

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 106**

51 Int. Cl.:

A01N 59/16 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)
A01N 37/16 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
D21H 21/36 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)
A61Q 17/00 (2006.01)
C02F 103/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069228**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045638**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12772740 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2760287**

54 Título: **Prevención de la degradación de almidón en procesos fabricación de pulpa, papel o cartón**

30 Prioridad:

30.09.2011 US 201161541509 P

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

29.07.2020

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KOLARI, MARKO;
EKMAN, JAAKKO y
IKÄVALKO, SATU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 776 106 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

Prevención de la degradación de almidón en procesos fabricación de pulpa, papel o cartón

Campo de la descripción

5 Esta solicitud se refiere a un método para controlar la degradación del almidón en el agua de proceso que contiene almidón de la producción de pulpa, papel o cartón, que comprende: tratar el agua de proceso con iones de zinc y un biocida, en donde el biocida es un biocida oxidante o un biocida no oxidante.

Antecedentes

10 Es bien conocido en la industria de fabricación de pulpa, papel o cartón aplicar biocidas oxidantes o no oxidantes para controlar el crecimiento microbiano. Ejemplos de biocidas no oxidantes de uso común son glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), compuestos de amonio cuaternario, carbamatos, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Ejemplos típicos de biocidas oxidantes de uso común son cloro, sales de hipoclorito, ácido hipocloroso, isocianuratos clorados, bromo, sales de hipobromito, ácido hipobromoso, cloruro de bromo, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno o compuestos de peroxi.

15 Una aplicación específica de biocidas es el control de la degradación del almidón en las aguas de proceso de la industria del papel. El almidón es un aditivo ampliamente utilizado en la fabricación de papel. En realidad, la fabricación de papel es el mayor uso no alimenticio del almidón. Por ejemplo, en el extremo húmedo de una máquina de papel, se usa almidón para mejorar la resistencia del papel. En el extremo seco de una máquina de papel, el almidón se usa para recubrir el papel en un proceso llamado dimensionamiento de la superficie. Esto le da mayor resistencia al papel y mejores propiedades de impresión.

20 La amilasa es una enzima que cataliza la degradación del almidón. Es producida por muchos microorganismos, tanto hongos como bacterias, y también está presente, por ejemplo, en la saliva humana. Las enzimas amilasa se dividen en tres grupos: α -, β - y γ -amilasas. Todas hidrolizan enlaces α -1,4-glucosídicos que unen unidades de glucosa de la molécula de almidón. La β -amilasa puede romper solo el segundo enlace α -1,4-glucosídico, dando lugar a dos unidades de glucosa (maltosa). La α -amilasa puede atacar cualquier enlace en la molécula de almidón y, por lo tanto, a menudo actúa más rápido que la β -amilasa. La γ -amilasa escinde una unidad de glucosa al momento y es la más eficiente en ambientes ácidos.

25 Las aguas de proceso en la industria del papel pueden contener microorganismos que pueden producir enzimas amilasa que degradan el almidón y causan la pérdida de la funcionalidad del aditivo de almidón añadido. Esto conducirá a problemas de calidad del papel o, alternativamente, obligará a aumentar las dosis de almidón, creando así un coste adicional no deseado.

30 El documento US 3 149 049 A se refiere a un proceso de conversión de almidón mediante una etapa de conversión enzimática-desactivación térmica seguida por una etapa de conversión enzimática-desactivación química, para producir productos de almidón que tienen una viscosidad reducida. Se describe el uso de alfa amilasa como enzima y de peróxido de hidrógeno como desactivador químico. El documento US 2008/0269337 A1 describe un método para mejorar la actividad de las isotiazolinonas en sistemas acuosos industriales, tales como la fabricación de pulpa o papel, para controlar el crecimiento de microbios, en donde se añaden alquilsulfosuccinatos que tienen al menos 10 átomos de carbono en cada grupo alquilo. El documento US 3 630 845 A se dirige a un método enzimático para producir jarabes que contienen dextrosa de contenido predecible de dextrosa, en donde se usa dióxido de cloro para inactivar las enzimas formadoras de dextrosa.

35 Las prácticas actuales en el control de la degradación del almidón han sido inadecuadas en eficacia o han requerido dosificaciones de biocidas altas económicamente inviables. Especialmente cuando el agua de proceso con alta actividad de amilasa se usa para la fabricación de papel de fibra reciclada, o en la re-fabricación de papel de desechos secos de una máquina de papel o cartón, la degradación del almidón se produce fácilmente y los beneficios del almidón ya incluidos en el material fibroso del papel reciclado (que contiene mucho almidón del proceso de producción original) se pierden.

40 El documento WO 2012/025228 A1 describe un método para fabricar papel, en donde un material celulósico que contiene almidón se trata con biocidas, seguido de la adición de un polímero iónico y un polímero iónico auxiliar, teniendo ambos polímeros diferente peso molecular promedio y diferente ionicidad.

50 Descripción

Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se combinan iones Zn (por ejemplo, a través de un compuesto fuente de iones Zn) con uno o más biocidas, se puede obtener una mejor prevención o reducción de la degradación del almidón. Aunque no tiene la intención de estar limitado por la teoría, se cree que esto se debe a dos mecanismos diferentes, un mecanismo que inhibe la actividad de amilasa existente y el otro mecanismo que impide la producción

de nueva amilasa por microorganismos, dando un impacto sinérgico. La nueva combinación proporciona un resultado final sinérgico que efectivamente disminuye o previene la degradación del almidón.

5 Por consiguiente, la presente descripción se refiere a un método para controlar la degradación del almidón en el agua de proceso que contiene almidón de la producción de pulpa, papel o cartón, que comprende: tratar el agua de proceso con iones de zinc y un biocida, en donde el biocida es un biocida oxidante o biocida no oxidante

en donde el biocida no oxidante se selecciona de: glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) y una combinación de los mismos;

10 y en donde el biocida oxidante se selecciona de: sales de hipoclorito alcalino y alcalinotérreo, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, dióxido de cloro, ácido peracético, ácido perfórmico, sales de percarbonato, sales de persulfato, monohalodimetilhidantoínas, dihalodimetilhidantoínas, monocloraminas, monobromaminas, dihaloaminas, urea hecha reaccionar con hipoclorito, sales de amonio hechas reaccionar con hipoclorito, o una combinación de los mismos.

Preferiblemente, el biocida en la composición biocida de la presente descripción es un biocida oxidante.

15 Además, la presente descripción y la invención se refieren al uso de un sistema biocida que comprende iones de zinc y el biocida como se definió anteriormente, para el tratamiento de aguas de proceso que contienen almidón de la producción de pulpa, papel o cartón. El biocida puede ser un biocida oxidante o no oxidante. El sistema biocida se usa en una cantidad efectiva para disminuir o prevenir la degradación del almidón.

Las realizaciones preferidas de la invención se describen en la descripción a continuación, los ejemplos, las reivindicaciones y las figuras.

20 Dibujos

La figura 1 muestra la protección del almidón de la degradación usando zinc y monocloramina (MCA), en donde se usaron dos tiempos de contacto, 4 h y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de iones Zn^{2+} por litro y las concentraciones de MCA se administran en mg de cloro activo por litro.

25 La figura 2 muestra la protección del almidón de la degradación utilizando zinc y dióxido de cloro (ClO_2), en donde se usaron dos tiempos de contacto, 4 h y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de iones de Zn^{2+} por litro y las concentraciones de ClO_2 se dan como mg de dióxido de cloro por litro.

La figura 3 muestra la protección del almidón de la degradación usando zinc y ácido perfórmico (PFA), en donde se usaron dos tiempos de contacto, 4 h y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de iones Zn^{2+} por litro y las concentraciones de PFA se administran en mg de PFA (principio activo) por litro.

30 La figura 4 muestra la protección del almidón de la degradación usando zinc y glutaraldehído, en donde se usaron dos tiempos de contacto, 4 h y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de iones Zn^{2+} por litro y las concentraciones de glutaraldehído se dan en mg de glutaraldehído (sustancia activa) por litro.

35 Se sabe que los iones Zn pueden inhibir la enzima amilasa (véase, por ejemplo: Irshad et. al. 1981: Effect of Zn^{2+} on plant α -amylases in vitro. Phytochemistry. 20:2123-2126). Según la presente descripción, los iones Zn se pueden usar en combinación con un biocida, lo que produce un efecto sinérgico inesperado en la prevención o disminución de la degradación del almidón (por ejemplo, aproximadamente una disminución del 90% o más, aproximadamente una disminución del 80% o más, aproximadamente una disminución del 70% o más, aproximadamente una disminución del 60% o más, aproximadamente una disminución del 50% o más, aproximadamente una disminución del 40% o más, aproximadamente una disminución del 30% o más, o aproximadamente una disminución del 20% o más, en relación con un sistema que no incluye Zn y biocida). Por ejemplo, la degradación puede incluir descomponer el almidón en componentes más pequeños, por ejemplo, reducir la cantidad de almidón presente en aproximadamente 10% o más, aproximadamente 20% o más, aproximadamente 30% o más, aproximadamente 40% o más, aproximadamente 50% o más, aproximadamente 60% o más, aproximadamente 70% o más, aproximadamente 80% o más, o aproximadamente 90% o más, en relación con no incluir el Zn y el biocida.

45 En una realización ilustrativa, la fuente de los iones Zn puede ser un compuesto de zinc inorgánico u orgánico, en particular una sal de zinc inorgánica u orgánica. Preferiblemente, la fuente de iones de zinc se selecciona de $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, ZnF_2 , ZnI_2 , ZnO , $Zn(OH)_2$, ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, Zn_3N_2 , Zn_3P_2 , Zn_3As_2 , Zn_3Sb_2 , ZnO_2 , ZnH_2 , ZnC_2 , $ZnCO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(ClO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnMoO_4$, $ZnCrO_4$, $Zn(AsO_2)_2$, $Zn(AsO_4)_2$, $Zn(O_2CCH_3)_2$, o zinc metálico, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, se usa una sal de zinc inorgánica. Se prefieren las sales de zinc $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $ZnSO_4$ y $Zn(O_2CCH_3)_2$, lo más preferiblemente se usa $ZnCl_2$.

50 Los biocidas no oxidantes se seleccionan entre glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Lo más preferiblemente, se usa glutaraldehído.

ES 2 776 106 T3

El biocida oxidante se selecciona de: sales de hipoclorito alcalino y alcalinotérreo, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, dióxido de cloro, ácido peracético, ácido perfórmico, sales de percarbonato, sales de persulfato, monohalodimetilhidantoínas, dihalodimetilhidantoínas, monocloraminas, monobromaminas, dihaloaminas, urea hecha reaccionar con hipoclorito, sales de amonio hechas reaccionar con hipoclorito, o una combinación de los mismos.

- 5 Preferiblemente, el biocida es un biocida oxidante y se selecciona de: sales de hipoclorito alcalino y alcalinotérreo, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, dióxido de cloro, ácido peracético, ácido perfórmico, monohalodimetilhidantoínas, dihalodimetilhidantoínas, monocloraminas, monobromaminas, urea hecha reaccionar con hipoclorito, sales de amonio hechas reaccionar con hipoclorito, o una combinación de los mismos.

- 10 Preferiblemente, la monohalodimetilhidantoína es monoclorodimetilhidantoína, o la dihalodimetilhidantoína es clorobromodimetilhidantoína.

- 15 Las cantidades o cuantías se definen en la presente memoria en ppm o mg/l, en donde ppm (partes por millón) significa la misma unidad que mg/l, de modo que esas unidades se usan indistintamente. Las cantidades o cuantías definidas en la presente memoria para los biocidas se refieren al principio activo del biocida, excepto aquellos biocidas oxidantes basados en halógeno mencionados por separado, para los cuales las cuantías de biocidas se refieren a la concentración de cloro activo total. En este caso, la escala común para el poder oxidativo del biocida oxidante es su actividad en comparación con el gas de cloro (Cl₂). Cloro activo total significa la concentración de cloro elemental que es estequiométricamente equivalente a la concentración de halógeno activo en un sistema dado. Así, por ejemplo, 100 mg/l de un producto comercial de hipoclorito con una concentración nominal de hipoclorito de sodio del 15% (p/p), correspondiente a una concentración estequiométrica de aproximadamente 14,2 mg/l de cloro activo total (Cl₂), se añadió en el agua de proceso. La actividad de un producto de este tipo siempre disminuye en el tiempo, y cuando se mide, la cantidad añadida de producto de hipoclorito fue de 12 mg/l como cloro activo total (Cl₂), lo que significa que esta adición de hipoclorito tenía el mismo poder oxidativo que la adición de 12 mg/l de cloro elemental.

Las cantidades que se utilizarán para los iones de zinc y el biocida dependen de las aguas de proceso que contienen almidón a tratar y del tipo de biocida utilizado.

- 25 En una realización ilustrativa, la fuente de Zn puede usarse en una cantidad para proporcionar aproximadamente 1 a 1000 ppm, en particular aproximadamente 10 a 500 ppm, más preferiblemente aproximadamente 20 a 200 ppm, más preferiblemente aproximadamente 50 a 150 ppm de iones Zn²⁺ en el agua de proceso que contiene almidón.

- 30 En una realización preferida, la fuente de zinc se usa en una cantidad para proporcionar aproximadamente 0,1 a 1000 mg/l, en particular aproximadamente 0,5 a 1000 mg/l, más preferiblemente aproximadamente 2 a 800 mg/l, de iones de zinc en las aguas a tratar que contienen almidón. Otras cantidades preferidas son de aproximadamente 2 a 500 mg/l, en particular de aproximadamente 2 a 300 mg/l, preferiblemente de aproximadamente 3 a 100 mg/l, lo más preferiblemente de 5 a 50 mg/l, de iones de zinc.

- 35 En una realización ilustrativa, el biocida oxidante se usa preferiblemente en una cantidad para proporcionar una concentración de aproximadamente 0,1 a 100 ppm, en particular de aproximadamente 0,1 a 50 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 15 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10 ppm, basado en el contenido del compuesto activo del biocida oxidante en el agua de proceso que contiene almidón. En una realización donde el biocida oxidante contiene cloro (por contenido de compuesto activo se entiende un compuesto de cloro activo total) de aproximadamente 0,1 a 100 ppm, en particular de aproximadamente 0,1 a 50 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 15 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10 ppm en el agua de proceso que contiene almidón.

- 45 En una realización preferida, el biocida oxidante se usa en una cantidad para proporcionar una concentración de aproximadamente 0,1 a 1000 mg/l, en particular de aproximadamente 0,5 a 500 mg/l, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 100 mg/l, incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,7 a 50 mg/l, lo más preferiblemente aproximadamente 1 a 20 mg/l, del principio activo del biocida oxidante, en las aguas que contienen almidón a tratar.

En una realización ilustrativa, el biocida no oxidante se usa preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 1 a 500 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 100 ppm en el agua de proceso que contiene almidón.

- 50 En una realización preferida, el biocida no oxidante se usa en una cantidad para proporcionar una concentración de aproximadamente 0,1 a 1000 mg/l, en particular de aproximadamente 0,5 a 500 mg/l, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 200 mg/l, más preferiblemente aproximadamente 1 a 100 mg/l, lo más preferiblemente aproximadamente 2 a 50 mg/l, del principio activo del biocida no oxidante, en las aguas que contienen almidón a tratar.

En la presente descripción, ppm significa peso del compuesto activo por volumen del agua de proceso. El agua de proceso incluye la materia sólida.

- 55 En una realización ilustrativa, los iones de Zn y el biocida oxidante pueden usarse en una relación de aproximadamente 1:1 a 100:1. En una realización preferida del sistema biocida, los iones de zinc y el biocida oxidante están presentes

en una relación de aproximadamente 1:10 a 100:1, preferiblemente de aproximadamente 1:5 a 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:2 a 5:1, basado en el peso de los componentes.

5 En una realización ilustrativa, los iones de zinc y el biocida no oxidante pueden usarse en una relación de aproximadamente 1:10 a 10:1. En una realización preferida del sistema biocida, los iones de zinc y el biocida oxidante están presentes en una relación de aproximadamente 1:20 a 20:1, preferiblemente de aproximadamente 1:10 a 10:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:5 a 5:1, basado en el peso de los componentes.

10 Los iones de zinc y el biocida se pueden añadir de forma continua, intermitente o alternativa a las aguas que contienen almidón a tratar. Los iones de zinc y el biocida se pueden añadir simultánea o secuencialmente a las aguas a tratar. En caso de adición secuencial, el biocida puede añadirse antes de la adición de los iones de zinc, o los iones de zinc pueden añadirse antes de la adición del biocida. Según los requisitos, también es posible añadir un componente de forma continua y el otro componente de manera intermitente.

15 En una realización ilustrativa, los componentes del sistema biocida pueden añadirse simultánea o secuencialmente al agua de proceso. Si se añade secuencialmente, el tiempo entre las adiciones individuales preferiblemente no debe exceder, aproximadamente 180 minutos, preferiblemente aproximadamente 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 30 minutos, más preferiblemente aproximadamente 20 minutos, más preferiblemente aproximadamente 10 minutos, o más preferiblemente aproximadamente 5 minutos. En una realización, el Zn se añade primero, y en otra realización, el Zn se añade en segundo lugar. En una realización, los componentes pueden mezclarse entre sí y añadirse todos a la vez o en porciones. En una realización, los componentes se añaden por separado de una vez o en porciones. En una realización, se añade una porción del Zn y después se añade una porción del biocida y esto se puede alternar en el mismo o diferentes marcos de tiempo hasta que se añada el Zn y el biocida. En una realización, se añade una porción del biocida y después se añade una porción del Zn y esto se puede alternar en el mismo o diferentes marcos de tiempo hasta que se añada todo el Zn y el biocida.

25 Las combinaciones definidas en las reivindicaciones pueden usarse para procesar aguas de la industria productora de pulpa, papel y cartón, que contienen aguas de almidón. En general, el sistema biocida se puede añadir a una posición que contenga almidón e incluya componentes que puedan degradar el almidón. El sistema biocida se puede añadir al sistema de desechos, pulpa, tanques de almacenamiento de pulpa, al agua que ingresa al separador de celulosa o dentro del separador de celulosa, tanques de almacenamiento de agua o tubería antes de los tanques de desecho o de almacenamiento de pulpa. En particular, el sistema biocida puede usarse en la producción de pulpa de fibra reciclada que contiene almidón y/o en sistemas de desecho. La reducción en el consumo de almidón le daría a los fabricantes de papel un ahorro significativo en el consumo de almidón, reduciría los problemas de funcionamiento y aumentaría la calidad del papel.

30 La invención también se refiere al uso de un sistema biocida que comprende iones de zinc y un biocida, para el tratamiento de aguas de proceso que contienen almidón de la producción de pulpa, papel o cartón. Los iones de zinc y el biocida son los mismos que los definidos anteriormente. El sistema biocida se puede añadir a un sistema de desecho, pulpa, tanques de almacenamiento de pulpa, al agua que ingresa al separador de celulosa o dentro del separador de celulosa, tanques de almacenamiento de agua o tubería antes de los tanques de almacenamiento de pulpa o de desecho.

35 La invención se refiere adicionalmente a un método para inhibir la actividad de amilasa existente, y/o prevenir o reducir la producción de nueva amilasa por microorganismos en un fluido que contiene almidón, en donde el método comprende tratar el fluido con iones de zinc y un biocida. Los iones de zinc y el biocida son los mismos que los definidos anteriormente. El fluido que contiene almidón puede ser el mismo que el agua de proceso definida anteriormente de la producción de pulpa, papel o cartón.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que muestran realizaciones preferidas, sin limitar el alcance de la protección.

45 Ejemplo 1

La prevención de la degradación del almidón se estudió utilizando un biocida oxidante (monocloramina, MCA) y zinc. La pasta papelera de la caja de entrada de la fábrica de cartón de embalaje, almacenada a +4 °C después de la recolección, se modificó con 0,8 g/l de almidón cocido y se incubó durante la noche a 45 °C con agitación a 150 rpm para inducir el crecimiento de bacterias degradantes del almidón. La pasta papelera se dividió en porciones de 30 ml y se añadieron cantidades apropiadas de zinc (Zn^{2+} de cloruro de zinc) y MCA junto con una nueva adición de almidón (400 mg/l). Después de 4 h y 24 h de incubación (+ 45 °C, 150 rpm), el almidón restante se cuantificó usando tinción de yodo (disolución de Lugol) a 590 nm. Se usó una curva estándar externa para convertir los valores de absorbancia en cantidades de almidón.

55 La tabla 1 a continuación y la figura 1 muestran que cuando no había bacterias presentes (control estéril) la concentración de almidón medible era de aproximadamente 250 mg/l después de 4 h y 200 mg/l después de 24 h. El resto del almidón probablemente se había retenido en las fibras. En el control no tratado, la mayor parte del almidón ya se había degradado en 4 h y casi todo en 24 h. 10 mg/l de zinc o MCA impidieron la mayor parte de la degradación

del almidón durante 4 h, pero no tuvieron ningún efecto en 24 h. Cuando el zinc y el MCA se aplicaron juntos, se obtuvo un resultado claramente mejor que con cualquiera de los productos químicos solos.

Tabla 1. Protección del almidón de la degradación utilizando zinc y monocloramina (MCA). Se utilizaron dos tiempos de contacto, 4 y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de $Zn^{2+} 1^{-1}$ y las concentraciones de MCA se dan como mg de cloro activo 1^{-1} .

5

Muestra	Concentración de almidón, mg/l	
	4 h	24 h
Control estéril	262	199
Control	44	7
Zn 10 mg/l	177	8
MCA 10 mg/l	158	5
MCA 20 mg/l	189	41
MCA + Zn (10 mg/l + 10 mg/l)	221	52
MCA + Zn (20 mg/l + 10 mg/l)	246	110

Ejemplo 2

La prevención de la degradación del almidón se estudió utilizando un biocida oxidante (dióxido de cloro, ClO_2) y zinc. La pasta papelera de la caja de entrada de la fábrica de cartón de embalaje, almacenada a +4 °C después de la recolección, se modificó con 0,8 g/l de almidón cocido y se incubó durante la noche a 45 °C con agitación a 150 rpm para inducir el crecimiento de bacterias degradantes del almidón. La pasta papelera se dividió en porciones de 30 ml y se añadieron cantidades apropiadas de zinc (Zn^{2+} de cloruro de zinc) y ClO_2 junto con una nueva adición de almidón (400 mg/l). Después de 4 h y 24 h de incubación (+ 45 °C, 150 rpm), el almidón restante se cuantificó usando tinción de yodo (disolución de Lugol) a 590 nm. Se usó una curva estándar externa para convertir los valores de absorbancia en cantidades de almidón.

10

La tabla 2 a continuación y la figura 2 muestran que cuando no había bacterias presentes (control estéril) la concentración de almidón medible era de aproximadamente 350 mg/l después de 4 h y 300 mg/l después de 24 h. El resto del almidón probablemente se había retenido en las fibras. En el control no tratado, la mayor parte del almidón ya se había consumido en 4 h y casi todo en 24 h. 10 mg/l de zinc o 5-20 mg/l de ClO_2 impidieron la mayor parte de la degradación del almidón durante 4 h, pero no tuvieron un efecto marcado en 24 h. Cuando se aplicaron zinc y ClO_2 juntos, se obtuvo un resultado claramente mejor que con cualquiera de los productos químicos solos.

15

Tabla 2. Protección del almidón de la degradación con zinc y dióxido de cloro. Se utilizaron dos tiempos de contacto, 4 y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de $Zn^{2+} 1^{-1}$ y las concentraciones de ClO_2 se dan como mg de dióxido de cloro 1^{-1} .

20

Muestra	Concentración de almidón, mg/l	
	4 h	24 h
Control estéril	361	314
Control	50	6
Zn 10 mg/l	219	28
ClO_2 5 mg/l	128	5
ClO_2 9 mg/l	153	12
ClO_2 14 mg/l	197	13
ClO_2 20 mg/l	227	19
ClO_2 + Zn (5 mg/l + 10 mg/l)	221	57
ClO_2 + Zn (9 mg/l + 10 mg/l)	218	59
ClO_2 + Zn (14 mg/l + 10 mg/l)	253	84
ClO_2 + Zn (20 mg/l + 10 mg/l)	264	97

Ejemplo 3

- 5 La prevención de la degradación del almidón se estudió utilizando un biocida oxidante (ácido per fórmico, PFA) y zinc. La pasta papelera de la caja de entrada de la fábrica de cartón de embalaje, almacenada a +4 °C después de la recolección, se modificó con 0,8 g/l de almidón cocido y se incubó durante la noche a 45 °C con agitación a 150 rpm para inducir el crecimiento de bacterias degradantes del almidón. La pasta papelera se dividió en porciones de 30 ml y se añadieron cantidades apropiadas de zinc (Zn^{2+} de cloruro de zinc) y PFA junto con una nueva adición de almidón (400 mg/l). Después de 4 h y 24 h de incubación (+ 45 °C, 150 rpm), el almidón restante se cuantificó usando tinción de yodo (disolución de Lugol) a 590 nm. Se usó una curva estándar externa para convertir los valores de absorbancia en cantidades de almidón.
- 10 La tabla 3 a continuación y la figura 3 muestran que cuando no había bacterias presentes (control estéril), la concentración de almidón medible era de aproximadamente 300 mg/l después de 4 h. El resto del almidón probablemente se había retenido en las fibras. En el control no tratado, la mayor parte del almidón ya se había consumido en 4 h y casi todo en 24 h. 10 mg/l de zinc o 20-120 mg/l de PFA impidieron la mayor parte de la degradación del almidón durante 4 h, pero no tuvieron un efecto marcado en 24 h. Cuando zinc y ClO_2 se aplicaron juntos, se
- 15 obtuvo un resultado claramente mejor que con cualquiera de los productos químicos solos.

Tabla 3. Protección del almidón de la degradación utilizando zinc y ácido per fórmico (PFA). Se utilizaron dos tiempos de contacto, 4 y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de Zn^{2+} l^{-1} y las concentraciones de PFA se dan como mg de PFA (principio activo) l^{-1} .

Muestra	Concentración de almidón, mg/l	
	4 h	24 h
Control estéril	289	0
Control	49	4
Zn 10 mg/l	181	38
PFA 3 mg/l	114	3
PFA 5 mg/l	157	3
PFA 11 mg/l	208	5
PFA 16 mg/l	215	11
PFA + Zn (3 mg/l + 10 mg/l)	182	37
PFA + Zn (5 mg/l + 10 mg/l)	227	41
PFA + Zn (11 mg/l + 10 mg/l)	244	40
PFA + Zn (16 mg/l + 10 mg/l)	229	175

Ejemplo 4

- 20 La prevención de la degradación del almidón se estudió utilizando un biocida no oxidante (glutaraldehído) y zinc. La pasta papelera de la caja de entrada de la fábrica de cartón de embalaje, almacenada a +4 °C después de la recolección, se modificó con 0,8 g/l de almidón cocido y se incubó durante la noche a 45 °C con agitación a 150 rpm para inducir el crecimiento de bacterias degradantes del almidón. La pasta papelera se dividió en porciones de 30 ml y se añadieron cantidades apropiadas de zinc (Zn^{2+} de cloruro de zinc) y glutaraldehído junto con una nueva adición
- 25 de almidón (400 mg/l). Después de 4 h y 24 h de incubación (+ 45 °C, 150 rpm), el almidón restante se cuantificó usando tinción de yodo (disolución de Lugol) a 590 nm. Se usó una curva estándar externa para convertir los valores de absorbancia en cantidades de almidón.
- 30 La tabla 4 a continuación y la figura 4 muestran que cuando no había bacterias presentes (control estéril), la concentración de almidón medible era de aproximadamente 300 mg/l después de 4 h y 200 mg/l después de 24 h. El resto del almidón probablemente se había retenido en las fibras. En el control no tratado, la mayor parte del almidón ya se había consumido en 4 h y casi todo en 24 h. 10 mg/l de zinc o 5-30 mg/l de glutaraldehído impidieron parte de la degradación del almidón durante 4 h, pero no tuvieron un efecto marcado en 24 h. Cuando el zinc y el glutaraldehído se aplicaron juntos, se obtuvo un resultado claramente mejor que con cualquiera de los productos químicos solos.

Tabla 4. Protección del almidón de la degradación utilizando zinc y glutaraldehído. Se utilizaron dos tiempos de contacto, 4 y 24 h. La concentración de zinc se administra como mg de Zn^{2+} l^{-1} y las concentraciones de glutaraldehído se dan como mg de sustancia activa glutaraldehído l^{-1} .

Muestra	Concentración de almidón, mg/l	
	4 h	24 h
Control estéril	301	212
Controlar	39	3
Zn 10 mg/l	193	21
GL 5 mg/l	85	3
GL 10 mg/l	103	5
GL 20 mg/l	96	4
GL 30 mg/l	93	6
GL + Zn (5 mg/l + 10 mg/l)	174	42
GL + Zn (10 mg/l + 10 mg/l)	227	65
GL + Zn (20 mg/l + 10 mg/l)	189	75
GL + Zn (30 mg/l + 10 mg/l)	185	89

- 5 Los ejemplos muestran que los sistemas biocidas según la invención proporcionan efectos superiores en términos de prevención de la degradación del almidón en aguas de proceso que contienen almidón.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar la degradación de almidón en el agua de proceso que contiene almidón de la producción de pulpa, papel o cartón, que comprende: tratar el agua de proceso con iones de zinc y un biocida, en donde el biocida es un biocida oxidante o un biocida no oxidante,
- 5 en donde el biocida no oxidante se selecciona de: glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) y una combinación de los mismos; y
- 10 en donde el biocida oxidante se selecciona de: sales de hipoclorito alcalino y alcalinotérreo, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, dióxido de cloro, ácido peracético, ácido perfórmico, sales de percarbonato, sales de persulfato, monohalodimetilhidantoínas, dihalodimetilhidantoínas, monocloraminas, monobromaminas, dihaloaminas, urea hecha reaccionar con hipoclorito, sales de amonio hechas reaccionar con hipoclorito, o una combinación de los mismos.
2. El método de la reivindicación 1, en donde los iones de zinc se derivan de una sal de zinc inorgánica u orgánica.
3. El método de la reivindicación 2, en donde los iones de zinc se derivan de una sal de zinc inorgánica.
- 15 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la fuente de iones de zinc se selecciona de: $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, ZnF_2 , ZnI_2 , ZnO , $Zn(OH)_2$, ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, Zn_3N_2 , Zn_3P_2 , Zn_3As_2 , Zn_3Sb_2 , ZnO_2 , ZnH_2 , ZnC_2 , $ZnCO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(ClO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnMoO_4$, $ZnCrO_4$, $Zn(AsO_2)_2$, $Zn(AsO_4)_2$, $Zn(O_2CCH_3)_2$, zinc metálico y una combinación de los mismos.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los iones de zinc y el biocida se añaden de forma continua, intermitente o alternativa al agua de proceso que contiene almidón.
- 20 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los iones de zinc y el biocida se añaden simultáneamente al agua de proceso que contiene almidón.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el biocida se añade antes de la adición de los iones de zinc.
- 25 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los iones de zinc se añaden antes de la adición del biocida.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el biocida es un biocida oxidante y se selecciona de: sales de hipoclorito alcalino y alcalinotérreo, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, dióxido de cloro, ácido peracético, ácido perfórmico, monohalodimetilhidantoínas, dihalodimetilhidantoínas, monocloraminas, monobromaminas, urea hecha reaccionar con hipoclorito, sales de amonio hechas reaccionar con hipoclorito, o una combinación de los mismos.
- 30 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la monohalodimetilhidantoína es monoclorodimetilhidantoína, o la dihalodimetilhidantoína es clorobromodimetilhidantoína.
- 35 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el biocida es un biocida no oxidante y se selecciona de: glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) y una combinación de los mismos.

Fig. 1

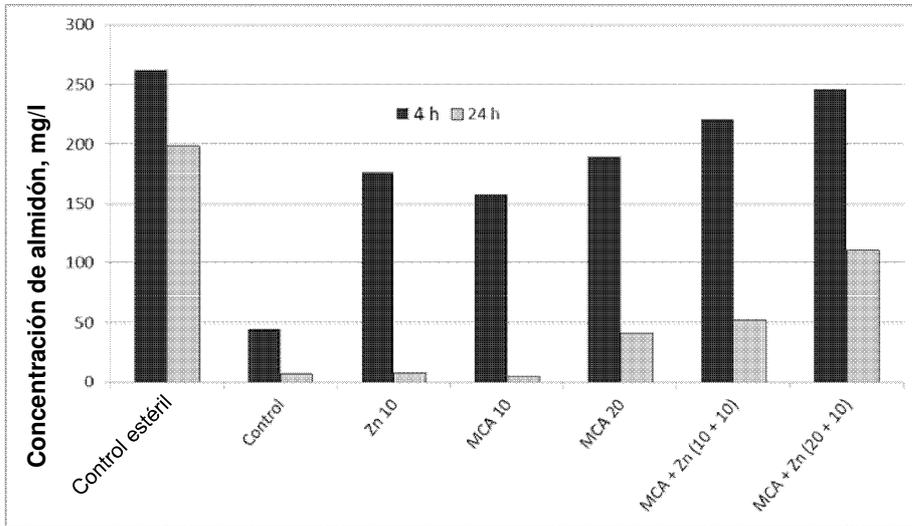


Fig. 2

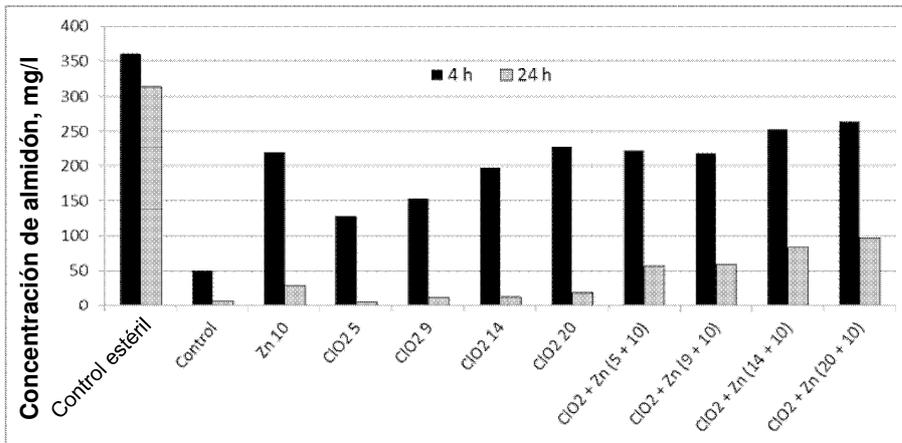


Fig. 3

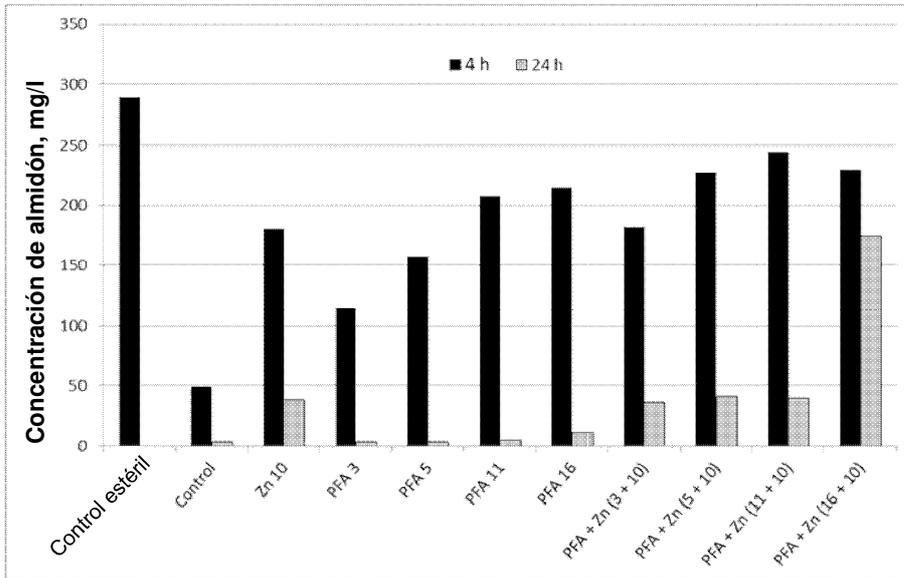


Fig. 4

