otra longitud de decil, como 90% menor, 80% menor, 70% menor, etc. para cualquier longitud especificada anteriormente. La viscosidad de la suspensión (a diferencia de la viscosidad de la pulpa) también se puede utilizar como criterio de valoración para monitorizar la efectividad del tratamiento mecánico en la reducción del tamaño de las fibras de celulosa. La viscosidad de la suspensión se puede medir de cualquier manera conveniente, tal como mediante un viscosímetro Brookfield.

Medida de consumo y eficiencia de energía

La presente invención establece un proceso que es suficientemente eficiencia de energía como para ser escalable a un nivel comercial. El consumo de energía se puede medir en cualquier unidad adecuada. Normalmente, se utiliza

una unidad de Potencia*Hora y luego se normaliza en función del peso. Por ejemplo: kilovatios-hora/tonelada (KW-h/tonelada) o caballos de fuerza-días/tonelada (HP-día/tonelada), o en cualquier otra unidad adecuada. Un amperímetro que mide la corriente extraída por el motor que acciona el dispositivo de trituración es una forma adecuada de obtener una medida de potencia. Para comparaciones relevantes, los criterios de valoración del resultado de la trituración o las entradas de energía deben ser equivalentes. Por ejemplo, "eficiencia energética" se define como: (1) lograr criterios de valoración de resultado equivalentes (por ejemplo, viscosidad de la suspensión, longitudes de fibra, % de finos) con menor consumo de energía o (2) lograr mayores resultados del criterio de valoración (por ejemplo, viscosidad de la suspensión, longitudes de fibra, % de finos) con un consumo de energía equivalente.

Como se describe en este documento, los criterios de valoración del resultado se pueden expresar como el cambio porcentual; y la energía consumida es una medida absoluta. Alternativamente, los criterios de valoración pueden ser medidas absolutas y las energías consumidas se pueden expresar en forma relativa como un cambio porcentual. En aún otra alternativa, ambas se pueden expresar como medidas absolutas. Este concepto de eficiencia se ilustra adicionalmente en los Ejemplos y en las Figuras 3-4 y Figuras 6A y 6B. Un control no tratado tendría la DP más grande, mientras que varios tratamientos impactarían la DP en diversos grados. Se espera que la combinación de tratamiento de enzimas más ozono produzca la mayor reducción en DP, pero cualquiera de los dos solo produce resultados satisfactorios.

El tratamiento de acuerdo con la invención deseablemente produce reducciones de consumo de energía de por lo menos aproximadamente 2%, por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20% o por lo menos aproximadamente 25% en comparación con el consumo de energía para resultados de criterio de valoración comparables sin el tratamiento. En otras palabras, la eficiencia energética del proceso se mejora en por lo menos aproximadamente 2%, por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30%.

Como se sabe en la técnica, los dispositivos de trituración requieren una cierta cantidad de energía para funcionar incluso sin carga. El consumo de energía aumenta dramáticamente cuando el dispositivo de trituración se carga con pulpa, pero menos drásticamente si la pulpa se trata previamente de acuerdo con la invención. La energía bruta consumida es la medida más relevante, pero también es posible restar el consumo "sin carga" para llegar a una energía neta consumida para la trituración.

Tratamientos

Los tratamientos con un agente despolimerizante incluyen (a) "tratamientos previos" que se llevan a cabo durante un período de tiempo previo a la trituración, (b) tratamientos "concurrentes" que se llevan a cabo durante la trituración y (c) tratamientos que comienzan como tratamiento previos pero continúan en la etapa de trituración. Los tratamientos de despolimerización de acuerdo con la invención incluyen ozono solo o enzimas solas o una combinación de ambos, opcionalmente con peróxido en cada caso. El proceso de la invención se puede aplicar a pulpas blanqueadas o sin blanquear de una amplia variedad de maderas duras y/o maderas blandas. La etapa de tratamiento está diseñada para provocar despolimerización de por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 12%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30% en comparación con la pulpa de partida inicial. Alternativamente, se diseña la etapa de tratamiento para provocar una reducción en la viscosidad de suspensión de por lo menos aproximadamente 5%, por lo menos aproximadamente 8%, por lo menos aproximadamente 10%, por lo menos aproximadamente 12%, por lo menos aproximadamente 15%, por lo menos aproximadamente 20%, por lo menos aproximadamente 25%, o por lo menos aproximadamente 30% en comparación con la suspensión de pulpa de partida inicial.

Ozono

Aunque el ozono se ha utilizado en el pasado como un agente blanqueador/delignificador, su uso ha sido limitado. Su toxicidad ya se ha observado. Gullichsen observa, en la página A196, por ejemplo, que el ozono funciona mejor a un pH muy bajo de aproximadamente 2 y exhibe la mejor selectividad en el estrecho rango de temperatura de 25-30 C. Generalmente se considera que el ozono se deslignifica por la generación de radicales libres que se combinan con los fenoles de lignina. Desafortunadamente para la selectividad, estos radicales libres también atacan los carbohidratos como la celulosa.

En una etapa de tratamiento del ozono del proceso, la pulpa de madera se pone en contacto con el ozono. El ozono se aplica a la pulpa de cualquier manera adecuada. Normalmente, la pulpa se carga a un reactor y se inyecta ozono en el reactor de manera suficiente para que el ozono actúe sobre la pulpa. En algunas realizaciones, una "etapa" de blanqueo, aunque no es necesaria, puede consistir en un mezclador para mezclar el ozono y la pulpa, y un recipiente para proporcionar tiempo de retención para que se complete una reacción de tratamiento, seguida de una

etapa de lavado de pulpa. Se puede utilizar cualquier equipo adecuado, tal como cualquier equipo adecuado de blanqueo con ozono conocido por aquellos expertos en la técnica.

5 Por ejemplo, el reactor de tratamiento puede comprender un recipiente cilíndrico extendido que tiene un aparato de mezcla que se extiende en el interior a lo largo de la longitud del recipiente. El reactor puede tener un puerto de carga de pulpa en un extremo del recipiente y un puerto de salida de pulpa en el extremo opuesto. La pulpa se puede cargar en el reactor de cualquier manera adecuada, por ejemplo, se puede cargar a presión a través de una trituradora que funciona como una bomba. El reactor también puede tener uno o más puertos de carga de gas para cargar el gas de ozono en un extremo del recipiente y uno o más puertos de salida de gas para eliminar el gas después de la reacción en el extremo opuesto del recipiente. De esta manera, el gas de ozono se puede "burbujear" a través del recipiente de reacción. En ciertas realizaciones, la pulpa y el ozono se cargan en direcciones opuestas a través del recipiente (contracorriente), pero en otras realizaciones podrían cargarse en la misma dirección (co-

15 El proceso de tratamiento puede incluir ozono como único agente de despolimerización o el ozono se puede utilizar en una mezcla con otro agente. En ciertas realizaciones, el proceso se lleva a cabo sin la adición de un agente blanqueador de peróxido; sin embargo, los peróxidos pueden formarse como un subproducto durante el proceso. Cuando el ozono se utiliza como el único agente de deslignificación, esto no excluye los subproductos de la reacción; por ejemplo, el gas eliminado después de la reacción del ozono con pulpa puede comprender principalmente dióxido de carbono. En ciertas realizaciones, el ozono se carga al reactor como el único gas en la corriente de carga, pero en otras realizaciones, el ozono se carga junto con un gas portador tal como oxígeno. Se teoriza que el suministro de altas concentraciones de ozono en un estado gaseoso facilita la entrada a las paredes celulares donde la formación de radicales libres es capaz de llevar a cabo el proceso de despolimerización de manera más efectiva.

25 Si bien el ozono puede ser el único agente de tratamiento, en algunas realizaciones, el ozono se utiliza con un agente secundario, tal como un peróxido o enzimas, o ambos.

30 Generalmente, se pueden utilizar niveles de carga de ozono más altos en la etapa de tratamiento con ozono. En ciertas realizaciones, la carga de ozono durante la etapa de tratamiento está dentro de un rango desde aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 40%, y más particularmente desde aproximadamente 0.5% a aproximadamente 15%, o desde aproximadamente 1.2% a aproximadamente 10%. En otras realizaciones el nivel de carga de ozono es por lo menos aproximadamente 1.5%, por lo menos aproximadamente 2%, por lo menos aproximadamente 5%, o por lo menos aproximadamente 10%. La carga de ozono se calcula como el peso del ozono como un porcentaje del peso seco de las fibras de madera en la pulpa.

40 La etapa de tratamiento con ozono se puede realizar utilizando cualquier condición de proceso adecuada. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la pulpa se hace reaccionar con el ozono durante un tiempo dentro de un rango desde aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 5 horas, o más específicamente desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 10 minutos. Adicionalmente, en ciertas realizaciones, la pulpa se hace reaccionar con el ozono a una temperatura dentro de un intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C, más normalmente desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 70°C, o desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C. En otras realizaciones, la temperatura es por lo menos aproximadamente 25°C, por lo menos aproximadamente 30°C, por lo menos aproximadamente 35°C o por lo menos aproximadamente 40°C. Puede que no haya un límite superior para el rango de temperatura a menos que también se empleen enzimas, en cuyo caso las temperaturas superiores a aproximadamente 70°C pueden tender a desnaturalizar las enzimas. Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el pH de la pulpa al final de la etapa de blanqueo está dentro de un rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, y más particularmente de aproximadamente 6 a aproximadamente 9. Es una ventaja de la presente invención que no requiere condiciones ácidas, como la mayoría de las condiciones de blanqueo de oxígeno/ozono de la técnica anterior.

Peróxidos

55 En algunas realizaciones, un peróxido se puede utilizar opcionalmente en combinación con el ozono como agente de tratamiento secundario. Los peróxidos también ayudan en la formación de radicales libres. El peróxido puede ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno. La carga de peróxido durante la etapa de tratamiento está dentro de un rango desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 30%, y más particularmente desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 20%, desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10%, o desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 8%, con base en el peso seco de la pulpa de madera.

Enzimas

65 En algunas realizaciones, se pueden utilizar una o más enzimas de celulasa en combinación con el ozono en el proceso de tratamiento. Las enzimas celulasa actúan para degradar las celulosas y pueden ser útiles como ingredientes opcionales en el tratamiento. Las celulasas se clasifican en función de su modo de acción. Los sistemas comerciales de enzimas celulasa frecuentemente contienen mezclas de celobiohidrolasas, endoglucanasas y/o beta-

D-glucosidasas. Las endoglucanasas atacan aleatoriamente las regiones amorfas del sustrato de celulosa, produciendo principalmente oligómeros superiores. Las celobiohidrolasas son exoenzimas e hidrolizan la celulosa cristalina, liberando celobiosa (dímero de glucosa). Ambos tipos de enzimas exo hidrolizan los enlaces beta-1,4-glicosídicos. B-D-glucosidasa o celobiosa convierte los celoligosacáridos y la celobiosa en glucosa monomérica. Por esta razón, se pueden preferir las endoglucanasas o mezclas con alta actividad endoglucanasa. Algunas enzimas de celulosa disponibles comercialmente incluyen: PERGALASE® A40 y PERGALASE® 7547 (disponible de Nalco, Naperville, IL), FRC (disponible de Chute Chemical, Bangor, ME) e INDIAGE™ Super L (duPont Chemical, Wilmington, DE). Son adecuadas mezclas de enzimas o enzimas individuales. El tratamiento con ozono en combinación también puede mejorar la efectividad de las enzimas para hidrolizar aún más los enlaces de fibra y reducir la energía necesaria para liberar nano fibrillas.

La cantidad de enzima necesaria para lograr una despolimerización adecuada varía con el tiempo y la temperatura. Sin embargo, los rangos útiles son desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 lbs/tonelada (0.05 a aproximadamente 5 kg/tonelada) de peso de pulpa seca. En algunas realizaciones, la cantidad de enzima es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 lbs/tonelada (0.5 a aproximadamente 4 kg/tonelada); en otras realizaciones, los rangos son desde aproximadamente 3 a aproximadamente 6 lbs/tonelada 1.5 a aproximadamente 3 kg/tonelada).

Usos industriales de fibras de nanocelulosa

Las fibras de nanocelulosa todavía encuentran utilidad en la industria del papel y el cartón, como fue el caso de la pulpa tradicional. Sin embargo, sus propiedades de rigidez y resistencia han encontrado innumerables usos más allá de los usos tradicionales de formación pulpa. Las nanofibras de celulosa tienen muchas ventajas sobre otros materiales: son naturales y biodegradables, dándoles una menor toxicidad y mejores opciones de “fin de vida” que muchos nanomateriales y sistemas actuales; su química de superficie es bien entendida y compatible con muchos sistemas existentes; y son comercialmente escalables. Por ejemplo, los recubrimientos, barreras y películas se pueden fortalecer mediante la inclusión de fibras de nanocelulosa. Los compuestos y refuerzos que tradicionalmente podrían emplear fibras de vidrio, minerales, cerámica o carbono, pueden emplear adecuadamente fibras de nanocelulosa.

La alta superficie de estas nanofibras las hace muy adecuadas para la absorción y la absorción de líquidos, lo cual es una propiedad útil en productos higiénicos y médicos, empaques de alimentos y en operaciones de recuperación de petróleo. También son capaces de formar geles suaves y cremosos que encuentran aplicación en cosméticos, productos médicos y alimenticios.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la invención.

Ejemplo 1: Preparación de muestras comparativas

Las muestras de pulpa de proceso Kraft de madera dura blanqueada (Domtar Aspen) se prepararon y procesaron mediante varios métodos descritos en este ejemplo.

Tabla 1: Preparaciones de ejemplo

Muestra	Tratamiento	Trituración
1	ninguno, control	ninguno, control
2	ninguno	refinado en una batidora Valley
3	enzimas	refinadas en una batidora Valley
4	ninguno, control	ninguno, control
5	ozono	refinado en una batidora Valley
6	TEMPO	ninguno
7	TEMPO	refinado en una batidora Valley

Dos muestras (muestras 1 y 4) son las muestras de pulpa sin refinar que se compraron, sin tratamiento ni refinación. La muestra 2 se refina, pero no se trata previamente. Todas las muestras refinadas se tratan en un Batidora Valley de acuerdo con Tappi Standard T200. La muestra 3 se trató previamente con enzimas (mezcla de enzimas Pergalase™ A40) de acuerdo con el procedimiento recomendado por Pergalase™. La muestra 5 se trató previamente con ozono a un nivel de carga relativamente alto del 2% y peróxido a un nivel de carga del 5% (ambos basados en el peso seco de la fibra) durante 15 minutos a una temperatura de aproximadamente 50°C y un pH de aproximadamente 7) Se burbujeó el ozono en el reactor. Las muestras 6 y 7 se pretrataron con radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (“TEMPO”) de acuerdo con el procedimiento de Isogai, Biomacromolecules, 2004: 5, 1983-1989, incorporado como referencia. Después del tratamiento previo, cada una de las pulpas de las muestras 3, 5, 6 y 7 se extrajeron y se sometieron a refinación mecánica en la batidora Valley como se indicó.

Ejemplo 2: Prueba de carga y conductividad

La carga y la conductividad de cada muestra se midieron utilizando un instrumento Mitek PCD-03 de acuerdo con sus instrucciones estándar. Los resultados están en la Tabla 2 a continuación.

5

Tabla 2: Carga y conductividad

Muestra	Tratamiento	Mutek (meq/pulpa de gramo seco)	conductividad (mS/cm)
1	ninguno, control	-2	110
2	ninguno	-11	105
3	enzimas	-13	260
4	ninguno, control	-0.9	105
5	ozono	-11	270
6	TEMPO	-270	502
7	TEMPO	-280	560

Estos datos confirman el problema previamente observado asociado con el tratamiento TEMPO, es decir, la alta carga negativa asociada con la celulosa modificada químicamente, que también da como resultado una alta conductividad eléctrica. Todas las demás muestras, incluida la muestra tratada con ozono de acuerdo con la invención, tienen mucha menos carga negativa y conductividad.

Ejemplo 3: Pruebas de consumo de energía

La energía consumida para refinar cada MFC se monitorizó junto con el % de finos y la longitud promedio de fibrillas a medida que avanzaba la trituración. Un amperímetro conectado al motor de accionamiento de la batidora Valley proporcionó la medida de potencia para el consumo de energía y el analizador de longitud de fibra Morphi de TechPap proporcionó una medida continua del % de finos y longitud de fibra como salidas de criterio de valoración. Como se ve en la tabla 1, las muestras Nos. 2, 3, 5 y 7 se refinaron. Este experimento permite calcular la eficiencia energética de cada uno de los diversos procesos de tratamiento, es decir, la cantidad de energía requerida para alcanzar un criterio de valoración específico o, por el contrario, el criterio de valoración que se puede lograr con una cantidad fija de energía consumida. Los datos se presentan en las Figuras 3 - 4.

La Figura 3 ilustra la reducción de la longitud de la fibra en función de la energía bruta consumida. De esto se puede ver que tanto el tratamiento con enzimas (#3) como el tratamiento con ozono (#5) son más eficientes energéticamente que el control (#2), siendo el ozono un poco más eficiente que las enzimas. El tratamiento TEMPO (#7) fue aún más eficiente energéticamente, pero produce los problemas de carga, conductividad, modificación química y costes ya discutidos anteriormente y mostrados en el Ejemplo 2.

La Figura 4 confirma el mismo resultado utilizando la medida del criterio de valoración de % de finos. El tratamiento enzimático y el tratamiento con ozono son aproximadamente comparables y ambos son más eficientes energéticamente que el control, pero menos eficientes que la muestra TEMPO.

Ejemplo 4: Trituración con un refinador de disco

Estos ensayos demuestran los efectos de los tratamientos previos químicos en la reducción de los requerimientos de energía durante la producción de nanofibrillas celulósicas. Los ensayos se realizaron en un refinador de disco de 20 pulgadas utilizando múltiples etapas de refinación. Se probaron tres tipos de pulpa, kraft de madera blanda sin tratar (dos ensayos realizados) (E0), tratamiento previo con enzima 1 (E1) (Nalco Pergalase 7547) y tratamiento previo con enzima 2 (E2) (Chute Chemical FRC). Cada tratamiento enzimático se realizó a un rango de pH de 5,5 -6 y una temperatura de 50°C. El tiempo de tratamiento para cada uno fue de 2 horas antes de la refinación. La dosificación de enzima para cada tratamiento previo fue de 4 libras/tonelada (2 kg/tonelada) de pulpa. Para cada ensayo, se recolectaron muestras periódicas y se midió el porcentaje de contenido de finos utilizando un analizador de longitud de fibra TechPap. El contenido de finos se graficó en función de la energía neta. La Figura 6A resume estos resultados y muestra una reducción significativa de energía utilizando un tratamiento previo químico.

Ejemplo 5: Trituración con molino de banco

Estas pruebas demuestran nuevamente la reducción de energía del tratamiento previo químico para la producción de nanofibrillas celulósicas. Estas pruebas se realizaron utilizando un molinillo de mesa (colisionador súper masivo) fabricado por Masuko. Las tres pulpas probadas en estos ensayos fueron pulpa kraft de madera blanda no tratada (control), una pulpa tratada con enzimas y una pulpa tratada con ozono. Para el tratamiento previo enzimático, la pulpa se calentó a 50°C y se trató con 4 libras/tonelada (2 kg/ tonelada) de Chute FRC. El pH y el tiempo de reacción fueron 5,5 y 2 h respectivamente. Para el tratamiento previo con ozono, la pulpa de madera blanda con 33% de sólidos se calentó a 50°C en un reactor Quantum. La química consistió en 75 ppm de sulfato de hierro, peróxido de hidrógeno al 5% y ozono al 4% durante un tiempo de reacción de 30 minutos. Como en el Ejemplo 4, se recopilaron datos para el contenido de finos en función de la energía bruta para cada ensayo. Los datos están presentes en la

Figura 6B y muestran una reducción de energía para lograr un nivel de finos dado con el uso de un tratamiento previo.

Ejemplo 6: Tratamientos de despolimerización y viscosidad

Usando enzimas (E1) y (E2) como se describió en el Ejemplo 4 anterior, junto con ozono (solo la etapa de refinación previa) como tratamientos de despolimerización junto con un control (E0), las muestras de pulpa se refinaron a aproximadamente 95% de finos según lo determinado por TechPap Analizador de longitud de fibra. Este ejemplo muestra el cambio de viscosidad intrínseca que se ve afectado por el tratamiento previo y durante el proceso de refinación. La viscosidad intrínseca es una indicación del grado de polimerización de la cadena de celulosa. La Figura 6C resume el cambio en la viscosidad intrínseca para cada tipo de tratamiento previo en comparación con la pulpa no tratada. Notablemente, tanto los tratamientos con enzimas como el tratamiento con ozono provocaron una despolimerización significativa, reduciendo significativamente la viscosidad inicial. La refinación disminuyó un poco la viscosidad, pero no tan dramáticamente como los tratamientos de despolimerización.

Se muestra evidencia adicional del debilitamiento de las fibras durante el tratamiento previo al medir la resistencia a la tracción en tramo cero húmedo de cada pulpa. La resistencia a la tracción en tramo cero húmedo se midió con un probador Pulmac. La Tabla 1 presenta los datos húmedos de tensión cero y la viscosidad intrínseca para las pulpas tratadas con enzima u ozono en comparación con una muestra de pulpa no tratada. Ambas muestras de tratamiento químico mostraron una resistencia a la tracción de tramo cero húmedo reducido.

Tabla 3: Viscosidad inicial y resistencia a la tracción en tramo cero húmedo

	Viscosidad intrínseca seg ⁻¹	Tracción a cero psi	Tracción a cero bar
Pulpa de control, antes de refinar	989	35.15	2.42
Después del tratamiento enzimático, antes de refinación	633	20.18	1.39
Después del tratamiento con ozono, antes de refinar	477	19.33	1.33

Ejemplo 7: Propiedades del papel

Este ejemplo muestra algunas mejoras en las propiedades del papel cuando se agrega nano celulosa a la composición del papel. Para este trabajo, se formaron láminas manuales utilizando estándares TAPPI apropiados utilizando una pulpa de madera dura (arce) refinada libre (CSF) de 425 ml. Para cada conjunto de láminas manuales, la carga de nano celulosa se ajustó al 10% del peso total de la lámina. Para fines de comparación, se produjo un conjunto de control de láminas manuales sin nano celulosa. Se analizaron un total de cinco muestras de nano celulosa. Estas incluyen tres muestras sin ningún tratamiento de despolimerización producido a niveles variables de finos, una muestra tratada con enzimas y una muestra tratada con ozono. Todas las muestras de nano celulosa se produjeron utilizando el molinillo de mesa como en el Ejemplo 5. Los datos presentes en la tabla 4 muestran un aumento significativo en la porosidad de Gurley (flujo de aire reducido) y un aumento en la resistencia de la unión interna con la adición de nano celulosa. A un nivel de finos equivalente, el papel formado con nano celulosa que se pretrató con ozono resultó en la más alta porosidad y enlace interno.

Tabla 4: Propiedades mejoradas de papeles

Muestra	Porosidad de Gurley	Suavidad Sheffield	Brillo	Opacidad	Calibre	Enlace interno pie-lb/1000 pulg ²	Enlace interno Nm/m ²
	sec	cc/min	ISO	ISO	mm		
Control	6.3	161	87.04	82.81	0.101	37	77
Sin tratamiento 60% Finos	26.8	127	88.8	80.17	0.101	71	148
Sin tratamiento 80% Finos	70.68	86	89.01	79.88	0.095	94	196
Sin tratamiento 93% Finos	118.8	73	88.76	79.61	0.092	107	223
Tratamiento de enzima 93% de finos	77.12	82	89.01	79.5	0.095	93	194
Tratamiento de O ₃ 93% de finos	149.8	67	88.81	72.23	0.089	132	275

La descripción anterior de los diversos aspectos y realizaciones de la presente invención se ha presentado con fines de ilustración y descripción. No pretende ser exhaustiva o todas las realizaciones o limitar las reivindicaciones a los aspectos específicos divulgados.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar nanofibras de celulosa a partir de un material celulósico, que comprende:
- 5 tratar un material celulósico deslignificado con una suspensión acuosa que contiene ozono a un nivel de carga de 1.2 a 10 peso/% en peso, con base en el peso seco del material celulósico a un pH de 5 a 10 para generar radicales libres en la suspensión bajo condiciones suficientes para provocar despolimerización parcial de por lo menos 5% del material celulósico nativo; y
- 10 concurrente o subsecuentemente triturar el material celulósico para liberar nanofibras de celulosa;
- en el que el proceso general alcanza una mejora en eficiencia energética de por lo menos 2%, en el que la eficiencia energética se define como ya sea (1) alcanzar criterios de valoración de resultados de trituración equivalente con menor consumo de energía; o (2) alcanzar un mayor resultado de criterio de valoración de trituración con consumo de energía equivalente, en el que el resultado del criterio de valoración de trituración se selecciona de viscosidad de suspensión, longitud de fibra o % de finos.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1 en el que el nivel de carga de ozono es por lo menos aproximadamente 1.2%.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de tratamiento se lleva a cabo a una temperatura desde aproximadamente 30 C a aproximadamente 70 C.
4. El proceso de la reivindicación 1 o 2 que comprende adicionalmente agregar a la suspensión una o más enzimas para digerir la celulosa.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de trituración se realiza hasta por lo menos aproximadamente 80% de las fibras tienen una longitud menor de aproximadamente 0.2 mm.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1 en el que el tratamiento se conduce bajo condiciones suficientes para provocar por lo menos aproximadamente 10% de despolimerización del material celulósico.
7. El proceso de la reivindicación 1 en el que, para los criterios de valoración de resultados de trituración equivalente, el consumo de energía se reduce en por lo menos aproximadamente 3%.
- 35 8. El proceso de la reivindicación 1 en el que, para las entradas de energía equivalentes, la despolimerización alcanzada es por lo menos por lo menos 5% mayor.
9. El proceso de la reivindicación 1 en el que la eficiencia energética alcanzada es por lo menos aproximadamente 3%.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento se lleva a cabo como una etapa de pretratamiento antes de la etapa de trituración.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el tratamiento se conduce bajo condiciones suficientes para provocar por lo menos aproximadamente 20% de despolimerización del material celulósico.
12. El proceso de la reivindicación 7 en el que el consumo de energía se reduce en por lo menos aproximadamente 8%.
- 50 13. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de trituración se realiza mediante un instrumento seleccionado de un molino, una batidora Valley, un refinador de disco (simple o múltiple), un refinador cónico, un refinador cilíndrico, un homogeneizador, y un microfluidizador.

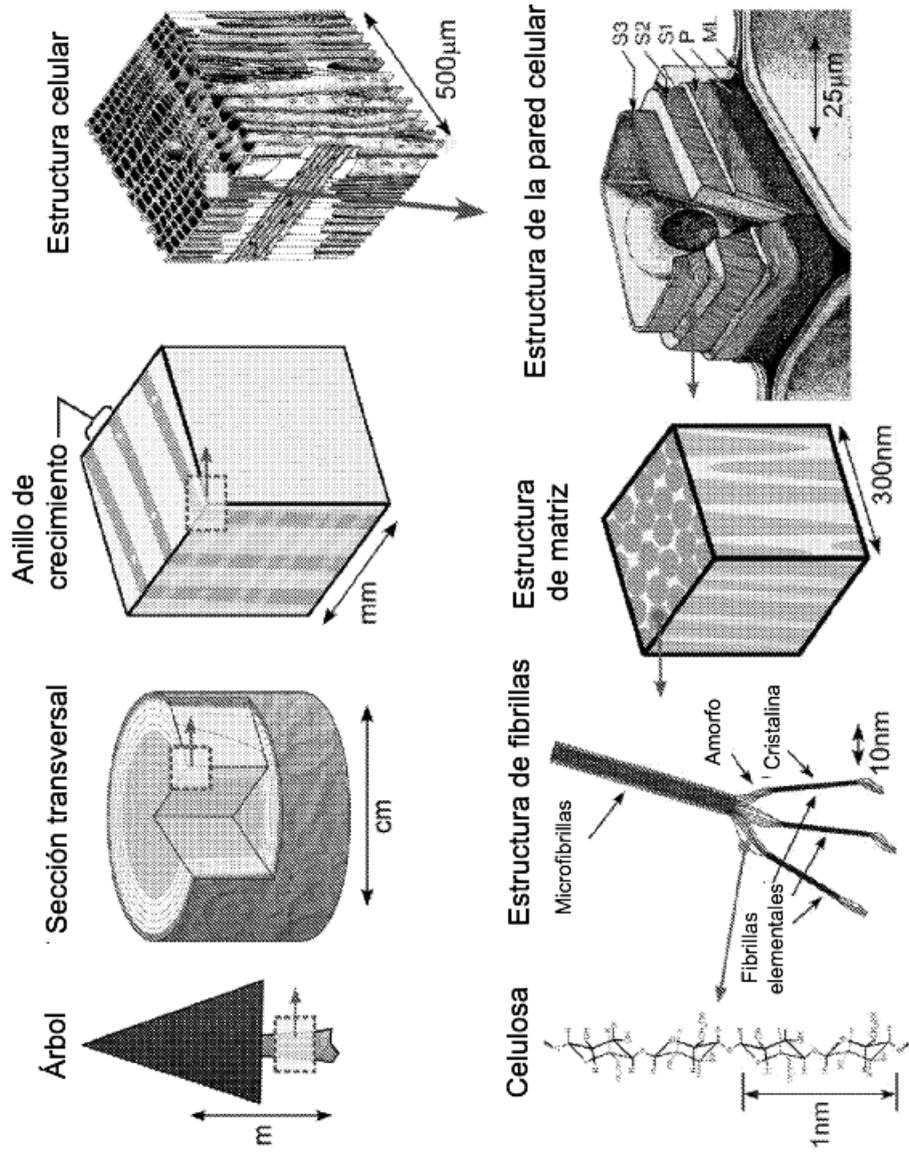


Fig. 1

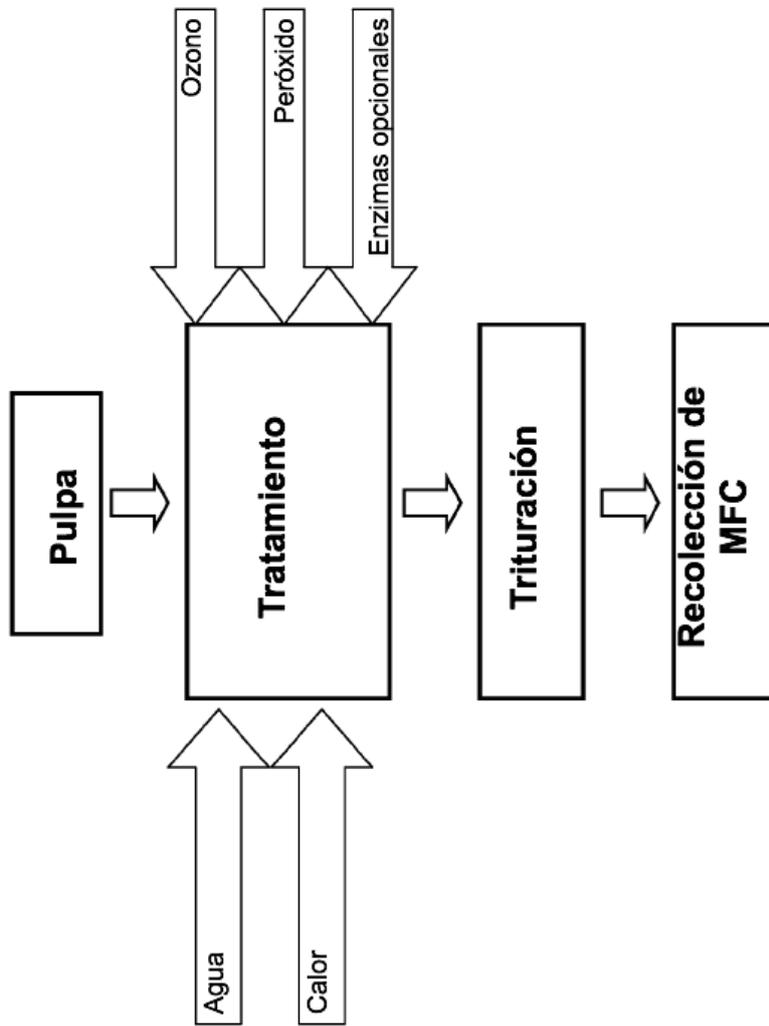


Fig. 2A

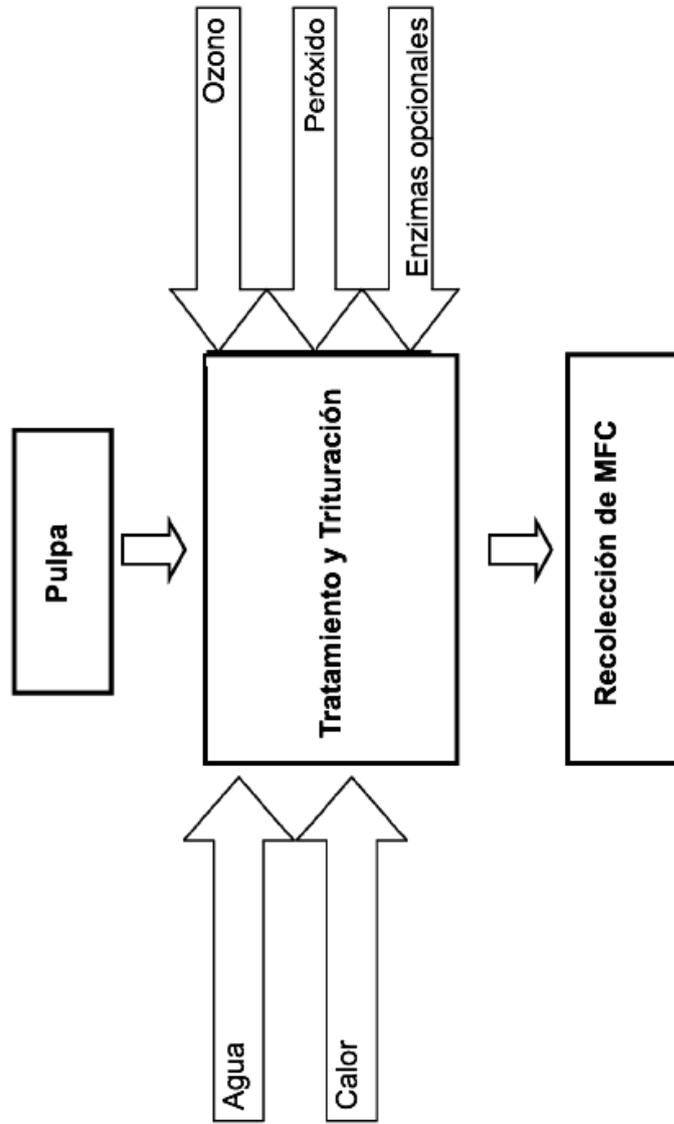


Fig. 2B

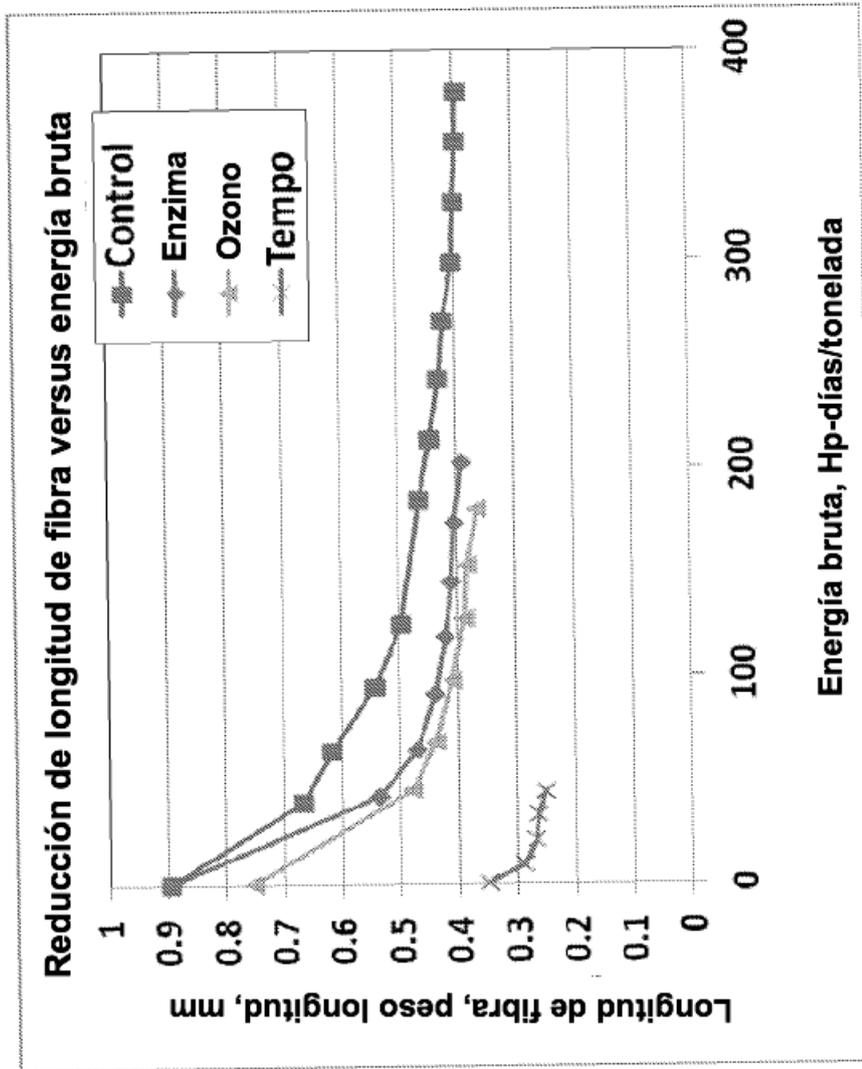


Fig. 3

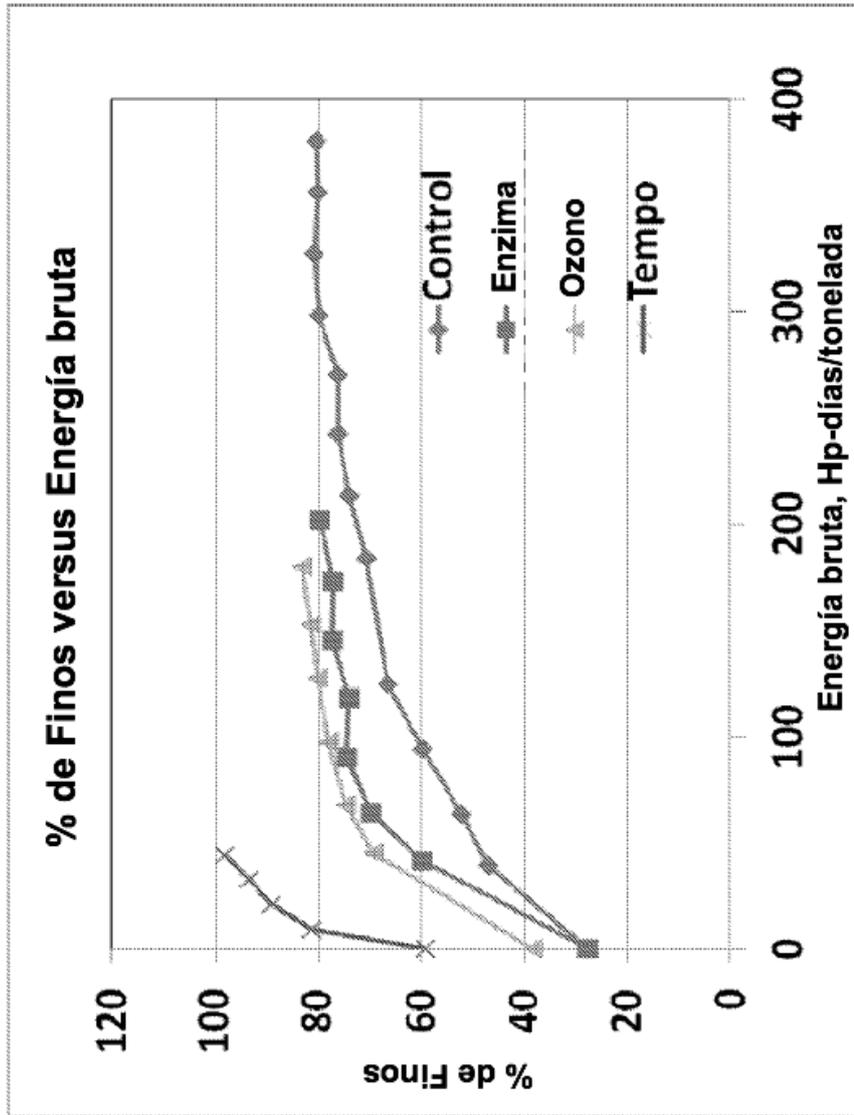
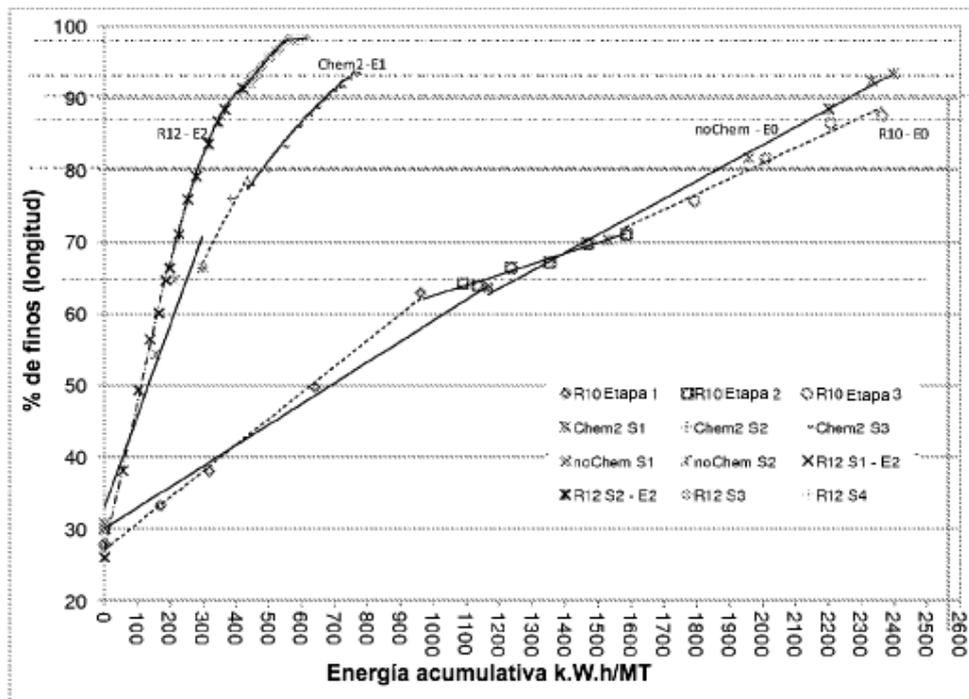
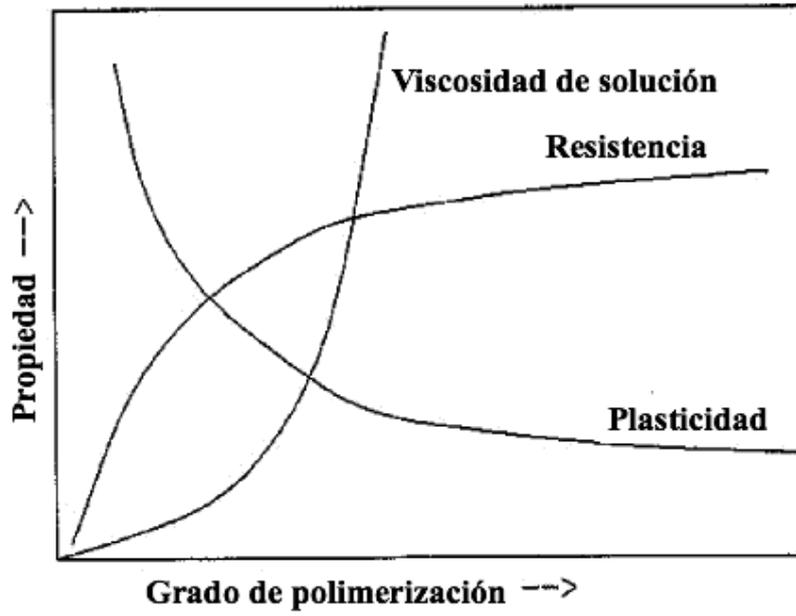


Fig. 4



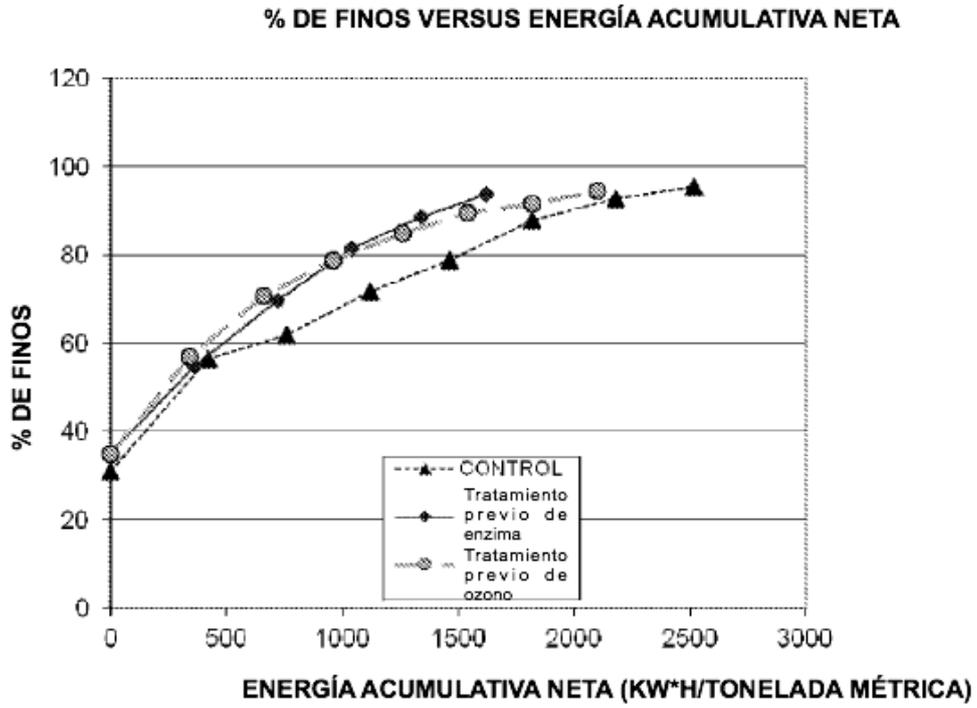


Fig. 6B

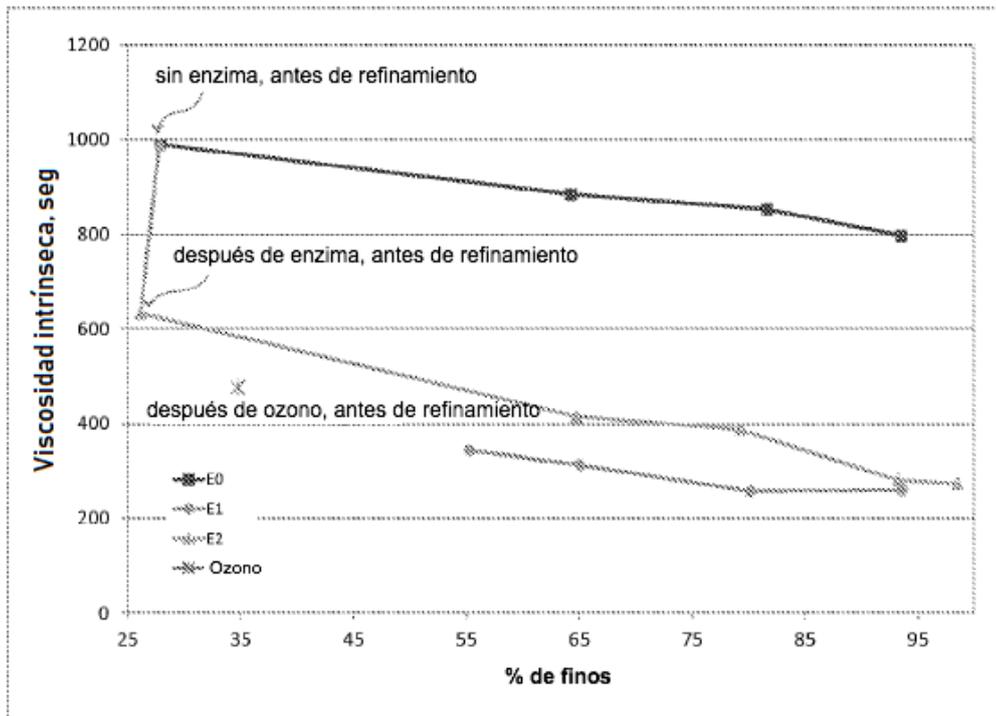


Fig. 6C